



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Szkielety metalo-organiczne do katalitycznej
konwersji CO₂**

Mgr inż. Paulina Stanisława Jagódka

Promotor pracy:

dr hab. inż. Agata Łamacz

Słowa kluczowe: szkielety metalo-organiczne, ditlenek węgla, konwersja CO₂, węglany cykliczne, metanol, kataliza heterogeniczna

WROCŁAW 2024



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Badania stanowiące podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane w ramach projektu nr 2019/35/D/ST5/03440 "Szkielety metaloorganiczne do katalitycznej konwersji CO₂" sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Podziękowania

Chciałabym serdecznie podziękować mojej promotorce **dr hab. inż. Agacie Łamacz** za możliwość realizowania badań w bardzo ciekawej dziedzinie. Dziękuję za towarzyszenie mi na drodze naukowego rozwoju już od studiów inżynierskich, przekazaną wiedzę i doświadczenie, a także możliwość realizacji własnych pomysłów. Nie wszystkie zakończyły się sukcesem, ale wszystkie bardzo dużo mnie nauczyły.

Dziękuję bardzo wszystkim **Współpracownikom i Kolegom** z nieistniejącej już Katedry Chemii i Technologii Paliw oraz Katedry Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych za przyjazną atmosferę pracy. Szczególne podziękowania kieruję do:

- **prof. dr. hab. inż. Janusza Trawczyńskiego** za życzliwe zainteresowanie prowadzonymi przeze mnie badaniami i motywowanie do dalszego rozwoju;
- **dr inż. Michaliny Stawowy-Kuc** za wprowadzenie mnie w meandry bycia doktorantem, za wiele cennych rad i przyjaźń;
- **mgr. inż. Macieja Różewicza** za wspólną pracę w laboratorium i fascynujące dyskusje, nie zawsze na tematy naukowe;
- **mgr. inż. Rafałowi Łysowskiemu** za wykonanie analiz termogravimetrycznych, a także za miłe pogawędki w laboratorium.

Podziękowania składałam również:

- **dr inż. Olivii Salomé G. P. Soares** za możliwość realizacji stażu badawczego na Uniwersytecie w Porto, miłe przyjęcie w Portugalii i życzliwą pomoc;
- **mgr. inż. Krzysztofowi Matusowi** za wykonanie obrazowania SEM i TEM;
- **dr hab. inż. Agacie Jakóbk-Kolon** za wykonanie analiz ICP-AES;
- **dr. inż. Mateuszowi Marcowi** za wykonanie analiz XPS;
- **dr. inż. Radosławowi Ciesielskiemu** za wykonanie testów uwodornienia CO₂;
- **dr. Ivanowi Komissarovowi** za dostarczenie tlenku grafenu.

Dziękuję moim **Najbliższym**, a w szczególności **Mamie** i **Adamowi** za motywowanie w dążeniu do celu.

„Nikt prawie nie wie, dokąd go zaprowadzi droga, póki nie stanie u celu.”

J.R.R. Tolkien, Dwie Wieże

Streszczenie

Rosnąca emisja CO₂ do atmosfery pozostaje jednym z kluczowych problemów do rozwiązania w XXI wieku. Wśród metod, które mogą przyczynić się do redukcji ilości emitowanego CO₂ wymienia się chemiczną konwersję tegoż gazu do cennych chemikaliów i paliw. Motywacją do podjęcia badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej jest potrzeba opracowania nowych wydajnych katalizatorów syntezy metanolu i cyklicznych węglanów z CO₂. Atrakcyjnymi kandydatami do pełnienia tej roli są szkielety metalo-organiczne (MOF), które charakteryzują się krystaliczną strukturą, unikalnymi właściwościami teksturalnymi oraz obecnością wyeksponowanych centrów aktywnych. Ponadto MOF mogą być wszechstronnie modyfikowane w celu poprawienia ich właściwości katalitycznych.

Celem badań było określenie wpływu modyfikowania wybranych szkieletów metalo-organicznych (HKUST-1, MIL-100(Fe) i PCN-222) na ich właściwości fizykochemiczne oraz aktywność w dwóch reakcjach konwersji CO₂, tj. (i) syntezie cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów oraz (ii) syntezie metanolu w wyniku uwodornienia CO₂. Modyfikacje obejmowały otrzymywanie kompozytów typu MOF/GO, syntezę struktur bimetalicznych oraz postsyntetyczne wprowadzanie do MOF fazy metalicznej i związków organicznych.

Rozprawę doktorską rozpoczyna obszerny wstęp literaturowy, w którym podjęto tematykę nadmiernej emisji CO₂, metod wychwytywania i wykorzystania tegoż gazu. Omówiono także potencjał aplikacyjny szkieletów metalo-organicznych w badanych w ramach pracy reakcjach konwersji CO₂. W kolejnych częściach przedstawiono cel i zakres pracy oraz opis wykonanych eksperymentów. Wyniki własne zamieszczone w rozdziale 4 podzielono na cztery części dotyczące:

1. Badania aktywności kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO w reakcji syntezy cyklicznych węglanów (kompozyty HKUST-1/rGO otrzymano nową metodą syntezy wykorzystującą zredukowany tlenek grafenu modyfikowany miedzią).
2. Badania aktywności kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem w reakcji syntezy węglanu styrenu.
3. Badania aktywności bimetalicznych szkieletów metalo-organicznych MIL-100(Fe/Zn) w syntezie cyklicznych węglanów (w tym bez zewnętrznego kokatalizatora).
4. Badania aktywności PCN-222 modyfikowanych cerem lub/i miedzią w syntezie metanolu.

Pracę zakończono rozdziałem poświęconym najważniejszym wnioskom płynącym z przedstawionych badań.

Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki badań pogłębiają wiedzę na temat właściwości fizykochemicznych modyfikowanych szkieletów metalo-organiczych, a także otwierają nowe perspektywy w poszukiwaniu katalizatorów konwersji CO₂.

Summary

Growing CO₂ emissions into the atmosphere is one of the key problems to solve in the 21st century. Methods that can help reduce CO₂ emissions include its chemical conversion into valuable chemicals and fuels. The motivation for the research described in this doctoral dissertation is the need to develop new efficient catalysts for methanol and cyclic carbonates synthesis. Metal-organic frameworks (MOFs) are inviting candidates for this role due to their properties, i.e. crystalline structure, unique textural properties, and the availability of exposed active sites. Moreover, MOFs can be extensively modified to improve their catalytic properties.

The research aimed to determine the impact of modifications on HKUST-1, MIL-100(Fe), and PCN-222 physicochemical properties and activity in two CO₂ conversion reactions, i.e. (i) synthesis of cyclic carbonates in the cycloaddition reaction CO₂ to epoxides and (ii) methanol synthesis via hydrogenation of CO₂. Modifications included MOF/GO composites and bimetallic structures synthesis as well as the post-synthetic modification of MOFs via a metal phase and organic compound introduction.

The doctoral thesis begins with an extensive literature introduction, which addresses the issue of excessive CO₂ emissions and carbon capture and utilization methods. The application potential of metal-organic frameworks in the CO₂ conversion to cyclic carbonates and methanol was also discussed. The following chapters present the aim and scope of the research as well as a description of the performed experiments. The results of my studies presented in Chapter 4 are divided into four parts regarding:

1. Research on the performance of HKUST-1/GO and HKUST-1/rGO composites in cyclic carbonates synthesis (HKUST-1/rGO composites were obtained via a new method involving copper-modified reduced graphene oxide).
2. Research on the performance of cerium-modified HKUST-1/rGO composites in a styrene carbonate synthesis.
3. Research on the activity of bimetallic metal-organic frameworks MIL-100(Fe/Zn) in cyclic carbonates synthesis (including synthesis without an external cocatalyst).
4. Research on the performance of PCN-222 modified with cerium and/or copper in methanol synthesis.

The dissertation concludes with a summary and the most important inferences arising from the presented research.

The results showed in this doctoral dissertation deepen the knowledge about the physicochemical properties of modified metal-organic frameworks and open new perspectives in the development of CO₂ conversion catalysts.

Spis treści

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	11
ROZDZIAŁ 1. WPROWADZENIE.....	15
1. Emisja CO₂ i globalne ocieplenie	15
2. Wychwytywanie i wykorzystanie CO₂.....	16
2.1. Wychwytywanie CO ₂	18
2.2. Wykorzystanie CO ₂	20
2.2.1. Chemiczne metody konwersji CO ₂	22
3. Szkielety metalo-organiczne	29
3.1. Otrzymywanie szkieletów metalo-organicznych	31
3.2. Właściwości szkieletów metalo-organicznych.....	34
3.3. Metody modyfikacji szkieletów metalo-organicznych	34
3.3.1. Modyfikacja MOF w trakcie syntezy	35
3.3.2. Postsyntetyczna modyfikacja MOF.....	40
3.4. Zastosowanie szkieletów metalo-organicznych w katalizie	46
3.5. Przegląd struktur MOF badanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej	50
3.5.1. HKUST-1	50
3.5.2. MIL-100(Fe).....	51
3.5.3. PCN-222	53
4. Synteza cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów.....	55
4.1. MOF jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO ₂ do epoksydów	57
4.2. Cykloaddycja CO ₂ do epoksydów na wybranych szkieletach metalo-organicznych.....	60
5. Synteza metanolu w reakcji uwodornienia CO₂.....	62
5.1. Szkielety metalo-organiczne w reakcji uwodornienia CO ₂ do metanolu	67
ROZDZIAŁ 2. CEL PRACY	71
ROZDZIAŁ 3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	73
1. Preparatyka katalizatorów opartych na MOF	73
1.1. Wykorzystane odczynniki.....	73
1.2. Procedury syntezy katalizatorów zawierających HKUST-1	74
1.2.1. Synteza HKUST-1	74
1.2.2. Synteza tlenku grafenu (GO).....	74
1.2.3. Dekorowanie GO miedzią (Cu/rGO).....	74
1.2.4. Dekorowanie GO miedzią i cerem ((Cu,Ce)/rGO).....	75
1.2.5. Synteza kompozytu HKUST-1/GO (H1/G)	75
1.2.6. Synteza kompozytów HKUST-1/rGO (H1/G(Cu)).....	75
1.2.7. Modyfikacja kompozytów HKUST-1/rGO cerem (Ce@H1/G(Cu) i H1/G(Cu,Ce))	76
1.3. Procedury syntezy katalizatorów na bazie MIL-100(Fe)	78
1.3.1. Synteza MIL-100(Fe) metodą hydrotermalną	78

1.3.2	Synteza MIL-100(Fe_Zn) metodą hydrotermalną.....	79
1.3.3	Synteza 1,3,5-benzenotrikarboksylanu sodu (Na ₃ BTC).....	79
1.3.4	Synteza MIL-100(Fe) w roztworze z mieszaniem	79
1.3.5	Synteza MIL-100(Fe_xZn) w roztworze z mieszaniem	80
1.4.	Procedury syntezy katalizatorów na bazie PCN-222(Zr).....	81
1.4.1	Synteza PCN-222(Zr).....	81
1.4.2	Wprowadzanie miedzi i/lub ceru do PCN-222(Zr) ((Cu,Ce)@PCN-222(Zr)).....	81
1.4.3	Synteza PCN-222(Zr/Ce)	82
1.4.4	Modyfikacja PCN-222(Zr/Ce) miedzią.....	82
2.	Metody i techniki badawcze wykorzystywane do określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów	83
2.1	Proszkowa dyfraktometria rentgenowska (XRD).....	83
2.2	Mikroskopia elektronowa.....	84
2.3	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR).....	84
2.4	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	85
2.5	Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES).....	85
2.6	Analiza termogravimetryczna	86
2.7	Temperaturowo programowana redukcja (H ₂ -TPR)	86
2.8	Temperaturowo programowana desorpcja (TPD).....	87
2.9	Niskotemperaturowa sorpcja azotu.....	88
3.	Testy aktywności katalitycznej	89
3.1	Cykloaddycja CO ₂ do epoksydów.....	89
3.2	Uwodornienie CO ₂ do metanolu.....	90
ROZDZIAŁ 4. DYSKUSJA WYNIKÓW.....		92
1.	Kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu do syntezy cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów	92
1.1.	Wprowadzenie	92
1.2.	Charakterystyka fizykochemiczna	92
1.3.	Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji cykloaddycji CO ₂ do epoksydów	105
1.4.	Podsumowanie i wnioski.....	115
2.	Kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu zawierające miedź i cer do syntezy węglanu styrenu w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu	117
2.1.	Wprowadzenie	117
2.2.	Charakterystyka fizykochemiczna kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO	119
2.3.	Aktywność otrzymanych kompozytów Ce-HKUST-1/rGO w reakcji cykloaddycji CO ₂ do tlenku styrenu	133
2.4.	Podsumowanie i wnioski.....	141
3.	Modyfikowane MIL-100(Fe) do syntezy cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów	142

3.1.	Wprowadzenie	142
3.2.	Charakterystyka fizykochemiczna	143
3.3.	Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji cykloaddycji CO ₂ do tlenku propylenu i tlenku styrenu.....	157
3.4.	Podsumowanie i wnioski.....	164
4.	Szkielety metalo-organiczne o topologii PCN-222 jako katalizatory reakcji uwodornienia CO ₂ do metanolu.....	166
4.1.	Wprowadzenie	166
4.2.	Charakterystyka fizykochemiczna	166
4.3.	Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji syntezy metanolu	180
4.4.	Podsumowanie i wnioski.....	185
ROZDZIAŁ 5. WNIOSKI I PERSPEKTYWY		187
SPIS RYSUNKÓW		191
SPIS TABEL		197
ZAŁĄCZNIKI		200
WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY.....		214
WYKAZ PUBLIKACJI I WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH		237

Wykaz stosowanych skrótów

1,2-BO	1,2-epoksybutan
1,2-DO	1,2-epoksydekan
2-AMP	2-aminopirydyna
Ac	octan
acac	acetyloaceton
AS	kwasowe miejsca aktywne
AS _m	kwasowe miejsca aktywne średniej mocy
AS _s	mocne kwasowe miejsca aktywne
AS _w	słabe kwasowe miejsca aktywne
ATR	metoda osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia
AZDC	azobenzeno-4,4'-dikarboksylan
BAS	metoda syntezy materiałów hybrydowych polegająca na enkapsulowaniu cząsteczek gości w porach MOF
BE	energia wiązania
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
bpy	2,2'-bipirydyna
BRM	bi-reforming metanu
BS	zasadowe miejsca aktywne
BS _m	zasadowe miejsca aktywne średniej mocy
BS _s	mocne zasadowe miejsca aktywne
CBAB	4-karboksybenzylideno-4-aminobenzat
CCS	technologie wychwytywania i składowania CO ₂
CCUS	technologie wychwytu, transportu, utylizacji i składowania CO ₂
CO ₂ -TPD	temperaturowo programowana desorpcja CO ₂
COF	organiczne sieci kowalencyjne
CP	polimery koordynacyjne
CSD	strukturalna baza danych Cambridge
CTBA	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
CuNPs	nanocząstki miedzi
CVD	chemiczne osadzanie par
d	średni rozmiar porów
D	średnie rozmiary krystalitów
DFT	teoria funkcjonału gęstości
DMA ⁺	kation dimetyloamoniowy
DMC	węglan dimetylu
DME	eter dimetylowy
DMF	N,N-dimetyloformamid
DMFC	ogniwa paliwowe zasilane metanolem
DRM	suchy reforming metanu

DSM	impregnacja metodą podwójnego rozpuszczalnika
DTG	termograwimetryczne krzywe różniczkowe
DUT	materiał Dresden University of Technology
E-R	Eley-Rideal
EC	węglan etylenu
ECH	epichlorohydryna
EDS	spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
ELI	impregnacja mokra
EMIMBr	bromek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
EtOH	etanol
EU-ETS	unijny system handlu uprawnieniami do emisji CO ₂
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
FTS	synteza Fischera-Tropscha
GHG	gazy cieplarniane
GHSV	objętościowe natężenie przepływu gazu
GO	tlenek grafenu
H ₂ -TPD	temperaturowo programowana desorpcja H ₂
H ₂ -TPR	temperaturowo programowana redukcja
H ₂ BDC	kwask tereftalowy
H ₃ BTC	kwask 1,3,5-benzenotrikarboksyłowy
H ₄ TCPP	tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryne
HFC	fluoropochodne węglowodorów
HKUST-1	materiał Hong Kong University of Science and Technology - 1
HRTEM	wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa
ICP-AES	atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej
IMBr	bromek 1-metylo-3-(2-karboksyetylo)imidazoliowy
IRMOF	izoretikularne szkielety metalo-organiczne
IWI	impregnacja pierwszej wilgotności
JCDPS	Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LAG	reakcja indukowana ucieraniem z wykorzystaniem niewielkiej ilości rozpuszczalnika
MeOH	metanol
MIL	materiał Materials Institute Lavoisier
MOF	szkielet metalo-organiczny
MOF/GO	kompozyt składający się ze szkieletu metalo-organicznego i tlenku grafenu
MOGD	proces otrzymywania benzyny i destylatów z olefin
MS	spektrometria mas
MTBE	eter tert-butyloowo-metyłowy
MTG	proces produkcji wysokooktanowej benzyny z metanolu
MTH	proces przetwarzania metanolu do węglowodorów
MTO	proces produkcji olefin z metanolu
MTP	proces produkcji propylenu z metanolu
MTTB MOL	kompozyty ze sfunkcjonalizowanymi dwuwymiarowymi warstwami metalo-organicznymi

MTV-MOF	szkielety metalo-organiczne zawierające ligandy z różnymi grupami organicznymi
NH ₃ -TPD	temperaturowo programowana desorpcja NH ₃
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
NPs	nanocząstki metali
OCs	cykliczne węglany
ORM	oxy-CO ₂ reforming metanu
PC	węglan propylenu
PCN	porowate sieci koordynacyjne
PO	tlenek propylenu
POE	liczba połączeń między drugorzędowymi jednostkami budulcowymi za pomocą linkerów
PPNBr	bromek bis(trifenylfosfino)iminiowy
PSM	modyfikacje postsyntetyczne
PSME	postsyntetyczna wymiana metali
PSMO	postsyntetyczna metateza i utlenianie
rGO	zredukowany tlenek grafenu
RT	temperatura pokojowa
RWGS	odwrócona konwersja gazu wodnego
SAED	dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru
SBET	powierzchnia właściwa wyznaczona prz użyciu modelu adsorpcji wielowarstwowej BET
SBU	drugorzędowe jednostki budulcowe
SC	węglan styrenu
sc-CO ₂	CO ₂ w stanie nadkrytycznym
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
SIB	metoda syntezy materiałów hybrydowych polegająca na wprowadzeniu cząsteczek gości do porów MOF
SLI	podstawienie organicznych łączników we wcześniej wyznaczonym miejscu w strukturze MOF
SMSI	silne interakcje metal-nośnik
SO	tlenek styrenu
STP	warunki standardowe (10 ⁵ Pa; 273,15 K)
STY	liczba cząsteczek produktu powstałego na masę katalizatora w jednostce czasu
TAME	eteru tert-amyloowo-metylowy
TBAB	bromek tetrabutylamoniowy
TBAI	jodek tetrabutylamoniowy
TCD	detektor ciepłno-przewodnościowy
TCPE	tetrakis(4-karboksyfenylo)etylen
TEA	trietyloamina
TEAB	bromek tetraetyloamoniowy
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
TFA	kwask trifluorooctowy
TG	krzywa termogravimetryczna
TGA	analiza termogravimetryczna
TIGAS	synteza benzyny Topsøe
TMAB	bromek tetrametyloamoniowy

TOF	liczba cząsteczek produktu utworzonych w jednym miejscu aktywnym w jednostce czasu
TPD	temperaturowo programowana desorpcja
TTB	4,4',4''-s-triazyno-2,4,6-triilo-tribenzoesan
UiO	materiał Uniwersitet i Oslo
UMCM	materiał University of Michigan Crystalline Material
V_{mic}	objętość mikroporów
V_{total}	całkowita objętość porów
WGS	konwersja z parą wodną
WHSV	masowe godzinowe natężenie przepływu
XPS	rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
XRD	dyfraktometria rentgenowska
ZIF	zeolitowa sieć imidazolowa

Nomenklatura szkieletów metalo-organicznych omawianych w części literaturowej odpowiada nazwom struktur w przytaczanych źródłach. Ze względu na to, że nazewnictwo MOF dotychczas nie zostało ujednolicone, należy mieć na uwadze, iż nazwy struktur zapisywanych jako np.:

- *MIL-100(Fe) i Fe-MIL-100,*
- *MIL-101(Cr) i Cr-MIL-101,*
- *UiO-66(Zr) i Zr-UiO-66*

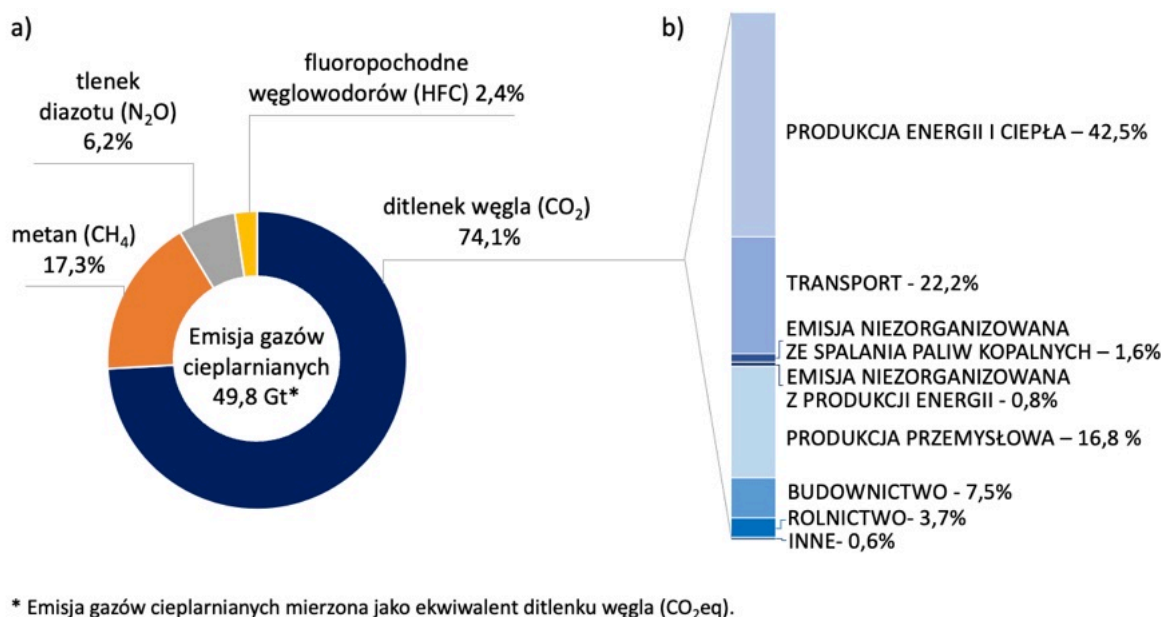
zwykle są tożsame. Wymieniony symbol pierwiastka odnosi się do metali występujących w metalicznych węzłach MOF.

Rozdział 1. Wprowadzenie

1. Emisja CO₂ i globalne ocieplenie

Efekt cieplarniany (ang. *greenhouse effect*) jest naturalnym zjawiskiem podwyższania temperatury na Ziemi za sprawą obecności gazów cieplarnianych (ang. *greenhouse gases* (GHG)) w jej atmosferze, które pochłaniają długofalowe promieniowanie podczerwone emitowane przez planetę, a następnie wypromieniowują pochłoniętą energię w postaci promieniowania zwrotnego [1]. Wśród najbardziej powszechnych GHG wymienia się parę wodną, ditlenek węgla, metan, tlenek diazotu, fluoropochodne węglowodorów (HFC) oraz ozon [2]. Efekt cieplarniany jest zjawiskiem pozytywnym, bowiem szacuje się, że bez występowania GHG w atmosferze średnia temperatura na Ziemi wynosiłaby ok. -19°C, co uniemożliwiłoby rozwój organizmów żywych [3]. Jednakże uważa się, że zbyt duże stężenie gazów cieplarnianych spowodowane zwiększoną emisją tych pochodzenia antropogenicznego prowadzi do wzrostu średniej temperatury powierzchni Ziemi nazywanym globalnym ociepleniem (ang. *global warming*) [2]. Jeśli tendencja wzrostowa emisji gazów cieplarnianych zostanie utrzymana, prawdopodobnie ludzkość będzie musiała stawić czoła skutkom globalnego ocieplenia, wśród których wymienia się m.in. wzrost średniej temperatury powietrza, topnienie lodowców oraz wzrost poziomu mórz i oceanów, zwiększenie częstotliwości występowania ekstremalnych warunków pogodowych oraz wynikających z nich konsekwencji jak susze, pożary lasów czy powodzie, a także dyskomfort cieplny ludzi, zwierząt i roślin [4–6].

Chociaż najpowszechniej występującym w atmosferze gazem cieplarnianym jest para wodna, uważa się, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za występowanie globalnego ocieplenia jest akumulacja tlenku węgla(IV) ze względu na jego przeważający udział w emisji GHG (CO₂ stanowił aż 74,1% wszystkich wyemitowanych gazów cieplarnianych w 2019 roku (Rys. 1)) [7,8]. Obserwowany wzrost emisji ditlenku węgla do atmosfery związany jest z działalnością człowieka (m.in. spalaniem paliw kopalnych wykorzystywanych w produkcji energii, różnego rodzaju dóbr czy w transporcie, a także postępującym wylesianiem) i w obliczu rosnącej populacji świata i industrializacji wydaje się być nieunikniony [2].



Rys. 1. Światowa emisja gazów cieplarnianych (a) i emisja CO₂ z podziałem na sektory (b) w 2019. Opracowanie własne na podstawie [9–11].

Takie przypuszczenia znajdują swoje potwierdzenie w prowadzonych statystykach – pomimo podejmowania wielu działań na rzecz ograniczania wytwarzania i emisji CO₂, ta wzrosła z 15 Gt w 1970 roku do 37,5 Gt w 2022 roku [12,13]. Dlatego też opracowanie skutecznych metod prowadzących do ograniczenia emisji GHG, a w konsekwencji zatrzymania postępu globalnego ocieplenia, pozostaje kluczowym problemem do rozwiązania w XXI wieku.

2. Wychwytywanie i wykorzystanie CO₂

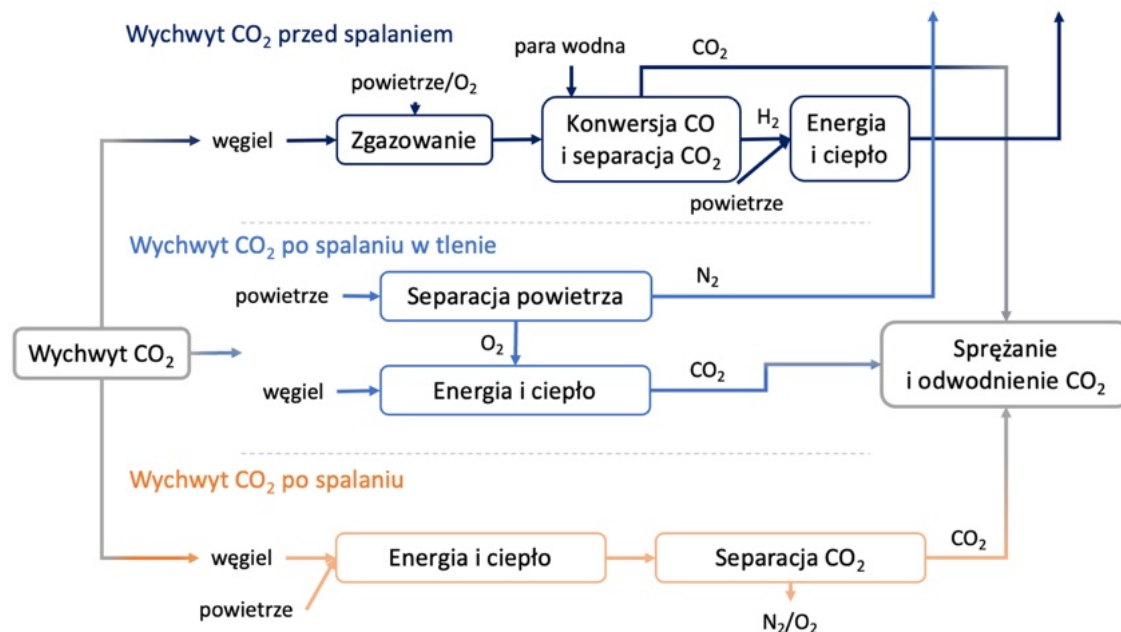
Wyzwania związane z redukcją emisji CO₂ wymagają wdrażania radykalnych i kosztownych zmian w istniejących systemach energetycznych, które są szczególnie dotkliwe w gospodarkach wschodzących i rozwijających się, głównie ze względu na przywiązanie do konwencjonalnych źródeł energii, zapóźnienie technologiczne, ubóstwo energetyczne, a także niski poziom świadomości społeczeństwa. Dlatego, pomimo konsensusu w kwestii konieczności wprowadzania działań ograniczających emisję gazów cieplarnianych, przywiązanie do dbałości o klimat i skłonność do ponoszenia związanych z tym kosztów znacznie różnią się w poszczególnych regionach na świecie [14]. Najbardziej wymagającą politykę środowiskową (zarówno w kontekście zakresu, rygorystyczności, jak i ujednolicenia przepisów) ma Unia Europejska, w której od kilkadziesiąt lat wdraża się regulacje mające, w perspektywie, doprowadzić do zerowej emisji gazów cieplarnianych

w krajach należących do wspólnoty (obecnie zakłada się osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 roku). Realizacji tego celu służyć mają nie tylko regulacje UE, promocja odnawialnych źródeł energii oraz edukacja proekologiczna, ale przede wszystkim instrumenty finansowe. Najbardziej radykalnym jest unijny system handlu uprawnieniami do emisji CO₂ (EU-ETS), który w odróżnieniu do incydentalnie stosowanych kar, funkcjonuje w sposób ciągły [14,15]. Konieczność zakupu uprawnień do emisji ditlenku węgla wiąże się z ponoszeniem dodatkowych kosztów, które negatywnie wpływają na rentowność przedsiębiorstw energetycznych i produkcyjnych (średni koszt emisji 1 Mg CO₂ w 2023 roku przekraczał 80 €) [16]. Uniknięcie ponoszenia tych wysokich pozaprodukcyjnych kosztów jest możliwe tylko przez podjęcie realnych działań, mających na celu redukcję emisji ditlenku węgla.

W celu zmniejszenia emisji CO₂ do atmosfery proponuje się różne strategie umożliwiające redukcję ilości wytwarzanego ditlenku węgla, m.in. bardziej efektywne wykorzystanie energii uzyskiwanej ze spalania paliw kopalnych, stosowanie paliw alternatywnych czy też energii ze źródeł odnawialnych. Drugą ścieżką prowadzącą do zmniejszenia stężenia CO₂ w atmosferze jest wychwytywanie i magazynowanie lub wykorzystanie wytworzonego już ditlenku węgla. Terminem sekwestracja CO₂ (ang. *carbon capture and storage (CCS)*) określa się technologie wychwytywania ditlenku węgla ze spalin, a następnie jego transportowania na miejsce składowania i magazynowania w sposób nieszkodliwy dla środowiska np. w zbiornikach podziemnych lub związane w postaci węglanów nieorganicznych. Technologie CCS mogą ograniczyć emisję CO₂ z konkretnego źródła, a także umożliwiają usunięcie obecnego już w atmosferze ditlenku węgla na dużą skalę. Jednakże rosnąca ilość wytwarzanego CO₂, wysokie koszty jego magazynowania, a także ryzyko wycieków z miejsc długotrwałego składowania niesie za sobą konieczność opracowania strategii, która czyniłaby wyłapywanie ditlenku węgla opłacalnym, a także eliminowałaby niebezpieczeństwo niekontrolowanego uwolnienia składowanego gazu [17]. W odpowiedzi na te potrzeby opracowano technologie wychwytu, transportu, utylizacji i składowania CO₂ (ang. *carbon capture, utilization and storage (CCUS)*). Ten nowy, obiecujący kierunek rozwoju technologii CCS umożliwia nie tylko wyłapywanie, transport i magazynowanie ditlenku węgla, ale także jego recykling, pozwalając na wykorzystanie ditlenku węgla jako surowca w nowych procesach produkcyjnych, co niesie za sobą korzyści ekonomiczne [18].

2.1. Wychwytywanie CO₂

Dotychczas znane technologie wychwyty ditlenku węgla można podzielić ze względu na umiejscowienie instalacji do usuwania CO₂ w procesie technologicznym na metody wychwyty przed spalaniem paliwa (ang. *pre-combustion capture*), po jego spalaniu (ang. *post-combustion capture*) oraz wychwyty po spalaniu paliwa w tlenie (ang. *oxy-fuel combustion*) (Rys. 2) [19].



Rys. 2. Schemat ideowy metod wychwyty CO₂ w elektrowni Opracowano na podstawie [19].

Wychwytywanie ditlenku węgla przed spalaniem paliwa jest realizowane w kilku etapach. W pierwszym etapie węgiel ulega zgazowaniu, którego głównymi produktami są tlenek węgla(IV) i wodór. Następnie otrzymana mieszanina trafia do reaktora, gdzie poddawana jest reakcji konwersji z parą wodną do CO₂ i H₂. Powstały CO₂ jest oddzielany od mieszaniny, np. z wykorzystaniem kolumn absorpcyjnych i składowany lub skierowany do dalszego zastosowania, natomiast H₂ wykorzystuje się jako paliwo w turbinach gazowych [20]. Do głównych zalet wychwytywania CO₂ przed spalaniem należy stosunkowo mały spadek sprawności układu i niewielki rozmiar instalacji, a także możliwość stosowania innych paliw poza węglem, zarówno stałych, ciekłych, jak i gazowych. Główną wadą są natomiast wysokie koszty inwestycji [20,21].

Wychwytywanie CO₂ po spalaniu paliwa jest najczęściej realizowane za pomocą adsorpcji chemicznej. Adsorpcja fizyczna z wykorzystaniem materiałów porowatych również wykazuje duży potencjał do zastosowania w przemyśle. Interesującą alternatywą dla

powyższych metod jest separacja kriogeniczna gdyż daje możliwości uzyskania bardzo czystego CO₂, natomiast proces ten cechuje się wysoką ceną i znacznym stopniem skomplikowania [20,22,23]. Wyłapywanie CO₂ jest również prowadzone w wykorzystaniem mikroorganizmów lub w wyniku tworzenia się hydratów (Tab. 1) [19]. Technologie wychwytu CO₂ po spalaniu są dobrze rozwinięte i szeroko stosowane w przemyśle, głównie ze względu na możliwość modernizacji istniejących obiektów, stosunkowo niskie koszty budowy instalacji, a także dobrą selektywność i wydajność wychwytu ditlenku węgla [18,24]. Z drugiej strony niskie ciśnienie cząstkowe CO₂ w gazach spalinowych powoduje zwiększenie konsumpcji energii i wymusza stosowanie urządzeń o dużych rozmiarach [21]. Dodatkowym wyzwaniem projektowym jest także wysoka temperatura gazów spalinowych [20].

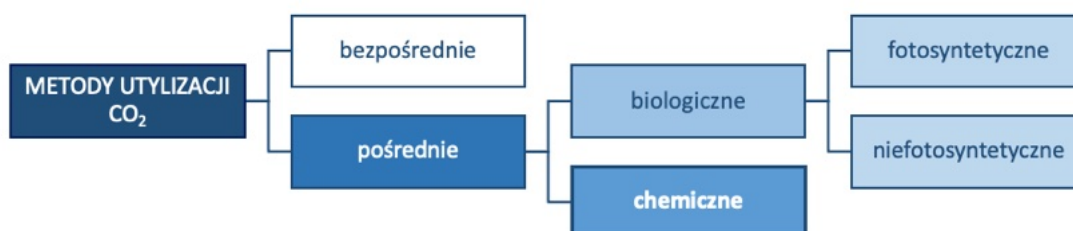
Tab. 1. Metody oddzielania CO₂ ze spalin [19].

Metody oddzielania CO ₂ ze spalin		
Absorpcja chemiczna	Adsorpcja fizyczna	Inne metody
<i>Wykorzystywane absorbenty</i>	<i>Wykorzystywane adsorbenty</i>	
Organiczne roztwory amin	Węgla aktywne	Separacja membranowa Separacja kriogeniczna Tworzenie hydratów Wyłapywanie CO₂ przez mikroorganizmy
Roztwór amoniaku	Zeolity	
Roztwór wodorotlenku sodu	Szkielety metalo-organiczne (MOF)	
	Organiczne sieci kowalencyjne (COF)	
	Materiały mezoporowate	
	Hydrotalcyty	
	Geopolimery	

Modyfikacją klasycznych metod wychwytywania CO₂ jest spalanie paliwa w czystym tlenie otrzymanym w procesie separacji O₂ z powietrza (zamiast w powietrzu, jak w metodach tradycyjnych). Dzięki temu stężenie CO₂ w gazach spalinowych jest wysokie (ponad 80%) a jego oczyszczanie (tj. odsiarczanie i usuwanie niewielkich ilości NO_x) jest proste. Ponadto dzięki zastosowaniu fizycznych procesów separacji w produkcji O₂ i wychwytywaniu CO₂, można uniknąć stosowania odczynników chemicznych stanowiących zagrożenie dla środowiska i zwiększających koszty operacyjne. Główną wadą technologii spalania paliwa w czystym tlenie jest konieczność wytworzenia dużych ilości O₂, co jest energochłonne i wymaga dodatkowych nakładów inwestycyjnych [20].

2.2. Wykorzystanie CO₂

Jak zaznaczono wcześniej, wychwycony tlenek węgla(IV) może być składowany, jednak bardziej racjonalnym rozwiązaniem jest jego wykorzystanie. W wielu gałęziach przemysłu istnieje zapotrzebowanie na CO₂, m.in. w branży spożywczej i górnictwie. Ponadto gaz ten może być cennym źródłem węgla w licznych procesach prowadzących do otrzymania użytecznych produktów [19]. Metody utylizacji CO₂ dzieli się na bezpośrednie i pośrednie (Rys. 3). Te pierwsze zakładają użycie ditlenku węgla w stanie czystym lub w postaci zawiesiny w roztworze, natomiast w przypadku drugiej grupy, gaz jest przekształcany w różnego rodzaju chemikalia, paliwa i materiały w procesach chemicznych i biologicznych [21,25].



Rys. 3. Metody utylizacji CO₂. Opracowano na podstawie [25].

W 2016 roku w zastosowaniach bezpośrednich wykorzystano 42,4 Mt CO₂, natomiast metodami pośrednimi przetworzono 232,4 Mt tego gazu [26]. Przewiduje się, że o ile zapotrzebowanie na CO₂ do zastosowań bezpośrednich pozostanie stałe (ze względu na niezmiennie kierunki użycia i wykorzystywane ilości ditlenku węgla), to w przypadku zastosowań pośrednich przekroczy ono 332 Mt w 2030 roku [27]. W Tab. 2 podsumowano aktualne szacunki wykorzystania CO₂ metodami bezpośrednimi i pośrednimi.

Tab. 2. Utylizacja CO₂ z wykorzystaniem metod bezpośrednich i pośrednich (szacunkowo) [25,27].

Metoda utylizacji	Zastosowanie/Produkt	Wykorzystanie CO ₂ [Mt/rok]	Produkcja [Mt/rok]
Bezpośrednia	Intensyfikacja wydobycia ropy naftowej i gazu przez zatłaczanie CO ₂	25,0	7-23% rezerw ropy naftowej; <5% rezerw gazu ziemnego
	Konserwowanie żywności	8,2	8,2
	Gazy przemysłowe	6,3	6,3
	Gazowanie napojów	2,9	2,9

Pośrednia	Mocznik	132,0	180,0
	Węglany nieorganiczne	70,0	250,0
	Metanol	10,0	60,0
	Formaldehyd	5,0	25,0
	Eter dimetylowy	5,0	20,0
	Eter tert-butyloowo-metylowy	3,0	40,0
	Głony	2,0	1,0
	Polimery	1,5	15,0
	Akrylity	1,5	3,0
	Karbaminiany	1,0	6,0
	Kwas mrówkowy	0,9	1,0
	Węglany organiczne	0,5	5,0

Wśród metod bezpośrednich, największym zapotrzebowaniem na CO₂ charakteryzują się procesy intensyfikacji wydobycia ropy naftowej i gazu (tzw. metody trzecie). Znaczne ilości CO₂ są także wykorzystywane w przemyśle spożywczym, głównie do gazowania napojów i piwa, a także przechowywania pożywienia [25]. Interesujące są także zastosowania CO₂ w stanie nadkrytycznym (ang. *supercritical CO₂ (sc-CO₂)*) wykorzystujące takie właściwości tegoż gazu jak duża dyfuzyjność, rozpuszczalność w związkach organicznych, duża lotność, niepalność i nietoksyczność [28]. Nadkrytyczny ditlenek węgla jest chętnie stosowanym ekstrahentem w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy farmaceutycznym, a także bardzo dobrym środkiem czyszczącym [25].

Pośrednią biologiczną metodą wykorzystania CO₂ jest fotosynteza, która polega na przekształcaniu CO₂ i wody w składniki organiczne przez komórki zawierające chlorofil lub bakteriochlorofil przy udziale energii światła słonecznego [29,30]. Proces ten jest podstawą wzrostu glonów, które następnie mogą zostać przetworzone w procesach chemicznej, biochemicznej lub termicznej konwersji w biopaliwa [21]. Chemiczna konwersja alg umożliwia otrzymanie biodiesla na drodze transestryfikacji [31], natomiast transformacje biochemiczne (tj. fermentacja tlenowa lub beztlenowa) pozwalają na przekształcenie glonów w wodór, metan lub alkohole [30,32]. Obiecującą wydaje się być także konwersja termochemiczna alg tj. piroliza, skraplanie hydrotermalne oraz gazyfikacja [32]. Niefotosyntetyczna metoda biologicznego wiązania CO₂ opiera się zaś na jego redukcji do związków organicznych (np. metanu czy alkoholi) przez mikroorganizmy (m.in. metanogeny i acetogeny), z wykorzystaniem elektronów dostarczanych z zewnętrznego źródła [25,33].

2.2.1. Chemiczne metody konwersji CO₂

Tlenek węgla(IV) może być łatwo dostępnym i tanim źródłem węgla w wybranych procesach chemicznych. Nie jest to podejście nowe, bowiem już w XIX wieku rozwinięto procesy, takie jak synteza mocznika, wodorowęglanów, kwasu salicylowego, a także produkcja węglanu sodu metodą Solvaya. W późniejszych latach do syntezy chemikaliów i paliw stosowano głównie tlenek węgla(II), który pozyskiwano w wyniku przetwarzania kopaliny. Dopiero w latach 70. XX wieku ponownie zainteresowano się wykorzystaniem CO₂, m.in. w syntezie metanolu czy węglanów organicznych [26]. Szacuje się, że roczne zużycie CO₂ w procesach jego chemicznej konwersji do licznych chemikaliów (Tab. 2) wynosi ok. 230 Mt CO₂, a ze względu na rosnące zapotrzebowanie na wytwarzane w ten sposób produkty, prawdopodobnie osiągnie ono poziom ok. 332 Mt w 2030 roku [25–27]. Biorąc pod uwagę powyższą prognozę oczywistym jest, że chemiczna konwersja CO₂ nie rozwiąże problemu jego nadmiernej emisji (37,5 Gt w 2022 roku [13]), jednakże może być interesującą ścieżką syntezy paliw i chemikaliów, pozwalającą na ochronę zasobów naturalnych oraz minimalizowanie emisji tego gazu do atmosfery.

Właściwości CO₂ i wyzwania w planowaniu procesów jego konwersji

Tlenek węgla(IV) jest cząsteczką o geometrii liniowej w stanie podstawowym [26]. Składa się z atomu węgla, który jest połączony z dwoma atomami tlenu równoważnymi kowalencyjnymi wiązaniami podwójnymi (O=C=O) o dużej sile, zapewniającymi stabilność cząsteczki [25]. Ponadto standardowa entalpia tworzenia CO₂ jest znacznie niższa ($\Delta G_f^\circ = -396$ kJ/mol) niż ΔG_f° oczekiwanych produktów jego konwersji dlatego reakcje konwersji CO₂ wymagają nakładów energii [34]. W związku z tym, aby zmaksymalizować korzyści środowiskowe zachowując opłacalność ekonomiczną technologii wychwytu, transportu, utylizacji i składowania CO₂ (CCUS) należy:

- dokonać odpowiedniego doboru konkretnej reakcji konwersji CO₂,
- zastosować tanie i niskoemisyjne źródła energii niezbędnej do uzyskania pożądaných warunków prowadzenia procesów konwersji CO₂ (tj. temperatury i ciśnienia),
- opracować aktywne i stabilne katalizatory umożliwiające obniżenie energii aktywacji reakcji konwersji CO₂ [35].

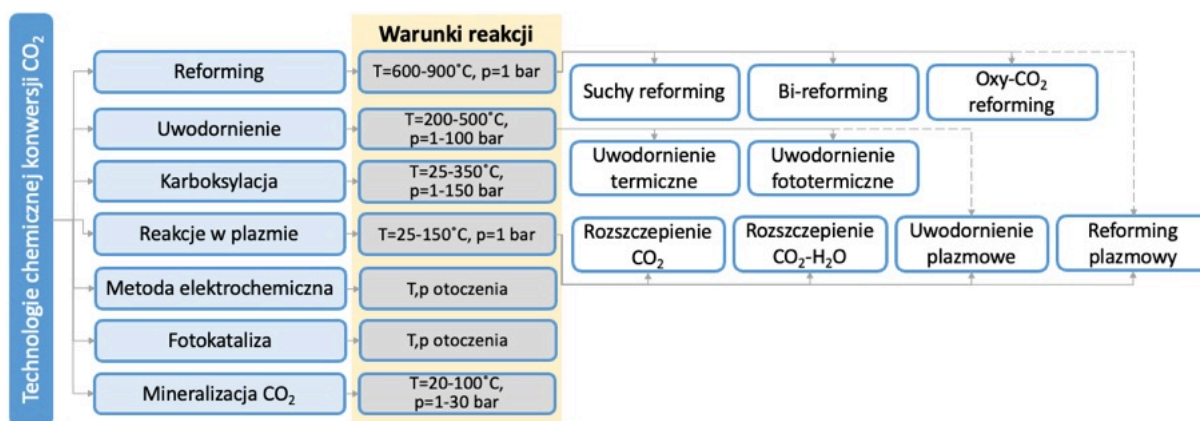
Metody chemicznej konwersji CO₂

Z punktu widzenia energetyki reakcji, metody chemicznej konwersji CO₂ można podzielić na wymagające i niewymagające dostarczenia znacznej ilości energii z zewnątrz.

Metody wymagające znacznych nakładów energii opierają się na reakcjach redukcji CO₂, w których dochodzi do zmiany stopnia utlenienia atomu węgla na niższy. Produktami takich reakcji są m.in. mrówczany, szczawiany, formaldehyd, CO, CH₄, C₂H₄ oraz CH₃OH. Energię wymaganą do rozerwania trwałych wiązań w cząsteczce CO₂ można dostarczyć w formie ciepła, elektronów oraz fotonów. Jednakże, aby wspomniane metody przyczyniły się do redukcji ilości emitowanego CO₂, energia niezbędna do ich prowadzenia musi pochodzić ze źródeł odnawialnych.

„Nieredukcyjne” metody konwersji CO₂ polegają na przyłączeniu grupy karbonylowej do drugiego reagenta. Ze względu na to, iż nie prowadzą one do zmiany stopnia utlenienia atomu węgla w CO₂ wymagają znacznie mniejszych nakładów energii niż metody redukcyjne. Są często nazywane reakcjami karboksylacji, a ich produkty to karboksylany i laktony, karbaminiany, karbamidy, izocyjaniany oraz węglany [35].

Procesy chemicznej konwersji CO₂ można także podzielić w zależności od mechanizmu reakcji jak przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Technologie chemicznej konwersji CO₂ (na podstawie [25]).

Jedną z możliwości konwersji CO₂ jest wykorzystanie go jako reagenta w reakcji suchego reformingu metanu (ang. *dry reforming of methane (DRM)*). Zaletą tego procesu jest możliwość konwersji dwóch gazów cieplarnianych do użytecznego gazu syntezowego (CO + H₂), którego skład jest odpowiedni do zastosowania w syntezach Fischera-Tropscha (FTS). Do najpoważniejszych wad suchego reformingu metanu zalicza się konieczność zastosowania wysokich temperatur (>700°C) gdyż oba reagenty są stabilne termodynamicznie,

oraz znaczne ryzyko dezaktywacji katalizatora (najczęściej niklowego) w wyniku odkładania się depozytów węglowych [36,37,38]. Istnieją warianty procesu DRM, w których do mieszaniny reakcyjnej dodawana jest para wodna (tzw. *bi-reforming metanu (BRM)*) lub tlen (tzw. *oxy-CO₂ reforming metanu (ORM)*), co ma istotny wpływ na stosunek ilościowy produktów, tj. H₂ i CO [38].

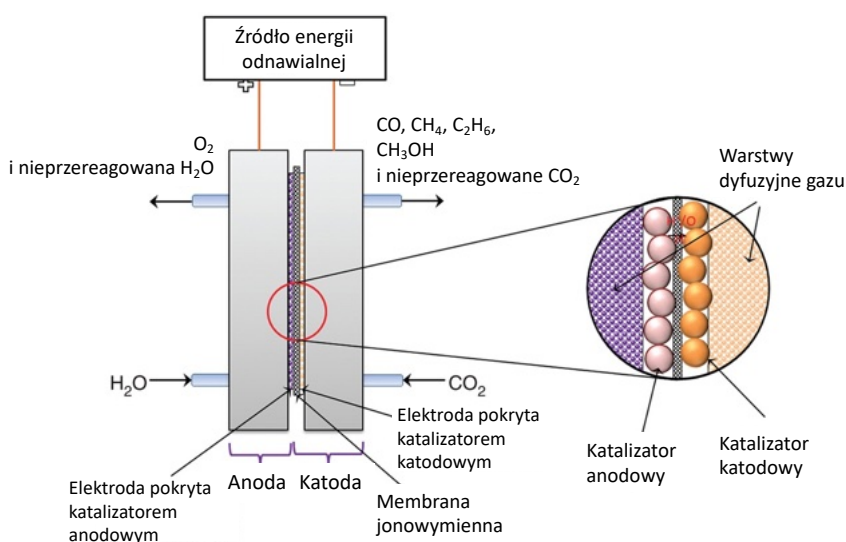
Konwersja CO₂ może być też prowadzona na drodze jego uwodornienia w podwyższonej temperaturze (ang. *thermal hydrogenation*) i w obecności światła (ang. *photothermal hydrogenation*). W zależności od oczekiwanego produktu, procesy uwodornienia CO₂ można podzielić na uwodornienie bezpośrednie i pośrednie. Metodami bezpośrednimi, zakładającymi reakcję CO₂ z H₂, syntezowane są produkty zawierające jeden atom węgla (np. CO, metan, metanol czy kwas mrówkowy). Natomiast metody pośrednie, jak modyfikowana synteza Fischera-Tropscha lub ścieżka zakładająca syntezę produktu przejściowego – metanolu (ang. *methanol-mediated synthesis*), umożliwiają otrzymanie związków C₂₊ (węglowodorów, wyższych alkoholi lub eteru dimetylowego) [39,40]. Reakcje uwodornienia prowadzi się zwykle w temperaturach 200 – 500°C, pod ciśnieniem 1– 100 barów [39] w obecności katalizatorów metalicznych [41–43], zeolitów [44] lub ostatnio także materiałów typu MOF [45–47].

Tlenek węgla(IV) można również wykorzystać jako reagent w reakcji karboksylacji alkoholi czy epoksydów, w wyniku której otrzymuje się organiczne węglany liniowe (np. węglan dimetylu (DMC)) lub cykliczne (np. węglan propylenu). Innymi popularnymi produktami uzyskiwanymi w reakcji karboksylacji są mocznik, karbaminiany czy polimery. Karboksylacja węglowodorów nasyconych, nienasyconych i aromatów, prowadzi do otrzymania kwasów karboksylowych, np. kwasu octowego czy kwasu 4-toluilowego [35]. Reakcje karboksylacji są prowadzone w temperaturach 25-350°C, pod ciśnieniem CO₂ 1–150 barów [48,49], w obecności takich katalizatorów jak kompleksy metali, ciecze jonowe, sole pirydynowe [50], stopy metali [51], tlenki metali [52], sole metali [53], zeolity [54], mezoporowate krzemionki [55] czy szkielety metalo-organiczne [56].

Interesującym kierunkiem rozwoju metod konwersji CO₂ są reakcje katalityczne w plazmie, czyli zjonizowanym gazie wolnych elektronów i jonów usuniętych z atomów substancji w stanie gazowym pod wpływem różnych form energii, tj. wyładowań elektrycznych, ciepła czy światła [57]. Zastosowanie plazmy i katalizatorów heterogenicznych ułatwia adsorpcję reagentów na powierzchni katalizatora i poprzez zmniejszenie energii

aktywacji pozwala na prowadzenie reakcji wysokotemperaturowych (np. reformingu czy uwodornienia) w stosunkowo łagodnych warunkach ($T = 25\text{-}150^{\circ}\text{C}$, $p = 1\text{ bar}$).

Ditlenek węgla może być także przetwarzany do chemikaliów i paliw na drodze redukcji elektrochemicznej (Rys. 5). Na anodzie dochodzi do utlenienia H_2O , w wyniku czego powstaje O_2 oraz protony (H^+) i elektrony, natomiast na katodzie CO_2 jest redukowany do użytecznych produktów (np. CO , CH_4 , C_2H_6 lub CH_3OH) [58]. Elektrochemiczną redukcję CO_2 prowadzi się w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym [25]. Wśród stosowanych elektrokatalizatorów można wymienić metale (np. Ag [59]) i ich tlenki (np. CuO [60]) oraz kompleksy metali (np. kompleksy Ni-Salen [61]).



Rys. 5. Schemat procesu redukcji CO_2 w ogniwie elektrochemicznym [58].

Alternatywną metodą redukcji CO_2 jest także fotokataliza, która przebiega na materiałach o właściwościach półprzewodnikowych zdolnych do generowania fotoelektronów, a w konsekwencji, do redukcji CO_2 do tlenku węgla, kwasu mrówkowego, metanolu lub innych węglowodorów [62]. Podobnie jak w przypadku elektrokatalizy, fotochemiczną redukcję CO_2 prowadzi się w temperaturze otoczenia i pod ciśnieniem atmosferycznym [25]. Materiałami fotokatalitycznie aktywnymi, które mogą zostać wykorzystane w opisywanym procesie są m.in. tlenki i siarczki metali przejściowych np. TiO_2 [63] czy ZnS [64], a także zawierający tytan MOF (MIL-125-NH_2) [65].

Procesem chemicznym, który głównie służy do sekwestracji CO_2 jest mineralizacja (karbonatyzacja) czyli wyłapywanie tegoż gazu przez związki zawierające metale ziem rzadkich, np. tlenki wapnia lub magnezu, czego produktami są stabilne węglany jak kalcyt,

dolomit czy magnezyt [66]. Mineralizację prowadzi się w stosunkowo niskich temperaturach 20-100°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 1 bar [25].

Katalizatory wykorzystywane w chemicznej konwersji CO₂

Ze względu na konieczność obniżenia bariery energetycznej reakcji konwersji CO₂, opisane powyżej reakcje prowadzi się w obecności katalizatorów homo- lub heterogenicznych. Chociaż część z nich znalazła praktyczne zastosowanie w procesach przemysłowych, to nadal poszukuje się aktywnych i stabilnych materiałów, które umożliwiłyby wydajną i opłacalną ekonomicznie konwersję CO₂, do paliw i chemikaliów [35]. W Tab. 3 przedstawiono zalety i wady dotychczas stosowanych katalizatorów konwersji CO₂, wskazano też jakie powinny posiadać właściwości.

Biorąc pod uwagę powyższe, w ramach niniejszej pracy podjęto się syntezy katalizatorów otrzymywania metanolu (ważnego surowca w reakcjach chemicznych i paliwa [34]) oraz cyklicznych węglanów (stosowanych jako zielone rozpuszczalniki i reagenty w syntezie polimerów [67]), wykorzystując CO₂ jako substrat. Katalizatory te oparto na szkieletach metalo-organicznym, które mogą stanowić interesującą alternatywę dla dotychczas stosowanych związków.

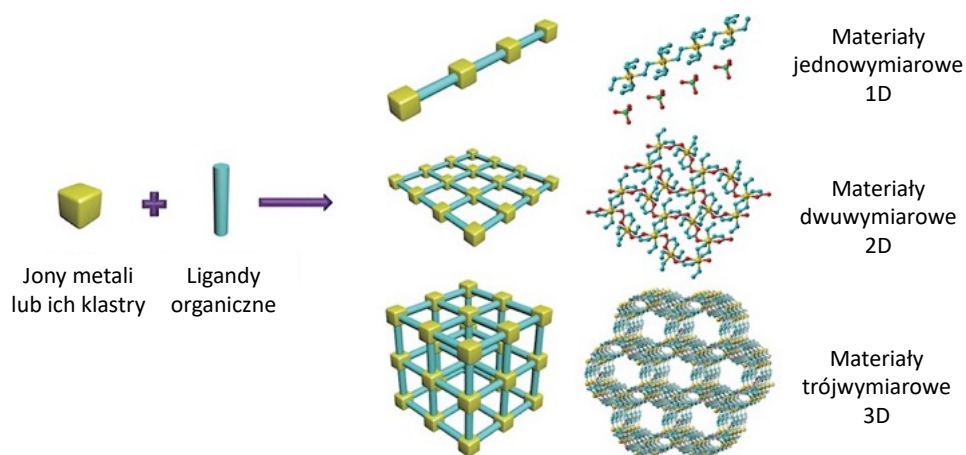
Tab. 3. Właściwości katalizatorów stosowanych w procesach chemicznej konwersji CO₂ (na podstawie [57,58,60–62,68–71]).

Procesy chemicznej konwersji CO ₂	Stosowane katalizatory	Zalety	Wady	Pożądane właściwości katalizatora
Reforming	Metale i ich tlenki.	Wysoka aktywność. Łatwe do otrzymania (także w dużej skali).	Spiekanie metali. Powstawanie na powierzchni depozytu węglowego.	Wysoka aktywność i selektywność (pożądany stosunek H ₂ :CO = 1:1). Odporność na spiekanie. Odporność na powstawanie depozytu węglowego.
Uwodornienie	Katalizatory metaliczne osadzone na tlenkach metali lub zeolitach.	Wysoka aktywność. Łatwe do otrzymania (także w dużej skali).	Niska selektywność do oczekiwanego produktu. Podatność na dezaktywację (przez utlenianie lub spiekanie).	Dwufunkcyjność (obecność centrów aktywnych umożliwiających aktywację CO ₂ i H ₂). Wysoka aktywność i selektywność do pożądanego produktu. Odporność na dezaktywację.
Karboksylacja	Katalizatory homogeniczne (kompleksy metali, ciecze jonowe, sole pirydyniowe, sole metali).	Wysoka aktywność i selektywność do poświadanych produktów.	Podatność na dekompozycję. Trudne do usunięcia z mieszaniny reakcyjnej. Zwykle trudne do otrzymania.	Dwufunkcyjność (obecność kwasowych i zasadowych centrów aktywnych umożliwiających aktywację CO ₂ i drugiego reagenta). Wysoka aktywność i selektywność do pożądanego produktu.
	Katalizatory heterogeniczne (stopy metali, tlenki metali, zeolity, mezoporowate krzemionki, ciecze jonowe i kompleksy metali immobilizowane lub osadzone na nośnikach).	Łatwe do usunięcia z mieszaniny reakcyjnej. Zwykle łatwe do otrzymania (także w dużej skali).	Niska aktywność i selektywność do oczekiwanego produktu (wynikająca głównie ze utrudnionej dyfuzji reagentów).	Łatwa dyfuzja reagentów. Wysoka stabilność w warunkach reakcji. Łatwy do usunięcia z mieszaniny reakcyjnej.

Reakcje w plaźmie	Metale i ich tlenki, zeolity.	Wysoka aktywność. Łatwe do otrzymania (także w dużej skali).	Niska selektywność w przypadku katalizatorów o niewielkiej porowatości.	Wysoka stała dielektryczna (wpływa pozytywnie na rozkład energii w strefie wyładowania, a co za tym idzie konwersję reagentów). Wysoka selektywność dzięki kształtowi i wielkości porów dopasowanymi do pożądaných produktów.
Metoda elektrochemiczna	Metale i ich tlenki.	Łatwe do otrzymania (także w dużej skali).	Niska wydajność (mała szybkość reakcji, mały wpływ na zmniejszenie nadpotencjału procesu, małe stężenie centrów adsorpcyjnych dla CO ₂). Niska selektywność (liczne produkty uboczne, przy wysokim nadpotencjale zachodzi konkurencyjna synteza H ₂). W przypadku metali – niska stabilność (szczególnie w środowisku wodnym).	Nanorozmiarowa struktura (dla katalizatorów heterogenicznych) Zdolność do adsorpcji CO ₂ . Przewodnictwo elektronowe. Wysoka selektywność.
	Kompleksy metali.	Obecność centrów zasadowych Lewisa (centrów adsorpcyjnych dla CO ₂). Znaczący wpływ na zmniejszenie nadpotencjału procesu.	Podatność na dekompozycję. Zwykle trudne do otrzymania.	
Fotokataliza	Tlenki, siarczki i azotki metali przejściowych.	Łatwe do otrzymania (także w dużej skali). Łatwe do modyfikacji przez domieszkowanie kationami i anionami co umożliwia zwiększenie aktywności w świetle widzialnym.	Niska efektywność energetyczna (słabe wzbudzenie w świetle widzialnym, podatność ładunków fotogenerowanych na rekombinację, małe stężenie centrów adsorpcyjnych dla CO ₂). Niska selektywność (zachodzi konkurencyjna synteza H ₂).	Wrażliwość na światło widzialne. Zdolność do adsorpcji CO ₂ . Przewodnictwo elektronowe. Nanorozmiarowa struktura ułatwiająca dyfuzję fotogenerowanych nośników. Wysoka selektywność.

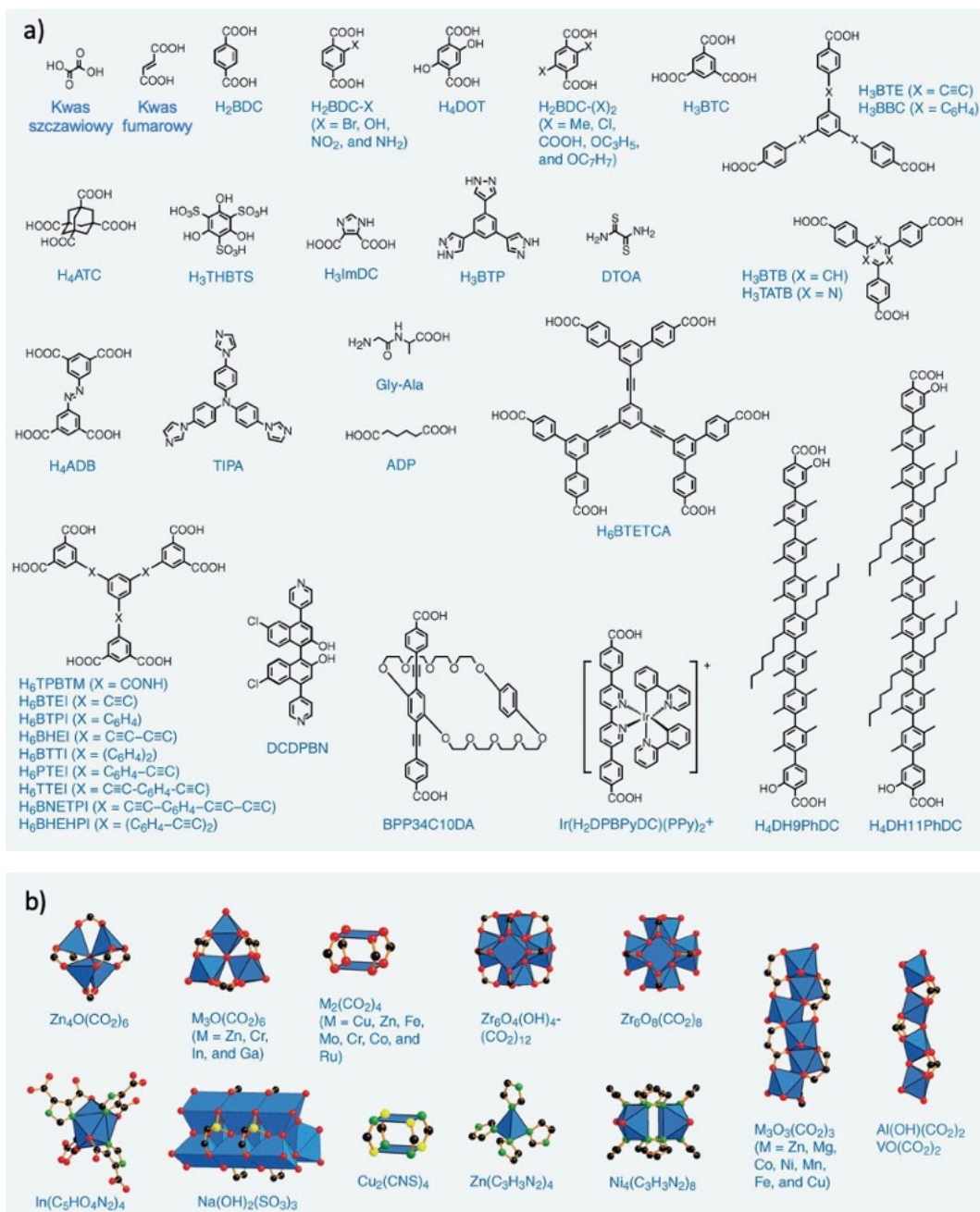
3. Szkielety metalo-organiczne

Szkielety metalo-organiczne (ang. *Metal-Organic Frameworks (MOF)*), po raz pierwszy opisane przez prof. Yaghiego i współpracowników w 1995 roku [72], to jedno-, dwu- lub trójwymiarowe uporządkowane, krystaliczne, porowate materiały należące do rodziny polimerów koordynacyjnych (ang. *coordination polymers (CP)*) [73]. Są zbudowane z metalicznych węzłów (jonów metali lub ich klastrów) połączonych z linkerami (organicznymi ligandami) za pomocą wiązań kowalencyjnych (Rys. 6) [74,75].



Rys. 6. Schemat syntezy jedno-, dwu- i trójwymiarowych szkieletów metalo-organicznych [75].

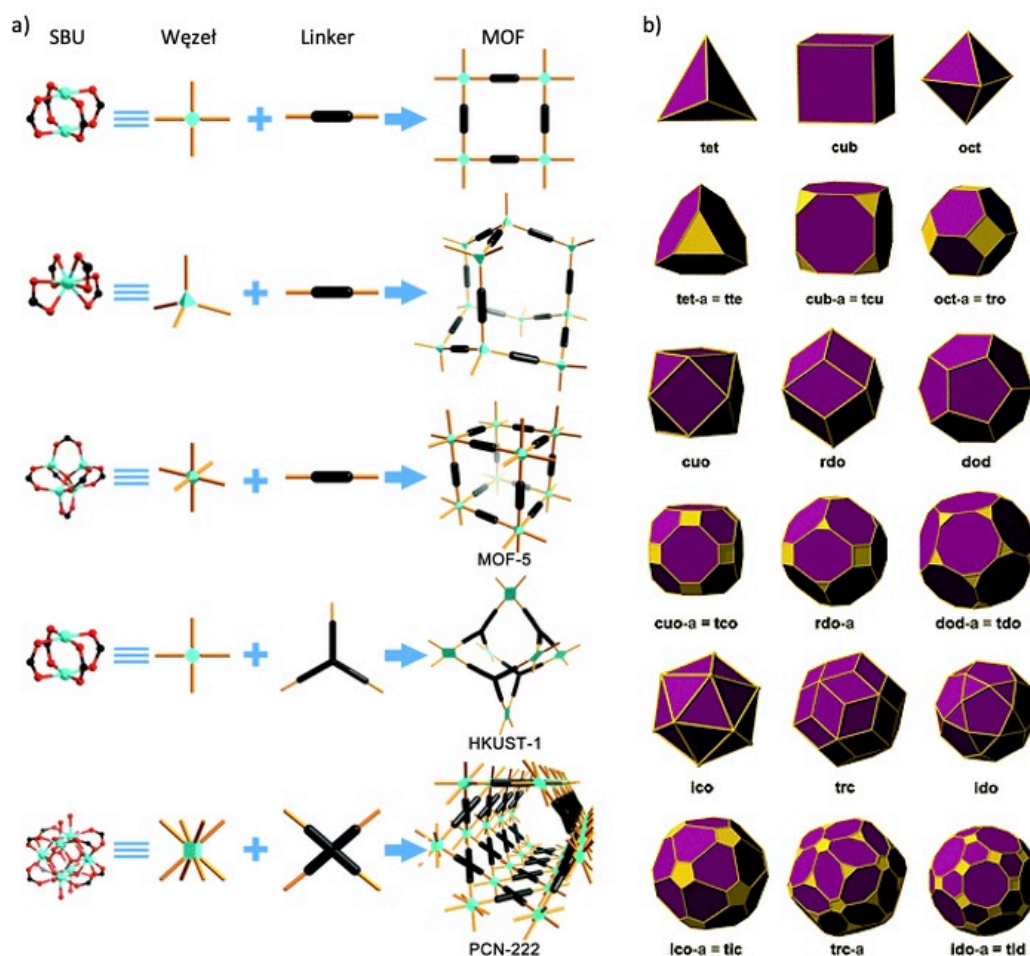
Rolę linkerów mogą pełnić związki organiczne, które w cząsteczce zawierają atomy obdarzone wolną parą elektronową (m.in. tlen lub azot) umożliwiające tworzenie wiązań koordynacyjnych, np. karboksylany, związki heterocykliczne czy sulfoniany (Rys. 7 a) [74,76]. Komponent nieorganiczny stanowią natomiast dwu-, trój- i czterowartościowe jony metali przejściowych (np. Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} oraz Zr^{4+}), a także jony metali ziem rzadkich lub alkalicznych [46,77–82]. Jak wspomniano wcześniej, funkcję węzłów metalicznych mogą pełnić pojedyncze kationy metali, jednakże większą uwagę badaczy przyciągają szkielety metalo-organiczne zawierające w tej roli klastry molekularne nazywane drugorzędowymi jednostkami budulcowymi (ang. *Secondary Building Units (SBU)*), których przykłady przedstawiono na Rys. 7 b [83].



Rys. 7. Przykłady linkerów (a) i węzłów typu SBU (b) występujących w szkieletach metalo-organicznych [84].

W szkieletach metalo-organicznych występują drugorzędowe jednostki budulcowe o zróżnicowanej geometrii, na którą wpływa liczba koordynacyjna jonów metalu, rodzaj ugrupowania wiążącego jon i kształt linkera organicznego (Rys. 8 a). Istotne znaczenie mają także warunki reakcji syntezy (w tym zastosowany rozpuszczalnik), obecność przeciwjonów lub związków, które mogą pełnić rolę dodatkowych ligandów [74,85]. SBU zwykle klasyfikowane są na podstawie liczby możliwych połączeń między nimi przez łączniki organiczne (ang. *points of extension (POE)*). Najmniejszą liczbą POE wśród znanych

szkieletów metalo-organicznych to 3 (jednostka trójkątna), natomiast największa to 24 (w tym przypadku SBU ma kształt ośmiościanu rombowego) (Rys. 8 b) [85].



Rys. 8. Schemat przedstawiający budowę wybranych MOF zbudowanych z SBU i linkerów (a), możliwe kształty SBU (b) [76,86].

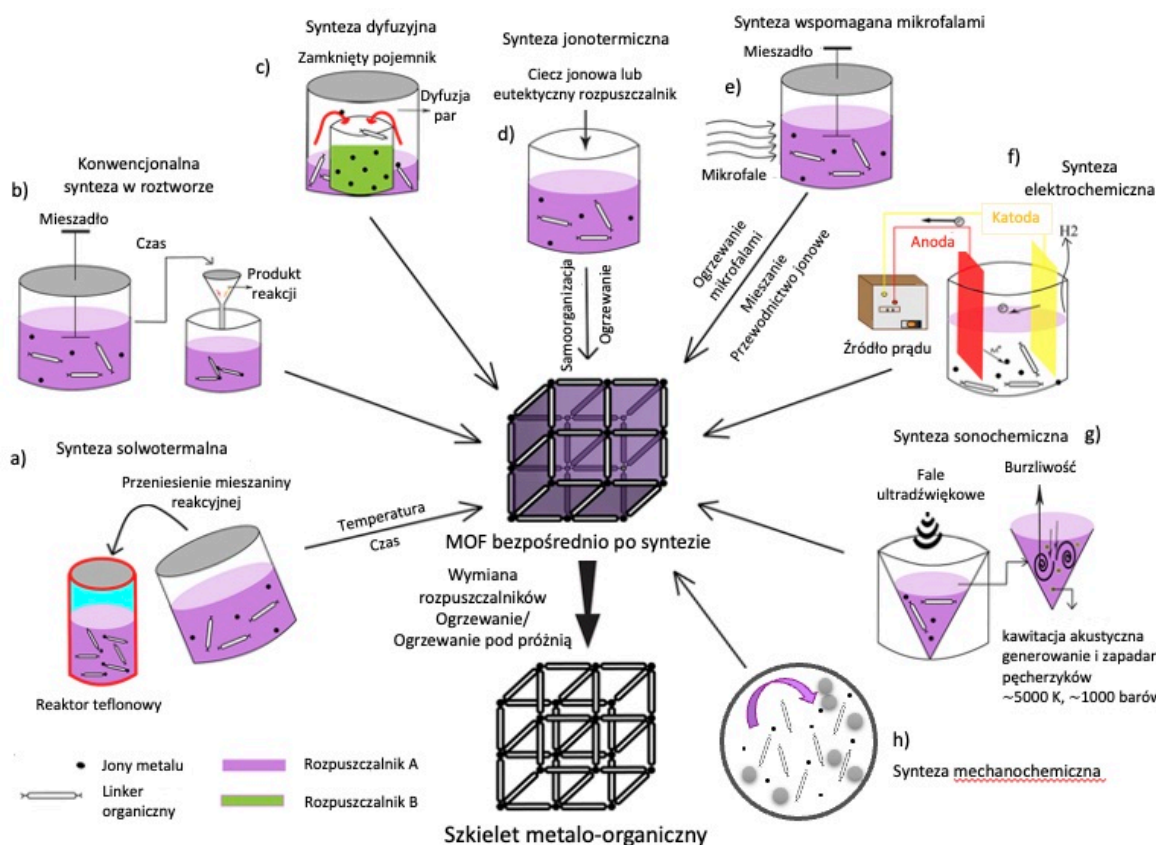
Podejście zakładające wykorzystanie SBU w szkieletach metalo-organicznych umożliwiło otrzymanie struktur o większej stabilności i mniejszej skłonności do interpenetracji sieci, która jest zwykle zjawiskiem niepożądanym, m.in. ze względu na negatywny wpływ na porowatość materiału [83]. Ponadto zastosowanie drugorzędowych jednostek budulcowych otworzyło perspektywę intensywnego rozwoju opisywanych materiałów wykorzystując koncepcję izoretikularności, co zostanie szerzej omówione w podrozdziale 3.3 [84].

3.1. Otrzymywanie szkieletów metalo-organicznych

Szkielety metalo-organiczne są syntezowane różnymi metodami. Wykorzystany sposób otrzymywania ma istotny wpływ na czas reakcji i jej wydajność, a także wielkość cząstek, ich morfologię oraz inne właściwości fizykochemiczne. W niektórych przypadkach zaczynając od

takich samych mieszanin prekursorów, ale stosując różne ścieżki syntezy, otrzymuje się MOF o innej topologii. Ponadto procedury różnią się pod względem łatwości wykonania, powtarzalności otrzymanych produktów i tylko niektóre z nich można dostosować do syntez szkieletów metalo-organicznych na dużą skalę [87].

Materiały typu MOF najczęściej otrzymuje się metodą solwotermalną [88], którą prowadzi się w fazie ciekłej (Rys. 9 a). Opiera się ona na rozpuszczeniu prekursorów metali i cząsteczek ligandów organicznych w rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników, a następnie ogrzewaniu roztworu reakcyjnego w zamkniętym naczyniu w podwyższonej temperaturze (zwykle poniżej 220°C) przez określony czas (od kilku godzin do nawet kilkudziesięciu dni) [89]. Podczas syntezy jony metali i linkery organiczne samoorganizują się inicjując tworzenie, a następnie wzrost kryształów MOF. Metoda bywa także nazywana syntezą hydrotermalną, jeśli rozpuszczalnikiem dla reagentów jest woda [90].



Rys. 9. Schemat syntezy materiałów typu MOF metodą solwotermalną (a), konwencjonalną w roztworze (b), dyfuzyjną (c), jonotermiczną (d), wspomaganą mikrofalami (e), elektrochemiczną (f), sonochemiczną (g), i mechanochemiczną (h) [91].

Popularna jest także konwencjonalna synteza w roztworze (Rys. 9 b), w której, podobnie jak w przypadku syntezy solwotermalnej, reagenty rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym

lub w wodzie (ewentualnie w mieszaninie rozpuszczalników). Taki roztwór następnie jest mieszany przez określony czas w stałej temperaturze (również pokojowej) [91,92].

W ostatnich latach rozwinął się także szereg alternatywnych metod syntezy szkieletów metalo-organicznych. Przykładem może być synteza dyfuzyjna (Rys. 9 c) obejmująca dyfuzję cząsteczek linkerów pozostających w fazie gazowej, ciekłej lub w żelu do roztworu prekursora metalu. Ze względu na łagodne warunki reakcji, metoda jest używana do syntezy MOF o małej stabilności termicznej [91,93]. Natomiast w syntezie jonotermicznej (Rys. 9 d), zamiast tradycyjnych rozpuszczalników, wykorzystuje się ciecz jonową lub eutektyczny rozpuszczalnik, które wyróżniają się zerową prężnością par, bardzo dobrymi właściwościami solwatacyjnymi, dużą stabilnością termiczną, a także łatwym recyklingiem. Ponadto niewątpliwą zaletą metody jest możliwość kontrolowania właściwości fizykochemicznych otrzymanych struktur, dzięki zmianie składu cieczy jonowej [94,95]. Synteza mikrofalowa (Rys. 9 e) zakłada wykorzystanie oscylującego pola elektrycznego, które w połączeniu z momentem dipolowym cząsteczek w medium reakcyjnym indukuje ich rotacje, w konsekwencji powodując szybkie nagrzewanie fazy ciekłej. Zastosowanie mikrofal skracza czas trwania syntezy MOF, umożliwia otrzymanie produktu o dużej czystości fazowej i pozwala na kontrolowanie wielkości otrzymywanych kryształów [96]. Synteza elektrochemiczna (Rys. 9f) opiera się na reakcji jonów metalu, uzyskiwanych w wyniku roztwarzania anody pod wpływem ładunku elektrycznego, z cząsteczkami linkerów rozpuszczonymi w roztworze reakcyjnym. Metoda jest chętnie wykorzystywana w komercyjnej produkcji materiałów typu MOF, gdyż umożliwia prowadzenie syntezy w trybie ciągłym, co zwiększa jej wydajność [87]. Synteza sonochemiczna (Rys. 9g) opiera się na zjawisku kawitacji akustycznej wywołanej falami ultradźwiękowymi, która polega na postawianiu i wzroście pęcherzyków kawitacyjnych ulegających następnie implozji (rozpadowi). W wyniku rozpadu pęcherzyków w roztworze reakcyjnym dochodzi do bardzo szybkiego powstania tzw. *hot-spot*, czyli miejsc o wysokiej temperaturze (ok. 5000 K) i ciśnieniu (ok. 1000 barów), a następnie ich gwałtownego chłodzenia, czego efektem jest zarodkowanie kryształów MOF. Metoda sonochemiczna umożliwia szybką i wydajną energetycznie syntezę nanokrystalicznych szkieletów metalo-organicznych [97]. W syntezie mechanochemicznej (Rys. 9h) materiały typu MOF są otrzymywane podczas ucierania reagentów w młynie kulowym lub moździerzu [98]. Reakcja jest prowadzona w fazie stałej lub z wykorzystaniem niewielkiej ilości rozpuszczalnika (ang. *liquid-assisted grinding (LAG)*), dzięki czemu jest przyjazna dla środowiska [88].

3.2. Właściwości szkieletów metalo-organicznych

Od ponad 20 lat obserwuje się rosnące zainteresowanie środowiska naukowego szkieletami metalo-organicznymi i możliwością ich praktycznego wykorzystania. W bazie CSD (*Cambridge Structural Database*) zarejestrowano dotychczas niemal 90 tys. oryginalnych struktur MOF, a każdego roku publikowanych jest tysiące prac naukowych dotyczących tych materiałów [98,99]. Niewątpliwie ogromna popularność MOF wynika z ich unikalnych właściwości, do których zalicza się krystaliczną strukturę, trwałą porowatość i rozwiniętą powierzchnię właściwą [100]. Średnica porów w wybranych MOF wynosi nawet 6,7 nm [101], natomiast objętość porów może przekraczać 5,0 cm³/g [102]. Powierzchnie właściwe MOF wyznaczone metodą BET wynoszą najczęściej od 1000 do 6000 m²/g, jednakże odnotowano także przykłady struktur o powierzchni bliskiej 10 000 m²/g [84,103]. MOF charakteryzują się zróżnicowaną stabilnością chemiczną i termiczną oraz wytrzymałością mechaniczną. Stabilność MOF zależy głównie od siły wiązań koordynacyjnych między jonami metalu, a linkerem organicznym, dlatego jednostki budulcowe należy dobierać zgodnie z teorią kwasów i zasad Pearsona [104].

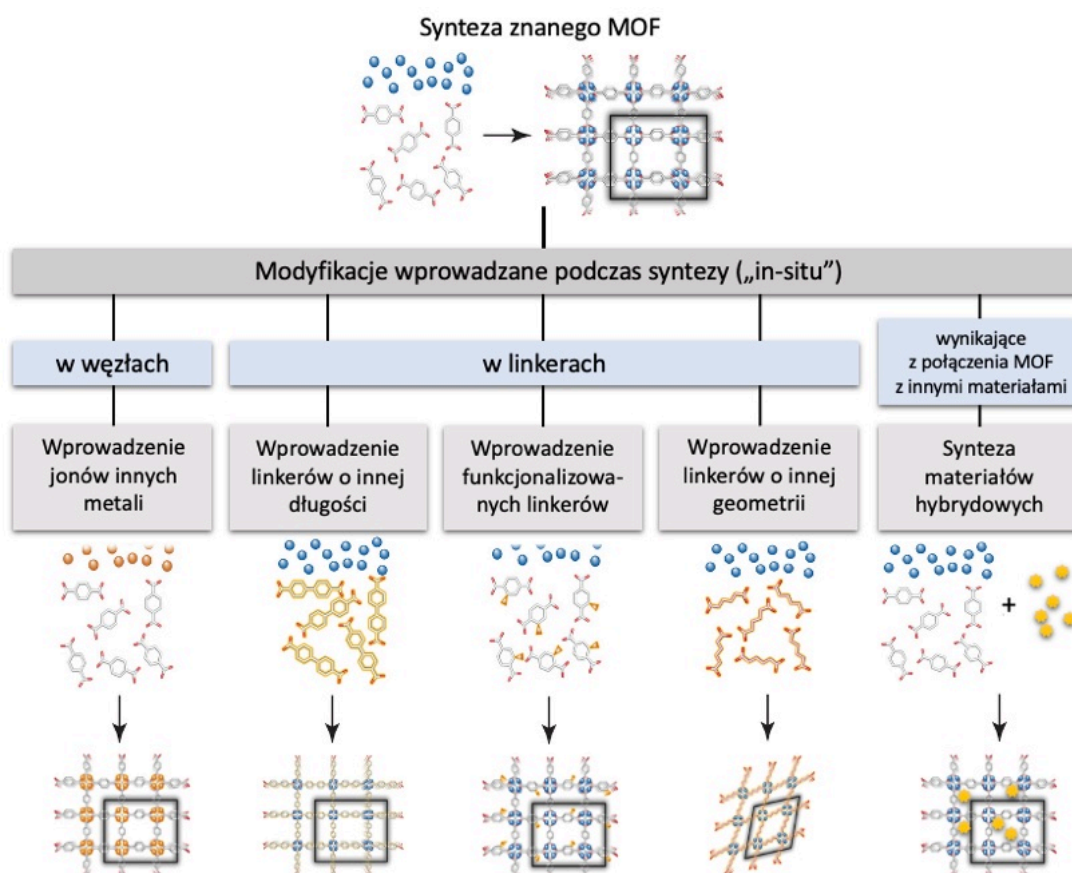
Niezaprzeczalnie najważniejszą cechą MOF jest możliwość wszechstronnej modyfikacji pozwalającej na zaprojektowanie materiału przeznaczonego do konkretnych zastosowań. Na przykład, przez odpowiedni dobór węzłów metalicznych i linkerów organicznych można otrzymać MOF o sztywnej strukturze lub takie, których szkielety są elastyczne i łatwo ulegają modyfikacjom pod wpływem bodźców zewnętrznych lub w obecności cząsteczek gości [74]. Można też otrzymać materiały wykazujące się m.in. biokompatybilnością i niską cytotoksycznością [105,106], właściwościami luminescencyjnymi [100,107], fotokatalitycznymi [65] czy akustycznymi i piezoelektrycznymi [108].

3.3. Metody modyfikacji szkieletów metalo-organicznych

Jak zaznaczono w podrozdziale 3.2, szkielety metalo-organiczne mogą być modyfikowane w celu ulepszenia ich właściwości fizykochemicznych lub poszerzenia możliwości ich zastosowania. Modyfikacje mogą być wprowadzane już podczas syntezy (modyfikacje „*in-situ*”) oraz po syntezie na drodze modyfikacji postsyntetycznych (ang. *post-synthetic modification (PSM)*).

3.3.1. Modyfikacja MOF w trakcie syntezy

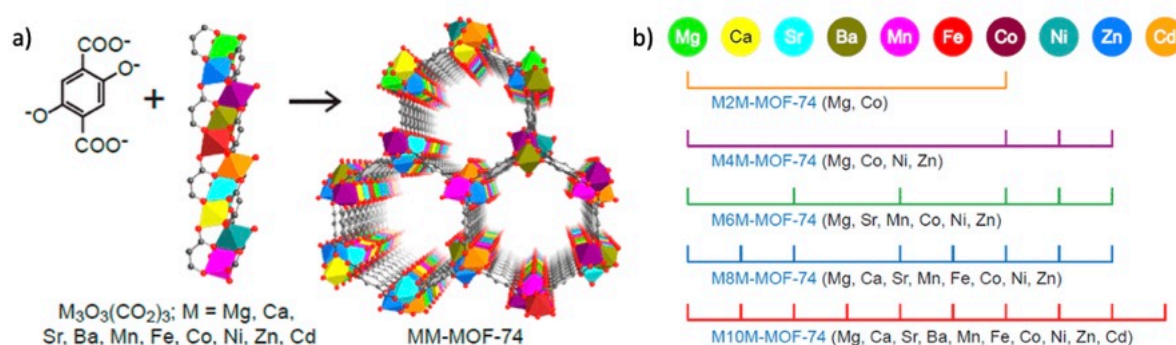
Wśród modyfikacji wprowadzanych „*in-situ*”, wyróżniamy wymianę jonów metali w węzłach, wprowadzenie linkerów zawierających grupy funkcyjne, wymianę ligandów organicznych na linkery o innej długości lub innej geometrii, a także wprowadzenie cząsteczek bądź innych materiałów do sieci MOF podczas jej wzrostu (Rys. 10).



Rys. 10. Modyfikacje szkieletów metalo-organicznych po syntezie. Opracowano na podstawie [109].

Częściowe bądź całkowite zastąpienie jonów metalu w węzłach jonami innego metalu jest jedną ze strategii modyfikacji „*in-situ*”, która znacznie przyczyniła się do rozszerzenia wachlarza znanych dzisiaj szkieletów metalo-organicznych. Dzięki zastosowaniu tej ścieżki możliwe jest otrzymanie materiałów typu MOF o takiej samej topologii jak ich niemodyfikowane odpowiedniki, ale zawierających inne mono- bądź multimetaliczne węzły. Planując syntezę modyfikowanego szkieletu metalo-organicznego należy pamiętać, że ich stabilność głównie jest zdeterminowana przez siłę wiązania metal-ligand, dlatego pożądane są połączenia jonów metali o wysokim ładunku (mocnych kwasów Lewisa) z ligandami karboksylanowymi (mocne zasady Lewisa) [110]. Dobrze znanymi przykładami są tutaj np.

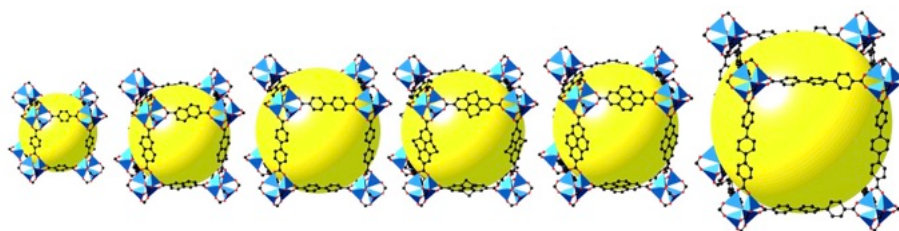
seria MIL-101 (w szczególności MOF zawierające Cr), a także szkielety metalo-organiczne oparte na cyrkonie, które zbudowane są z węzłów $Zr_6O_4(OH)_4$ z karboksylanowymi linkerami [111]. W przypadku MOF z multimetalicznymi węzłami jest podobnie – wprowadzenie jonu o mniej kwaśnym charakterze spowoduje zmniejszoną stabilność chemiczną i termiczną utworzonego materiału. Obecność w strukturze jonów o mniejszej wartościowości spowoduje deficyt ładunku, który należy zrekompenzować przez wprowadzenie kationów [110]. Istotną rolę odgrywa także promień jonowy różnych kationów – zbyt duże różnice w rozmiarze promienia jonowego mogą utrudnić równomierną dystrybucję obu kationów w SBU szkieletów metalo-organicznych [112]. Ponadto syntezując materiały bimetaliczne należy pamiętać, że wprowadzone do roztworu reakcyjnego kationy metali powinny reagować równocześnie, aby uniknąć tworzenia się dwóch monometalicznych MOF [113]. Badania nad syntezą multimetalicznych szkieletów metalo-organicznych prowadził m.in. Yaghi z zespołem, opierając się na strukturze o topologii MOF-74 [112]. Otrzymali oni pięć izoretikularnych MOF zawierających kwas 2,5-dihydroksytereftalowy i różne dwuwartościowe jony metali (Rys. 11). Na podstawie uzyskanych wyników, autorzy zauważyli, że Mg, Mn, Ni, Zn i Cd są łatwiej wbudowywane do struktury MOF-74 niż Ca, Sr i Ba co prawdopodobnie wynika liczby koordynacyjnej, którą zwykle przyjmują (6 dla Mg, Mn, Ni, Zn i Cd oraz 8 dla Ca, Sr i Ba) Jednakże okazało się, że nie tylko liczba koordynacyjna wpływa na stężenie poszczególnych jonów w multimetalicznych MOF-74, bowiem znaczenie ma także pH mieszaniny reakcyjnej, rozpuszczalność, reaktywność oraz sfera koordynacyjna jonów poszczególnych metali.



Rys. 11. Multimetaliczny MOF-74 zawierający jony dziesięciu różnych metali w strukturze (a), kombinacje jonów metali wykorzystanych do syntezy MOF-74 (b) [112].

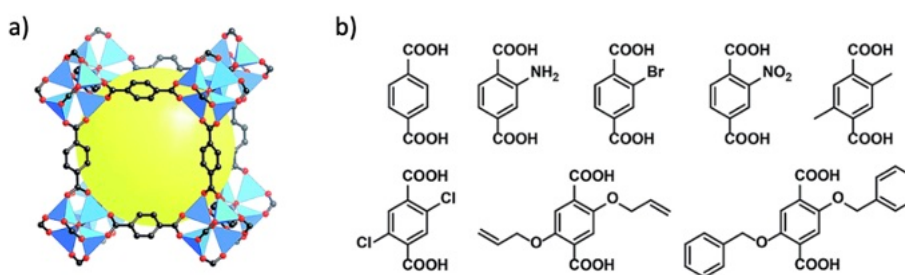
Inną metodą modyfikacji MOF jest zastąpienie linkerów organicznych ligandami o innej długości, zachowując pierwotną topologię szkieletu. Pionierskie badania w tej

dziedzinie prowadził zespół prof. Yaghiego, opierając swój koncept na „wydłużaniu” linkerów w materiale o akronimie MOF-5 zawierającym cynkowe węzły. W ten sposób powstała seria materiałów izoretikularnych (o tej samej topologii) o zaprojektowanej wielkości porów (Rys. 12) [114]. Serie izoretikularnych szkieletów metalo-organicznych powstawały także w oparciu o rozszerzanie innych struktur, np. HKUST-1 składającej się z jonów miedzi(II) i anionów kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego [84].



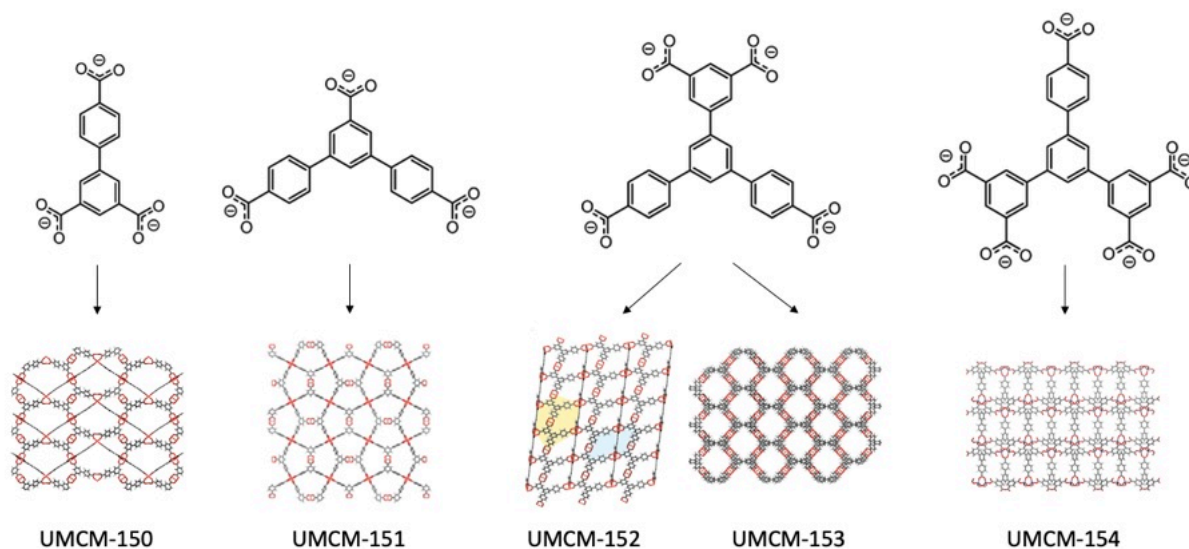
Rys. 12. Seria izoretikularnych szkieletów metalo-organicznych o topologii MOF-5 [114].

Na koncepcji serii materiałów izoretikularnych bazuje także synteza szkieletów metalo-organicznych z wykorzystaniem funkcjonalizowanych linkerów. W tym przypadku, dzięki wprowadzeniu metaloligandów lub ligandów organicznych zawierających dodatkowe grupy funkcyjne, możliwe jest dopasowanie właściwości materiału do oczekiwań (m.in. w wyniku obecności konkretnych grup funkcyjnych w sieci czy wprowadzeniu dodatkowego metalu) bez zmiany jego topologii. Takie podejście umożliwia otrzymanie MOF, które łączą zalety macierzystego materiału, m.in. wynikające z typu metalu w węzłach czy topologii struktury oraz obecności grup funkcyjnych w modyfikowanych linkerach [115]. W przypadku omawianej wcześniej grupy materiałów o topologii MOF-5, obok szkieletów metalo-organicznych zawierających różnej długości linkery, utworzono także grupę MOF zbudowanych z ligandów organicznych z grupami funkcyjnymi (zarówno sieci zawierające jeden typ ligandów jak i ich mieszaninę, tzw. MTV-MOF (Rys. 13)) [114,116]. Podobne grupy szkieletów metalo-organicznych utworzono także w oparciu o inne struktury, np. UiO-66 [77].



Rys. 13. MOF-5 (a) i linkery wykorzystywane do syntezy serii modyfikowanych szkieletów metalo-organicznych o topologii MOF-5 (b) [115].

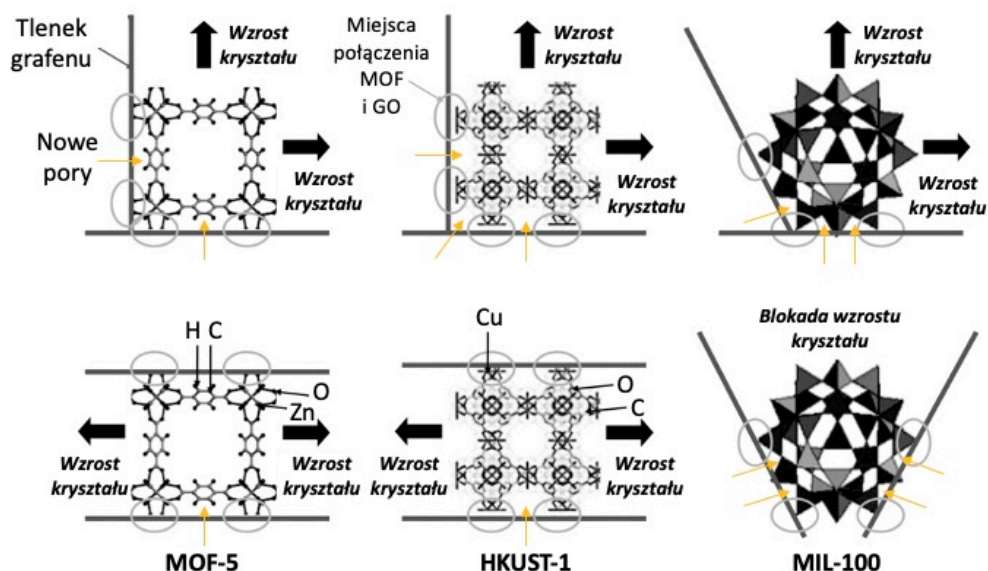
Możliwe jest także wprowadzenie modyfikacji przez wykorzystanie w syntezie linkerów o zmodyfikowanej geometrii. W tym przypadku otrzymuje się szkielety metalo-organiczne zawierające te same jony metali, ale różniące się topologią, co ma istotny wpływ na ich właściwości fizykochemiczne, m.in. porowatość czy zdolności sorpcyjne. Przykładem modyfikacji tego typu jest rodzina szkieletów metalo-organicznych o akronimach UMCM-150, UMCM-151, UMCM-152, UMCM-153 i UMCM-154 (Rys. 14), która powstała z wykorzystaniem jonów Cu^{2+} i linkerów o zmienionej geometrii (w odniesieniu do linkera obecnego w UMCM-150, tj. anionów kwasu bifenylo-3,4',5-trikarboksykowego) [117,118].



Rys. 14. Linkery wykorzystywane w syntezie szkieletów metalo-organicznych z rodziny UMCM oraz widoki ich sieci wzdłuż osi *a*. Opracowano na podstawie [118].

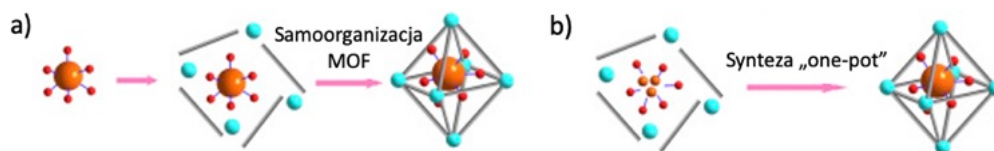
Ostatnią metodą modyfikacji szkieletów metalo-organicznych „*in situ*” jest synteza hybryd (inaczej kompozytów) łączących MOF z innymi materiałami, np. nanocząstkami metali, polimerami, krzemionką czy materiałami węglowymi [119]. Dzięki takiemu połączeniu utworzone materiały zyskują funkcjonalności, których nie mają niemodyfikowane struktury MOF. Część kompozytów można otrzymać zarówno „*in-situ*”, jak i na drodze postsyntetycznej modyfikacji, jednak w przypadku niektórych z nich preferowaną ścieżką syntezy jest wzrost kryształów MOF w mieszaninie reakcyjnej zawierającej drugi składnik kompozytu. Przykładem mogą być tutaj materiały MOF/tlenek grafenu (MOF/GO), które otrzymuje się w syntezie solwotermalnej wykorzystując roztwór prekursorów metali i linkerów organicznych ze zdyspergowaną w nim porcją GO [120]. Taka metoda syntezy zakłada reakcję chemiczną między składnikami MOF, a grupami funkcyjnymi GO, umożliwiając otrzymanie nowego materiału hybrydowego o ulepszonych właściwościach w stosunku do jego komponentów,

a także powstanie nowych porów między kryształami MOF i arkuszami GO (Rys. 15). W przypadku fizycznej mieszaniny otrzymanej w wyniku połączenia zsyntezowanych wcześniej składników nie obserwuje się efektu synergicznego [121]. Wśród znanych kompozytów MOF/GO można wymienić m.in. MOF-5/GO, MIL-100/GO [122] i HKUST-1/GO [121].



Rys. 15. Wzrost kryształów MOF-5, HKUST-1 i MIL-100 między arkuszami GO [122].

Innym przykładem kompozytu MOF otrzymanego „*in-situ*” są hybrydy zawierające cząstki lub cząsteczki enkapsulowane w porach szkieletów metalo-organicznych. Tego typu zabieg zwiększa stabilność enkapsulowanych materiałów polepsza właściwości MOF lub nadaje im nową funkcjonalność wynikającą z obecności „gości” w porach. Popularnym przykładem takich kompozytów są nanocząstki metali (NPs), głównie metali szlachetnych, enkapsulowane w MOF [123]. Synteza hybryd NPs@MOF „*in-situ*” może opierać się na dwóch różnych strategiach, tj. „*bottle-around-ship*” (BAS) oraz synteza typu „*one-pot*” (Rys. 16) [119].



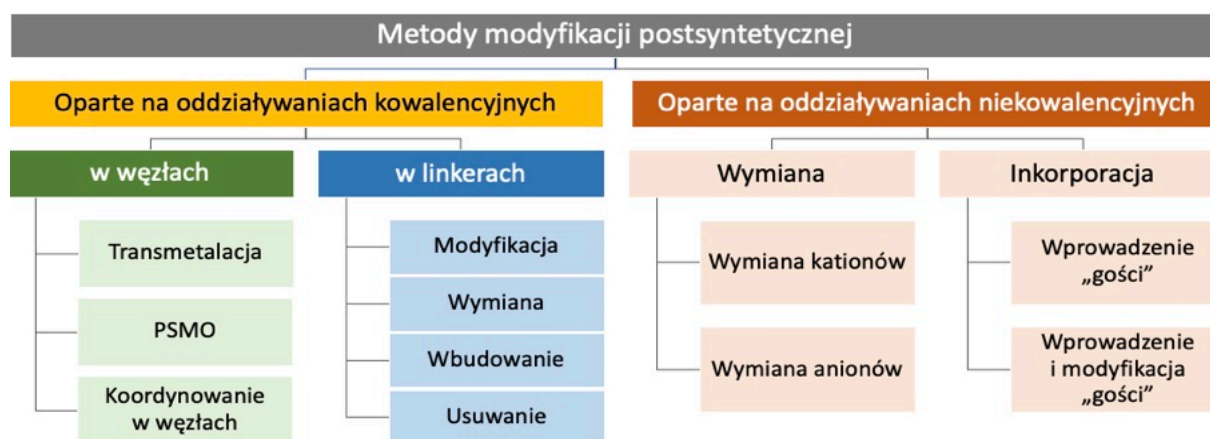
Rys. 16. Strategie enkapsulacji NPs w MOF podczas syntezy: „*bottle-around-ship*” (a) i synteza typu „*one-pot*” (b) [119].

Metoda BAS odnosi się do samoorganizacji MOF wokół NPs dodanych wcześniej do roztworu reakcyjnego. Najbardziej istotne w syntezie kompozytów NPs@MOF jest uniknięcie

agregacji nanocząstek lub ich degradacji podczas syntezy szkieletu metalo-organicznego (np. w wyniku działania wysokiej temperatury bądź niszczącego środowiska reakcyjnego) oraz ułatwienie samozarodkowania kryształów MOF. Rozwiązaniem może być np. wprowadzenie środka powierzchniowo-czynnego, który nie tylko stabilizuje nanocząstki, ale także równoważy energię międzyfazową między składnikami kompozytu, ułatwiając przyrost kryształów MOF wokół NPs [119]. Przykładami kompozytów otrzymanymi metodą BAS są m.in. Pt@UiO-66 [124] czy Au@ZIF-8 i Pt@ZIF-8 [125]. Synteza typu „one-pot” opiera się na podobnych założeniach jak metoda BAS, jednak zamiast gotowych NPs, obok prekursorów szkieletu metalo-organicznego do roztworu reakcyjnego, dodaje się również prekursorzy nanocząstek. Synteza NPs@MOF z prekursorów jest niezwykle atrakcyjna, gdyż jest łatwa do skalowania, a także umożliwia skrócenie czasu i redukcję kosztów wytworzenia kompozytu [119]. Należy jednak pamiętać o konieczności zrównoważenia tempa zarodkowania i wzrostu NPs oraz szkieletu metalo-organicznego (np. w przypadku kompozytu Pt@UiO-66 przez wykorzystanie DMF i H₂ przyspieszającego redukcję jonów platyny i kwasu octowego, który spowalnia tworzenie się UiO-66) [119,126]. W MOF można enkapsulować także inne cząstki lub cząsteczki, np. polioksometalany [127], enzymy [128], leki i barwniki [129] czy kropki kwantowe [130].

3.3.2. Postsyntetyczna modyfikacja MOF

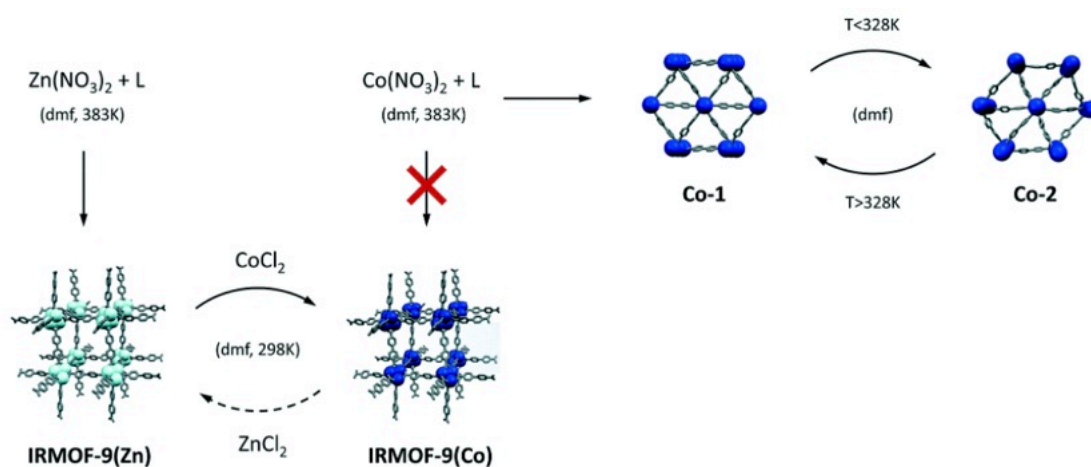
Modyfikacje postsyntetyczne (PSM) polegają na zmianie składu i właściwości uprzednio zsyntezowanych MOF z zachowaniem struktury krystalicznej. PSM można klasyfikować na wiele uzupełniających się sposobów, m.in. ze względu na sposób wprowadzenia modyfikacji, tj. w metalicznych węzłach, w linkerach oraz przez wprowadzenie cząsteczek/cząstek „gości” (Rys. 17) [131].



Rys. 17. Klasyfikacja postsyntetycznych modyfikacji szkieletów metalo-organicznych [131,132].

Jak wskazano na Rys. 17, wśród postsyntetycznych modyfikacji MOF wyróżnia się metody oparte na oddziaływaniach kowalencyjnych w węzłach metalicznych i linkerach, oraz metody oparte na działaniach niekowalencyjnych, polegające na wymianie jonów i wprowadzaniu cząstek gości.

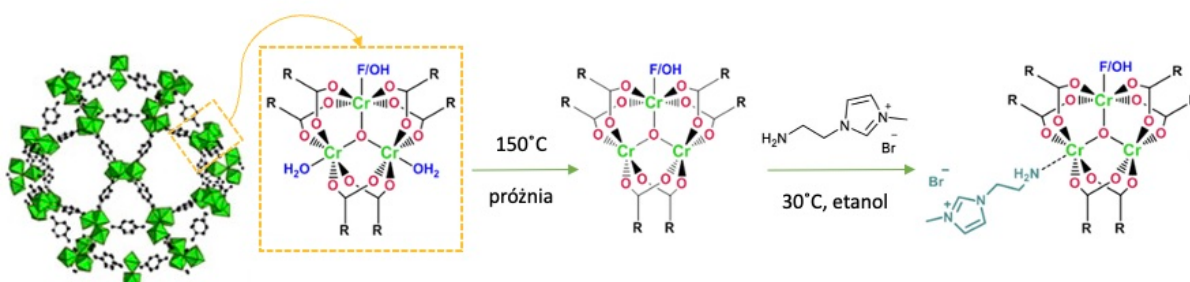
Modyfikacja MOF w węzłach metalicznych jest prowadzona na drodze transmetalacji, postsyntetycznej metatezy i utleniania (ang. *post-synthetic metathesis and oxidation (PSMO)*) lub poprzez koordynowanie innych związków. Transmetalacja, inaczej nazywana postsyntetyczną wymianą metali (ang. *post-synthetic metal exchange (PSME)*) polega na zerwaniu wiązań koordynacyjnych między cząsteczkami linkera a jonami metalu w węzłach, a następnie na utworzeniu nowych wiązań między tymi samymi ligandami organicznymi i jonami innego metalu, który wprowadzono do roztworu reakcyjnego. Częściowa bądź całkowita wymiana jonów metali w klastrach zależy od kilku czynników, m.in. labilności jonów metali już obecnych w szkielecie metalo-organicznym, preferencji walencyjnych i koordynacyjnych jonów, które mają być wprowadzone do struktury MOF, rozpuszczalnika użytego w procesie wymiany oraz stabilności powstałego szkieletu metalo-organicznego. Jednakże należy nadmienić, że w większości przypadków całkowita wymiana jonów nie jest możliwa [131]. Canossa i współpracownicy [133] opisali jeden z przykładów zakończonej z sukcesem transmetalacji, która opierała się na wymianie jonów cynku na jony kobaltu w strukturze IRMOF-9 (Rys. 18). Procedura wymiany obejmowała pozostawienie otrzymanego wcześniej IRMOF-9(Zn) w roztworze CoCl_2 w DMF czego efektem był IRMOF-9(Co). PSME jest jedyną ścieżką otrzymywania MOF o topologii IRMOF-9 zawierającego kobalt. Na drodze syntezy bezpośredniej (tj. przy użyciu prekursora metalu i linkerów) otrzymuje się inną strukturę.



Rys. 18. Schemat syntezy szkieletów metalo-organicznych zawierających kobalt (L =kwas bifenylo-1,4-dikarboksylowy) [133].

Interesującym sposobem modyfikacji MOF jest postsyntetyczna metateza i utlenianie (ang. *post-synthetic metathesis and oxidation (PSMO)*), która pozwala na otrzymanie MOF zawierających mocne kwasy Lewisa (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} czy Ti^{4+}), czego nie można dokonać stosując metody klasyczne [131,134]. Liu i współpracownicy [134] opracowali ścieżkę syntezy pozwalającą na otrzymanie PCN-426-Fe(III) i PCN-426-Cr(III) poprzez wymianę pierwotnie występujących w PCN-426 jonów Mg^{2+} na jony Fe^{2+} lub Cr^{2+} , a następnie ich utlenieniu w powietrzu odpowiednio do Fe^{3+} i Cr^{3+} .

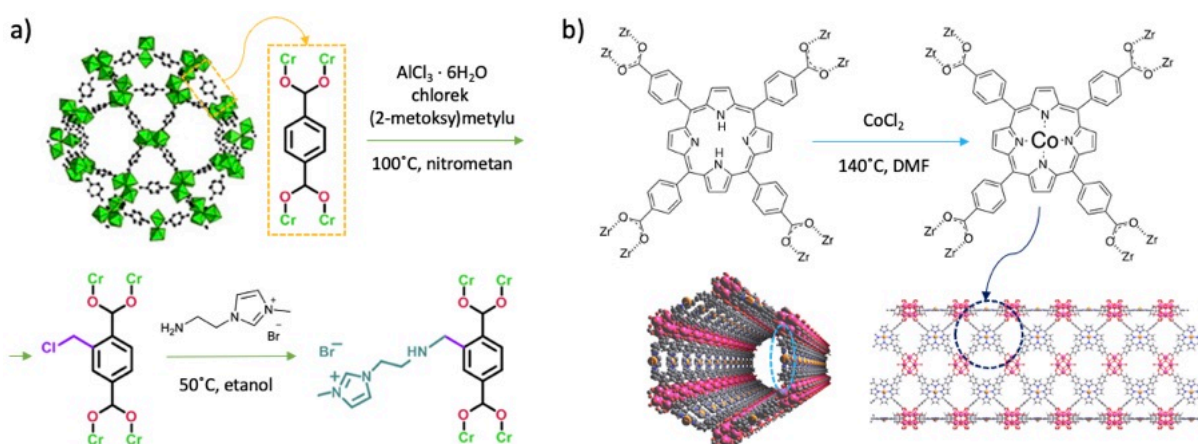
Szkielety metalo-organiczne mogą być też postsyntetycznie modyfikowane przez koordynowanie jonów metali (bądź ich kompleksów) do określonych atomów w węzle metalicznym, np. do atomów tlenu w ugrupowaniach karboksylanowych, które wiążą jony metali [45,131]. Innym sposobem funkcjonalizacji węzłów jest koordynowanie do atomów metalu związków organicznych zawierających donory elektronów, np. grupy $-\text{NH}_2$. Bahadori i inni [135] przedstawili metodę postsyntetycznej funkcjonalizacji MIL-101(Cr) przez immobilizację bromku 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowego. W pierwszym etapie MOF aktywowano w próżni w $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ a następnie zanurzono go w etanolewym roztworze bromku 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowego i pozostawiono na 24 h w $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ (Rys. 19).



Rys. 19. Schemat modyfikacji MIL-101(Cr) przez immobilizację bromku 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowego [135].

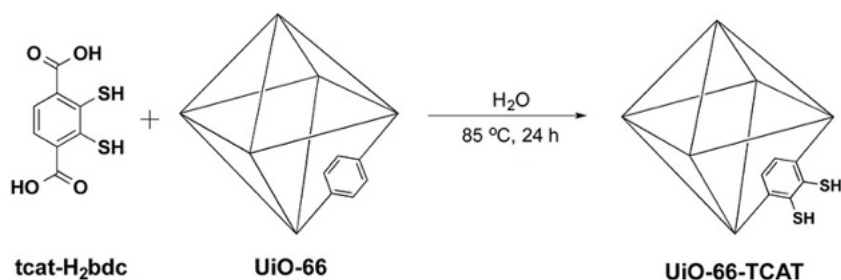
Postsyntetyczna modyfikacja MOF może być również prowadzona w obrębie linkerów [131]. Przykładem funkcjonalizacji linkerów jest wprowadzenie do jego cząsteczki grupy funkcyjnej (np. grupy chlorometylowej do kwasu tereftalowego w MIL-101(Cr), Rys. 20 a), a następnie substytucja atomu chloru bromkiem 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowym. Zmodyfikowany w ten sposób MOF, obok centrów kwasowych Lewisa zawiera także nukleofilowy kokatalizator. Takie związki mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych układów kompleks metalu-trzeciorzędowa sól amoniowa w reakcjach cykloadycji CO_2 do epoksydów [135]. Linkery w szkieletach metalo-organicznych funkcjonalizuje się również na drodze metalacji – zanurzając MOF z ligandami zawierającymi donory elektronów w roztworze

prekursora metalu i ogrzewanie przez określony czas można wprowadzić metale lub ich kompleksy (Rys. 20 b) [136].



Rys. 20. Schemat funkcjonalizacji MIL-101 przez wprowadzenie cząsteczki organicznej (bromku 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowego) (a), schemat metalacji linkerów porfirynowych w PCN-222 (b) [135,136].

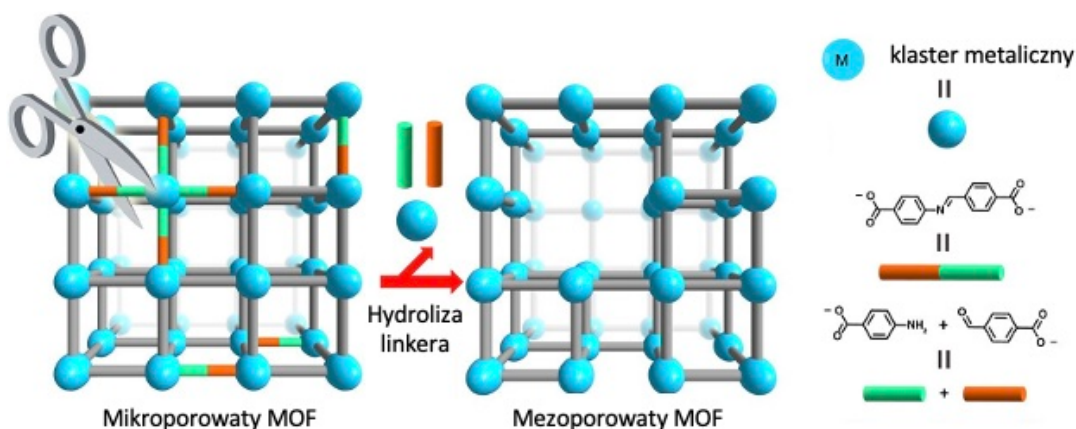
Aby zbudować nowy MOF na bazie istniejącego już materiału można dokonać częściowej lub całkowitej wymiany cząsteczek linkera na inny. Uzyskany w ten sposób MOF może posiadać strukturę podobną do szkieletu macierzystego lub taką, która znacznie różni się od niej np. rozmiarem porów. Planując wymianę ligandów w MOF należy uwzględnić kilka czynników: (i) stabilność kinetyczną i termodynamiczną obecnych i wprowadzanych linkerów, (ii) rozmiar i funkcjonalność nowych ligandów, oraz (iii) parametry samego procesu (np. temperaturę i czas) [131]. Procedura wymiany linkerów zwykle polega na zanurzeniu wybranego MOF w roztworze zawierającym nowy rodzaj linkera i ogrzewaniu mieszaniny w zamkniętym naczyniu przez określony czas. Przykładem takiej modyfikacji jest synteza UiO-66-TCAT zawierającego aniony kwasu 2,3-merkaptotereftalowego, którego otrzymanie w syntezie bezpośredniej jest niemożliwe (Rys. 21). UiO-66-TCAT po wprowadzeniu kompleksów palladu (możliwemu dzięki obecności grup -SH) jest bardzo aktywnym katalizatorem regioselektywnej funkcjonalizacji wiązań C-H [137].



Rys. 21. Synteza UiO-66-TCAT zawierającego aniony kwasu 2,3-merkaptotereftalowego [137].

Istotną wadą wymiany linkerów jest to, że zachodzi losowo, zatem niemożliwe jest kontrolowanie, które cząsteczki ligandów zostaną podstawione. Stąd też prowadzi się tzw. kilkietapowe podstawienie organicznych łączników we wcześniej wyznaczonym miejscu w strukturze MOF (ang. *sequential linker installation (SLI)*). Ta metoda znajduje zastosowanie podczas wymiany linkerów o różnej długości oraz gdy wprowadzane linkery posiadają grupy funkcyjne [138,139].

Przeciwieństwem do SLI jest celowe usuwanie cząsteczek linkera prowadzące do zdefektowanych, mezoporowatych MOF. Takie materiały otrzymuje się najczęściej na drodze hydrolizy bądź termolizy linkerów [140,141]. Yuan i wsp. [140] opisali syntezę i modyfikację PCN-160 z linkerami AZDC (azobenzeno-4,4'-dikarboksylan) oraz podatnymi na dysocjację cząsteczkami CBAB (4-karboksybenzylideno-4-aminobenzat). W wyniku hydrolizy kwasowej linkera CBAB i wymyciu powstałych w ten sposób anionów kwasu 4-aminobenzoesowego oraz kwasu 4-formylobenzoesowego otrzymano strukturę mezoporowatą bez utraty krystaliczności materiału (Rys. 22).

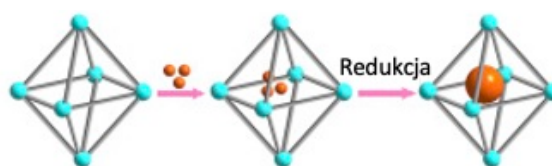


Rys. 22. Mezoporowaty szkielet metalo-organiczny otrzymany na drodze hydrolizy linkerów [140].

Postsyntetyczne modyfikacje MOF mogą być też prowadzone na drodze **wymiany kationów, jak i anionów w porach szkieletu MOF**. Są to modyfikacje oparte na oddziaływaniach niekowalencyjnych. Nouar i wsp. [142] modyfikowali DMA-rho-ZMOF dokonując wymiany DMA^+ na Na^+ (z wykorzystaniem roztworu NaNO_3). W kolejnym etapie kationy Na^+ zostały zastąpione kationami Li^+ lub Mg^{2+} . Z kolei wymiana anionów w porach MOF jest powszechnie stosowana w celu usunięcia cząsteczek modulatorów, które są dodawane do syntezy, aby np. zwiększyć krystaliczność otrzymanych produktów. Grupa prof. Kaskela [143] dokonała wymiany cząsteczek kwasu mrówkowego (modulatora) na jony Cl^- lub SO_4^{2-} w DUT-67 wykorzystując rozcieńczony kwas solny i siarkowy(VI). Takie samo

podejście jest stosowane w celu zwiększenia dostępności klastra metalicznego w innych materiałach, np. w PCN-222 [144].

Kolejnym sposobem modyfikacji MOF po syntezie jest **wprowadzenie cząsteczek „gości”**, czego dokonuje się najczęściej przez zanurzenie materiału w roztworze zawierającym cząsteczki, które mają znaleźć się w strukturze. Cząsteczki „gościa” mogą pozostawać w porach materiału w postaci niezmienionej lub zostać tam poddane pewnym modyfikacjom [131]. Na koncepcji wprowadzenia „gości” do porów MOF bazuje jedna ze strategii syntezy materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki, nazywana „*ship-in-a-bottle*” (SIB) (Rys. 23).



Rys. 23. Strategia enkapsulacji NPs w MOF po syntezie („*ship-in-bottle*”) [119].

Polega ona na wprowadzeniu prekursorów metali do MOF (i) na drodze impregnacji roztworem soli metalu, (ii) poprzez ucieranie MOF z prekursorem metalu w młynie kulowym czy (iii) za pomocą chemicznego osadzania par (ang. *Chemical Vapour Deposition (CVD)*). Wprowadzone do MOF prekursory metali są w kolejnym kroku redukowane wodorem (termicznie) lub roztworami reduktorów np. borowodorku sodu czy hydrazyny [119]. W celu redukcji prekursora metalu należy zastosować taką metodę, która będzie skuteczna, ale jednocześnie nie naruszy integralności MOF.

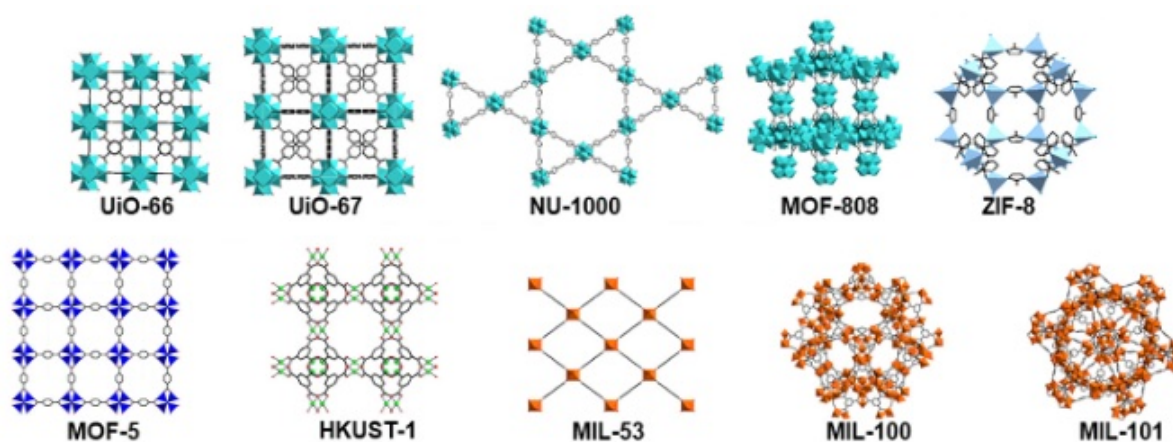
Najprostszą i najpowszechniej stosowaną metodą wprowadzania cząsteczek „gości” do porów MOF jest impregnacja. Impregnacja mokra (ang. *Excessive Liquid Impregnation (ELI)*) polega na zanurzeniu MOF w roztworze prekursora metalu. Po określonym czasie zmodyfikowany MOF jest oddzielany od roztworu przez filtrację lub sączenie i suszony. Ze względu na to, że objętość stosowanego roztworu jest większa niż objętość porów nośnika, po jego usunięciu w strukturze MOF pozostaną tylko jony metalu, które z nią oddziałują niekowalencyjnie [145]. Impregnacja pierwszej wilgotności (ang. *Incipient Wetness Impregnation (IWI)*), nazywana także impregnacją suchą opiera się na wprowadzeniu roztworu prekursora metalu o objętości zapewniającej wypełnienie porów MOF. Biorąc pod uwagę fakt, iż cała objętość rozpuszczalnika jest wchłaniana przez nośnik, straty fazy aktywnej są znikome. Z drugiej strony, zastosowanie metody IWI może powodować tworzenie aglomeratów na zewnętrznej powierzchni materiału porowatego (zwłaszcza przy dużym obciążeniu nośnika

metalem) [146]. Alternatywą dla impregnacji ELI i IWI może być tzw. metoda podwójnego rozpuszczalnika (ang. *Double Solvent Method (DSM)*) wykorzystująca układ dwóch niemieszających się rozpuszczalników – hydrofilowego (zazwyczaj wody) i hydrofobowego (zwykle n-heksanu). MOF rozprasza się w rozpuszczalniku hydrofobowym, natomiast w rozpuszczalniku hydrofilowym o objętości mniejszej niż objętość porów nośnika rozpuszczany jest prekursor metalu. Po zmieszaniu obu roztworów, prekursor metalu dostaje się do wnętrza hydrofilowych porów adsorbentu dzięki sile kapilarnej. Największą zaletą DSM jest minimalizowanie ryzyka agregacji fazy aktywnej na powierzchni MOF, natomiast wśród wad należy wymienić konieczność zastosowania szkodliwego dla środowiska n-heksanu [147]. Strategia „*ship-in-a-bottle*” jest chętnie stosowana do otrzymywania kompozytów MOF z enkapsulowanymi nanocząstkami metali [119]. Przykładem może być tutaj materiał Ni@MOF-5 [148], który został otrzymany poprzez mokrą impregnację MOF-5 etanolem roztworem Ni(acac)₂ (3 h w 60°C z ciągłym mieszaniem) i redukcję w przepływie N₂/H₂ (4:1, v/v) w temperaturze 340°C przez 3 h.

3.4. Zastosowanie szkieletów metalo-organicznych w katalizie

Ze względu na unikalne właściwości i możliwość dostrajania ich struktury przy użyciu metod opisanych w podrozdziale 3.3 szkielety metalo-organiczne są rozpatrywane jako interesujące materiały do zastosowania m.in.: w magazynowaniu gazów [114], katalizie [149], a także jako membrany [150], sensory [151] czy nośniki leków [152]. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie badaczy próbami zastosowania MOF jako katalizatorów ze względu na ich właściwości teksturalne i wyeksponowanie centrów aktywnych [90,153]. Dzięki modyfikacji MOF przez wprowadzenie grup funkcyjnych czy metali – zarówno w klastrach, jak i w formie enkapsulowanych nanocząstek można otrzymać struktury z komplementarnymi centrami aktywnymi (w tym katalizatory bifunkcyjne czy tandemowe) [154]. Możliwe jest także uzyskanie struktur o porach uszytych na miarę tj. takich, które umożliwiają szybki transfer reagentów, a także prowadzenie katalizy selektywnej pod względem kształtu i wielkości substratów [90,155]. Do słabych stron MOF zalicza się przede wszystkim ograniczoną odporność na działanie wysokich temperatur, która wynika z niskiej stabilności termicznej linkerów organicznych. Dodatkowo niektóre MOF ulegają dezaktywacji w kontakcie z innymi związkami chemicznymi [155]. Z tego względu MOF są wykorzystywane jako katalizatory syntezy specjalistycznych i wysokowartościowych chemikaliów [90], które mogą być otrzymywane w łagodnych warunkach.

Najpopularniejszymi szkieletami badanymi jako katalizatory są te o topologii UiO-66, UiO-67, MOF-808 i NU-1000 (zawierające w węzłach Zr, Ce i Hf) [46,156–162]; MOF-5 (zawierające Zn i jony innych metali) [148,163]; MIL-100 i MIL-101 (oparte na Cr, Al i Fe) [81,164,165]; MIL-53 (zawierające w węzłach Fe lub Al) [166,167]; HKUST-1 (Cu) [168–170] oraz ZIF-8 (oparte na jonach Zn) [171] (Rys. 24). Wymienione szkielety zawierają takie linkery organiczne jak: aniony kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego (UiO-66, MOF-5, MIL-101 oraz MIL-53), aniony kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (MOF-808, MIL-100, HKUST-1), aniony kwasu 4,4'-bifenylokarboksylowego (UiO-67), aniony kwasu 4,4',4'',4'''-(pireno-1,3,6,8-tetrylo)tetrabenzoesowego (NU-1000) oraz 2-metyloimidazol (ZIF-8).

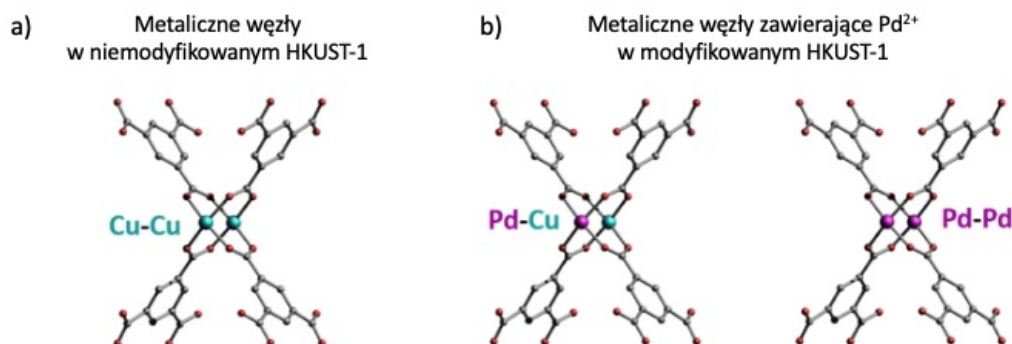


Rys. 24. Wybrane szkielety metalo-organiczne wykorzystywane jako katalizatory [155].

W celu zwiększenia aktywności katalitycznej, MOF poddaje się modyfikacjom wpływającym na ich skład chemiczny, właściwości teksturalne czy morfologię. Modyfikacje te polegają najczęściej na wprowadzeniu kwasowych lub zasadowych centrów aktywnych czy też celowe wywołanie defektów strukturalnych [172]. Zmianę właściwości kwasowo-zasadowych MOF realizuje się zazwyczaj przez wymianę jonów metali w węzłach na inne [173], metalację ligandów [136], enkapsulację nanocząstek metali [148], wprowadzanie grup funkcyjnych w linkerach [81], koordynowanie cząsteczek zawierających nukleofile do metali w węzłach [174]. Z kolei zmian morfologii czy właściwości sorpcyjnych MOF można dokonać poprzez zastosowanie innej niż zazwyczaj metody syntezy (podrozdział 3.1) [87].

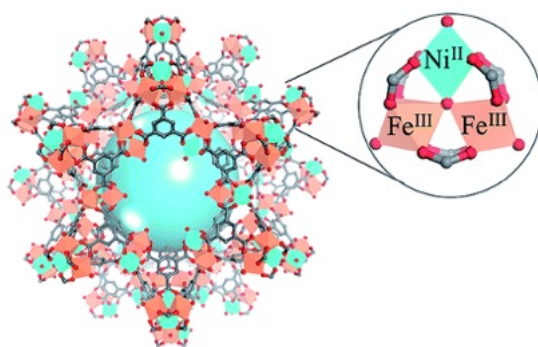
Guo i inni [173], w trakcie syntezy HKUST-1(Cu) (inaczej $[\text{Cu}_3\text{BTC}_2]_n$) wprowadzili do mieszaniny reakcyjnej jony Pd^{2+} w efekcie otrzymując szkielet $[\text{Cu}_{1.77}\text{Pd}_{1.23}(\text{BTC})_2]_n$ zawierający dimery Pd-Pd oraz Cu-Pd (Rys. 25). Wydajność reakcji utleniania alkoholu benzyłowego prowadzonej w temperaturze 130°C , pod ciśnieniem O_2 5 barów przez 7 h na nowopowstałym bimetalicznym materiale wynosiła aż 65%, podczas gdy na

niemodyfikowanym $[\text{Cu}_3\text{BTC}_2]_n$ zaledwie 5%. Przed reakcją oba materiały były aktywowane w 150°C .



Rys. 25. Miedziowe węzły w niemodyfikowanej strukturze HKUST-1 (a) oraz węzły zawierające pallad w modyfikowanych szkieletach o topologii HKUST-1 (b).

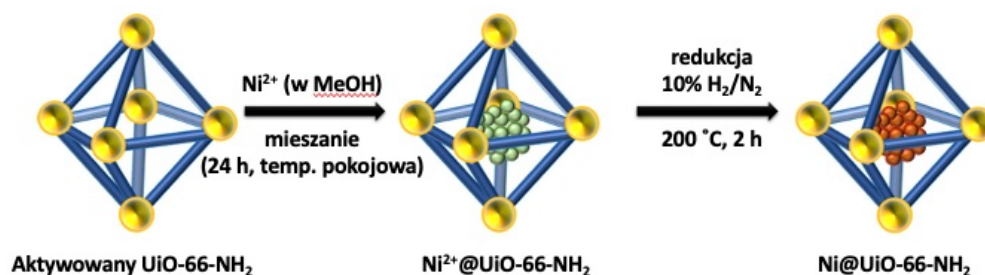
Z kolei Giménez-Marqués i współpracownicy [175], opracowali metodę syntezy bimetalicznego MIL-100(Fe,Ni), który okazał się być aktywnym katalizatorem reakcji β -pinenu z paraformaldehydem. Jako prekursor jonów Fe^{3+} , zamiast tradycyjnie używanej soli żelaza(III) wykorzystano metaliczne żelazo. Dzięki takiemu zabiegowi jony Fe^{3+} były stopniowo uwalniane do środowiska reakcyjnego zawierającego kationy Ni^{2+} oraz aniony kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego, co umożliwiło otrzymanie MIL-100(Fe,Ni) (Rys. 26) o zawartości jonów niklu 1, 3 i 5% wag. Stwierdzono, że wydajność do nopolu na MIL-100(Fe) wynosiła $<20\%$, a na MIL-100(Fe,Ni) zawierającym 5% wag. Ni^{2+} – 90% . Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C , pod ciśnieniem O_2 równym 1 atm. przez 10 h.



Rys. 26. Struktura MIL-100(Fe,Ni) oraz budowa węzła metalicznego zawierającego jony żelaza i niklu [175].

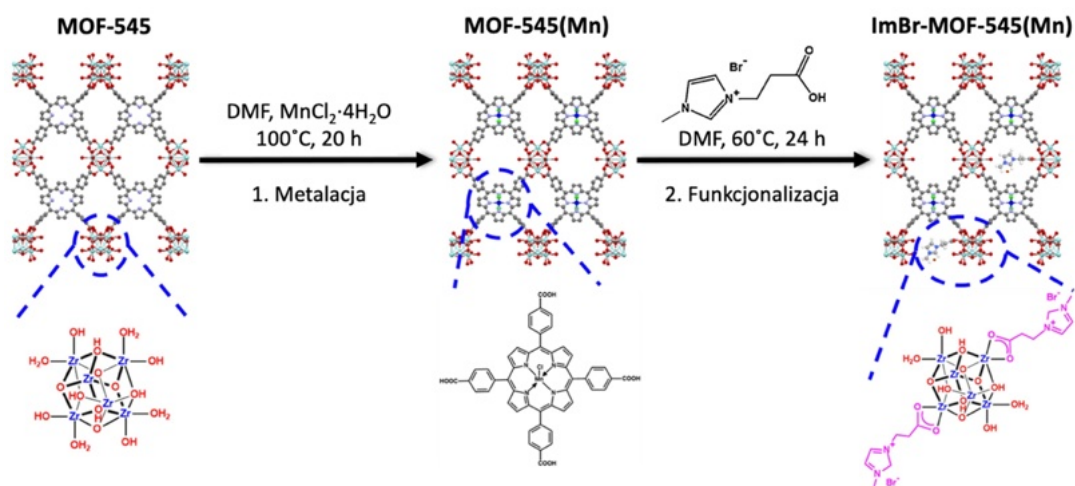
Singh wraz z zespołem [176] otrzymali multifunkcyjny katalizator $\text{Ni}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ zawierający centra kwasowe Brønsteda ($\text{Zr}-\text{OH}/\text{Zr}-\text{OH}_2$), centra zasadowe Lewisa (grupy $-\text{NH}_2$) oraz aktywne nanocząstki niklu. Materiał ten został wykorzystany jako katalizator reakcji cykloaddycji CO_2 do tlenku styrenu (ang. *styrene oxide*, *SO*). Wydajność węglanu

styrenu (ang. *styrene carbonate*, SC) wyniosła 45% i aż 98% gdy do środowiska reakcji wprowadzono kokatalizator – bromek tetrabutylamoniowy (TBAB). Z kolei na materiale UiO-66-NH₂ wydajność SC wyniosła 41 i 52% odpowiednio bez kokatalizatora i w jego obecności. Reakcję prowadziło przez 6 h w temperaturze 70°C pod ciśnieniem CO₂ 10 barów. Multifunkcyjny Ni@UiO-66-NH₂ otrzymano kilkietapowo. Najpierw zsyntezowano UiO-66-NH₂, zawierający węzły Zr₆O₈ i linkery z grupami aminowymi NH₂-H₂BDC, a następnie na drodze modyfikacji postsyntetycznej (strategia „*ship-in-a-bottle*”) w porach tego materiału enkapsulowano nanocząstki niklu (Rys. 27).



Rys. 27. Procedura enkapsulacji nanocząstek w UiO-66-NH₂ [176].

Yu i inni [144], wprowadzili do MOF-545 (inaczej PCN-222) dodatkowe centra aktywne Mn(III) na drodze postsyntetycznej metalacji linkerów porfiryńowych, a następnie sfunkcjonalizowali klastry metaliczne bromkiem 1-metylo-3-(2-karboksyetylo)imidazoliowym (ImBr) w efekcie uzyskując ImBr-MOF-545(Mn) (Rys. 28).



Rys. 28. Procedura syntezy ImBr-MOF-545(Mn) [144].

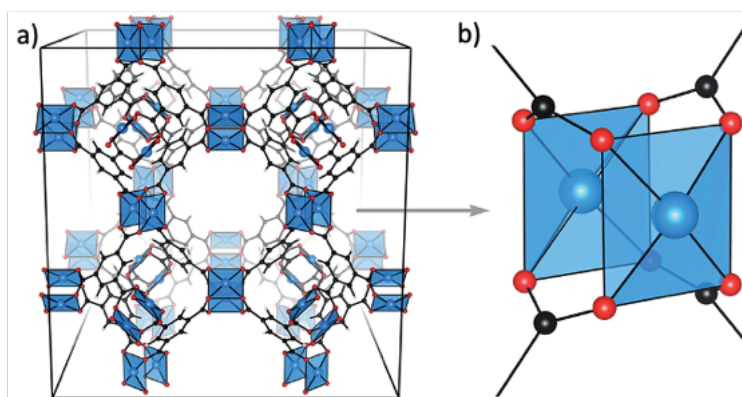
Dzięki obecności dwóch rodzajów centrów kwasowych Lewisa oraz jonowego linkera, ImBr-MOF-545(Mn) okazał się aktywny w obu etapach kaskadowej syntezy węglanu styrenu ze

styrenu i CO₂, a wydajność porządanego produktu wyniosła 95% (reakcję prowadzono przez 10 h w temperaturze 60°C pod ciśnieniem O₂ 5 barów i CO₂ 5 barów z udziałem aldehydu izomasłowego w roli reduktora). Stwierdzono, że centra Mn(III) w porfirynach katalizują reakcję epoksydacji olefin natomiast klastry Zr₆O₈ oraz linkery ImBr umożliwiają otrzymanie cyklicznych węglanów z uzyskanych w pierwszym etapie epoksydów.

3.5. Przegląd struktur MOF badanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej

3.5.1. HKUST-1

HKUST-1 (Cu₃(BTC)₂ lub MOF-199, Rys. 29 a) po raz pierwszy został opisany przez Chui i współpracowników w 1999 roku (naukowcy pracowali m.in. na Hong Kong University of Science and Technology, skąd pochodzi nazwa struktury) [79]. Jest to szkielet metalo-organiczny składający się z układu węzłów łopatkowych (ang. *paddlewheel*) zawierających dwa atomy miedzi (Rys. 29 b) koordynowane w trzech wymiarach, trikarboksylanem 1,3,5-benzenu (BTC³⁻) [177].



Rys. 29. Koordynacyjnie nienasycona struktura HKUST-1 (a), węzeł łopatkowy występujący w HKUST-1 (b). Kolorem czarnym oznaczono atomy węgla, czerwonym atomy tlenu, niebieskim atomy miedzi i białym atomy wodoru [177].

Cu₃(BTC)₂ tworzy sześciennie struktury przez połączenie SBU z innymi jednostkami przez współdzielenie narożnika czego efektem jest trójwymiarowy układ porów o charakterystycznym kwadratowym kształcie i stosunkowo dużych rozmiarach (9 Å x 9 Å) [79]. HKUST-1 krystalizuje z topologią tbo w grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$ ze stechiometrycznymi ilościami cząsteczek wody skoordynowanymi do każdego jonu Cu²⁺. Cząsteczki wody można usunąć przez ogrzewanie otrzymanego materiału pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego powstaje aktywowana (bezwodna) struktura z wolnymi miejscami koordynacyjnymi na atomach miedzi [177].

Materiały MOF o akronimie HKUST-1 otrzymuje się wykorzystując niemal każdą z wymienionych w podrozdziale 3.1 metod [88], jednakże znakomita większość spośród opublikowanych doniesień dotyczy struktur zsyntezowanych metodą solwotermalną lub hydrotermalną. Poza wyborem sposobu syntezy, wielkość kryształów $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ i ich morfologia może być modyfikowana przez zmianę czasu trwania syntezy oraz zastosowanych prekursorów [178], a także przez użycie czynników ułatwiających krystalizację, np. TEA [179] czy związków powierzchniowo-czynnych, np. CTAB [180].

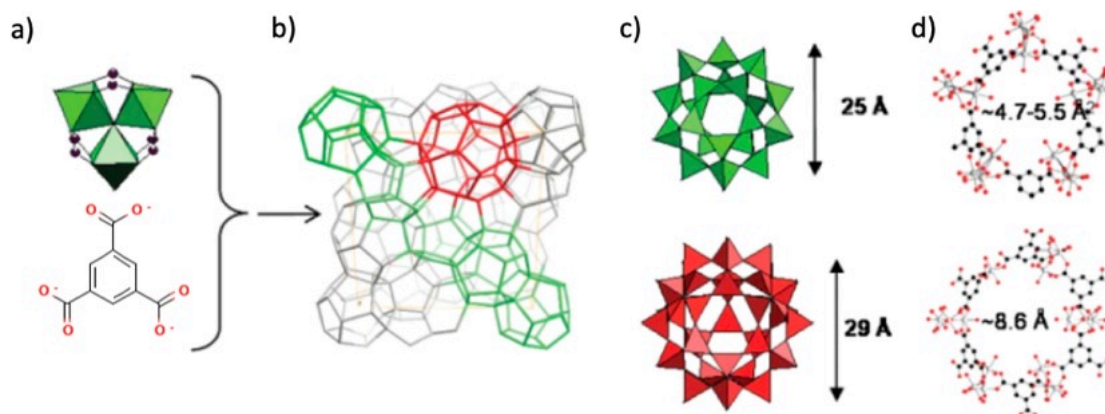
Do zalet HKUST-1 zalicza się wspomnianą wyżej strukturę krystaliczną, rozwiniętą powierzchnię właściwą (powierzchnia BET wynosi zwykle od 600 do 1700 m^2/g) [181,182], trwałą porowatość (objętość porów sięga nawet 0,71 cm^3/g) [183] oraz stabilność termiczną do temperatury 240°C [79]. Aktywowany HKUST-1 charakteryzuje się dużą pojemnością sorpcyjną w stosunku do wielu jonów lub cząsteczek [184–186], jak również wykazuje zdolność do skutecznego separowania mieszanin cząstek, np. gazów [187]. Ponadto jest przewodnikiem jonowym i elektrycznym oraz posiada właściwości katalityczne. Ze względu na to, że zarówno węzły łopatkowe Cu-Cu, jak i linkery BTC^{3-} występują w innych szkieletach metalo-organicznych, można zakładać, że wymienione powyżej cechy HKUST-1 wynikają nie tylko z jego składu, ale także ze specyficznej topologii [177].

HKUST-1 może być wszechstronnie modyfikowany zarówno przez substytucję jonów metali węzłach [173,188], jak i wprowadzenie zdefektowanych linkerów [189]. Możliwe jest także funkcjonalizowanie struktury przez koordynowanie związków do wolnych miejsc koordynacyjnych na Cu^{2+} [190]. Ważną ścieżką modyfikacji $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ jest tworzenie materiałów kompozytowych, np. zawierających nanocząstki metali [191] czy materiały węglowe (m.in. nanorurki węglowe [192] czy tlenek grafenu [121]). Dzięki swoim wyjątkowym właściwościom fizykochemicznym oraz możliwościom modyfikacji struktury, HKUST-1 jest jednym z najlepiej zbadanych i najczęściej wykorzystywanych MOF. W bazie Web of Science do dnia 17.04.2023 udokumentowanych zostało 2082 publikacji dotyczących omawianego materiału.

3.5.2. MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe) (**M**aterials **I**nstitute **L**avoisier) został po raz pierwszy zaprezentowany przez zespół profesora Féreya w 2007 roku [193], dołączając do opracowanej wcześniej struktury o tej samej topologii zawierającej jony Cr^{3+} w węzłach [194]. MIL-100(Fe) jest zbudowany z trimerów żelaza(III) koordynowanych anionami kwasu

1,3,5-benzenotrikarboksylowego (Rys. 30 a), które tworzą hybrydowe supertetraedry łączące się w przestrzenne struktury o zeolitowej architekturze typu MTN (Rys. 30 b). W trójwymiarowej sieci 3D są obecne pory o rozmiarach 25 i 29 Å (Rys. 30 c), dostępne przez okna o średnicach $\sim 4,7-5,5$ Å oraz $\sim 8,6$ Å (Rys. 30 d) [193]. MIL-100(Fe) krystalizuje w grupie przestrzennej $Fm3m$ [195].



Rys. 30. Model trimeru żelaza(III) oraz jonu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (a), widok jednej komórki elementarnej MIL-100(Fe) (b), modele porów w MIL-100(Fe) (c), pięciokątne i sześciokątne okna porów MIL-100(Fe) (d) [193].

MIL-100(Fe) jest zazwyczaj otrzymywany metodą hydrotermalną, stosując jako prekursor metaliczny żelazo i kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (w obecności HF lub HNO_3). Aby uniknąć konieczności użycia szkodliwych dla środowiska kwasów, możliwe jest wykorzystanie $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jako źródła jonów żelaza oraz NaOH wspomagającego deprotonowanie linkerów [196,197]. Ostatnio zaprezentowano także zieloną metodę syntezy MIL-100(Fe) z zastosowaniem 1,3,5-benzenotrikarboksylanu sodu, prowadzoną w temperaturze pokojowej [198]. Nieprzereagowane substraty, w tym częściowo skoordynowane ligandy organiczne, można usunąć po reakcji przez przemywanie wodą demineralizowaną, etanolem oraz roztworem wodnym fluorku amonu, a następnie wysuszyć [196,199]. Aby usunąć labilne linkery (cząsteczki rozpuszczalników) związane z atomami żelaza, a tym samym zwiększyć dostępność metalicznych klastrów oczyszczone materiały należy wysuszyć w podwyższonej temperaturze, najlepiej w warunkach próżniowych.

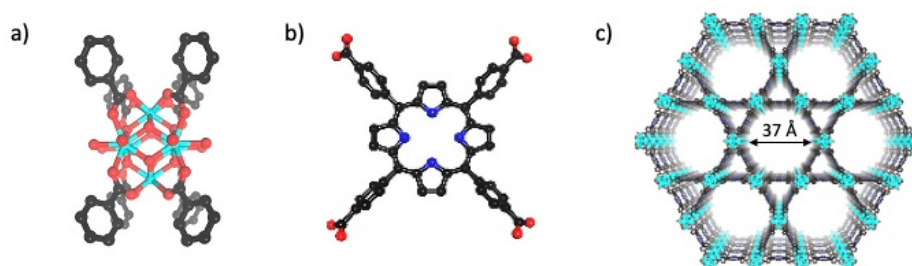
Wśród największych zalet MIL-100(Fe) wyróżnić należy rozwiniętą powierzchnię właściwą (nawet >2000 m^2/g), hierarchiczne pory o dużej objętości (do $1,15$ cm^3/g) [197], stabilność termiczną do 270°C w atmosferze utleniającej [193] i stabilność chemiczną w większości rozpuszczalników protonowych (przynajmniej przez 1-2 miesiące) [196]. Posiada on także nienasycone miejsca aktywne Lewisa wykazujące właściwości redoks [176].

Wymienione właściwości MIL-100(Fe) znajdują zastosowanie m.in. w adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej [200,201], katalizie [164,193]. Ponadto mając na uwadze jego nietoksyczność, możliwość wprowadzenia do jego porów związków organicznych i łatwość ich uwalniania, MIL-100(Fe) jest rozważany jako atrakcyjny nośnik farmaceutyków (także w terapii celowanej). Jest także obiecującym kandydatem do wykorzystania w bioobrazowaniu i fototerapii [202].

MIL-100(Fe) może być poddany wielu modyfikacjom w celu zwiększenia jego funkcjonalności. Jednym z częściej stosowanych rozwiązań jest wprowadzenie do węzłów jonów drugiego metalu, zarówno dwuwartościowych (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) [175,198], trójwartościowych (Al^{3+} , Cr^{3+}) [198,203], jak i czterowartościowych (Ti^{4+}) [198]. Wprowadzenie drugiego metalu do MOF może korzystnie wpłynąć na ich aktywność katalityczną m.in. w reakcji Prinsa [175] czy selektywnej redukcji NO_x [204]. MIL-100(Fe) jest także funkcjonalizowany poprzez przyłączanie związków organicznych do wolnych miejsc koordynacyjnych na atomach żelaza, co zwiększa pojemność sorpcyjną MOF [203]. Możliwe jest także tworzenie materiałów hybrydowych z nanocząstkami lub nanoklastrami metali [205,206], zeolitami [207], materiałami węglowymi [122] oraz polimerami [208], które próbuje się stosować w elektrokatalizie (reakcja wydzielania wodoru lub utleniania glikolu etylenowego) [206], wykrywaniu i usuwaniu zanieczyszczeń w roztworach wodnych [205,207], usuwaniu amoniaku ze strumienia gazu [122], także w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych [208].

3.5.3. PCN-222

Pierwsze doniesienie na temat PCN-222 (PCN – *porous coordination network*) nazywanego również MOF-545 opublikował zespół prof. Yagiego [209] w 2012 roku. PCN-222 składają się z ośmiościennych klastrów $\text{Zr}_6(\text{OH})_8$ (Rys. 31 a) połączonych z ośmioma porfirynewymi ligandami TCCP^{4-} (tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna) (Rys. 31 b).



Rys. 31. Węzły metaliczne $\text{Zr}_6(\text{OH})_8$ (a), linkery TCCP^{4-} (b), struktura PCN-222 w płaszczyźnie *ab* [210]. Kolorem czarnym oznaczono atomy węgla, czerwonym atomy tlenu, niebieskim atomy azotu, turkusowym atomy cyrkonu. Atomy wodoru zostały pominięte dla czytelności rysunku.

Ze względu na to, że tylko osiem krawędzi ośmiościanu Zr_6 jest mostkowanych przez ugrupowania karboksylanowe z linkerów, a pozostałe miejsca koordynacyjne są obsadzone grupami hydroksylowymi, symetria węzła jest zmniejszona. Dodatkowo pierścienie benzenowe ligandów TCCP są odchylone o $38,88^\circ$ od pozycji pierwotnej, typowej dla nieskoordynowanych cząsteczek. W efekcie otrzymywany jest szkielet metalo-organiczny o unikalnej strukturze 3D – w płaszczyźnie ab sieć PCN-222 tworzy wzór Kagome (Rys. 31 c), natomiast wzdłuż osi c sześciokątny kanał o średnicy 37 \AA [211]. MOF krystalizuje z topologią csq w grupie przestrzennej $P6/mmm$ [209].

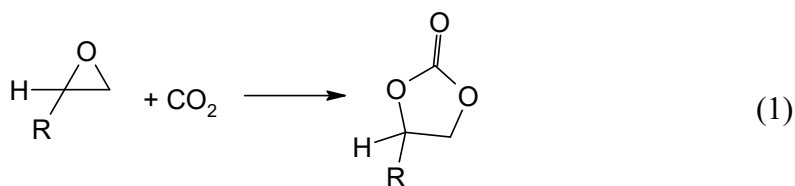
PCN-222 zazwyczaj otrzymuje się metodą solwotermalną w obecności takich czynników krystalizujących jak kwas mrówkowy [209], kwas benzoowy [211] lub kwas trifluorooctowy [144]. W celu zwiększenia dostępności klastra metalicznego, cząsteczki modulatorów i nieprzereagowanych substratów usuwa się przez przemywanie PCN-222 roztworem wodnym HCl, jak opisano w sekcji 3.3.2 [143,144,211]. PCN-222 jest zazwyczaj modyfikowany na drodze pre- lub postsyntetycznej metalacji linkerów jonami dwuwartościowymi (np. Fe^{2+} , Ni^{2+} [211], Cu^{2+} [209], Co^{2+} [136], Zn^{2+} , Mn^{2+} [212], [211], Pd^{2+} [213] lub Hg^{2+} [214]). Podejmowane są również próby uzyskania szkieletu zawierającego inne metale w węzłach, tj. hafnu [215] i ceru [216]. Ponadto możliwe jest koordynowanie związków organicznych do nienasyconych miejsc na atomach cyrkonu lub metali w linkerach [144,217], łączenie PCN-222 z innymi MOF (prowadzące np. do struktur typu „core-shell”) [218], czy tworzenie kompozytów z innymi materiałami (np. z nanocząstkami metali) [219].

PCN-222 jest materiałem krystalicznym o bardzo dobrych właściwościach teksturalnych. Jego powierzchnia właściwa sięga $2200 \text{ m}^2/\text{g}$, pojemność sorpcyjna wobec N_2 wynosi $1009 \text{ cm}^3/\text{g}$, a całkowita objętość porów to $1,56 \text{ cm}^3/\text{g}$. Materiał wyróżnia się też mezoporowatą strukturą z porami o średnicach 1,3 i 3,2 nm [211]. Struktura PCN-222 jest odporna na działanie wody, etanolu, kwasów i węglowodorów [209,220] oraz temperatury (do ok. 390°C w atmosferze utleniającej) [220]. Materiał wykazuje bardzo dobre właściwości adsorpcyjne, katalityczne i fotoelektrochemiczne [221]. Z związku z tym jest badany jako adsorbent gazów [222] i związków organicznych z roztworów wodnych [223], sensor cysteiny [214], katalizator w reakcjach cykloaddycji CO_2 do epoksydów i odwodornienia metanolu [136,212,219] oraz fotokatalizator syntezy artemisininu lub H_2 [210,215].

4. Synteza cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów

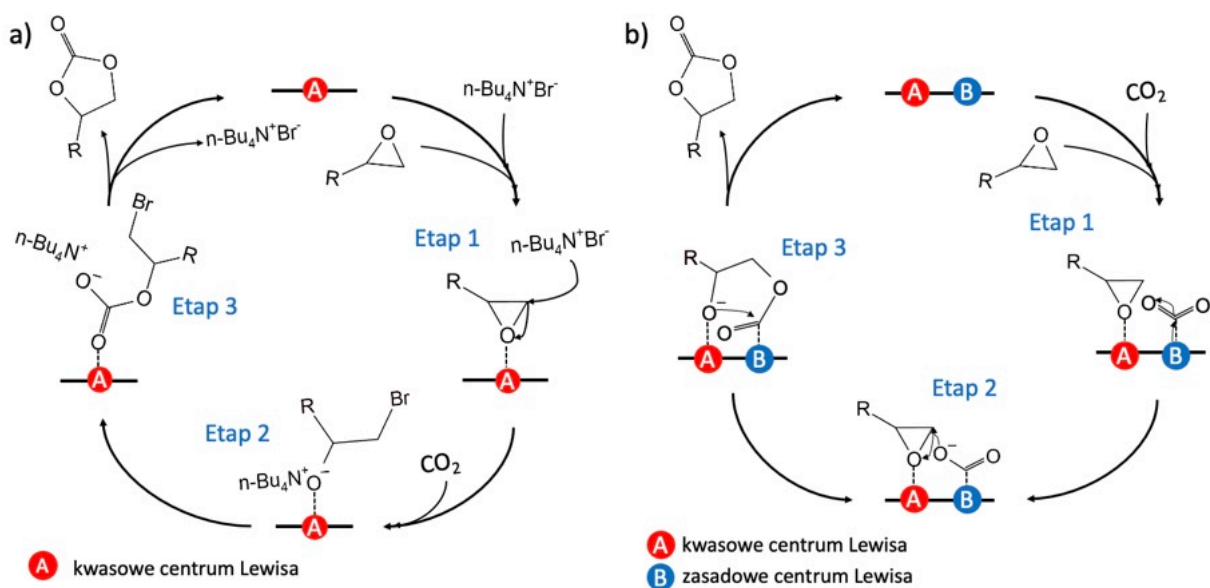
Zainteresowanie cyklicznymi węglanami organicznymi (ang. *cyclic organic carbonates* (OCs)) sięga lat 50. XX wieku, co jest związane ze znalezieniem obszarów ich praktycznego zastosowania, m.in. jako składniki elektrolitów w ogniwach litowo-jonowych, polarne rozpuszczalniki aprotyczne i półprodukty do syntezy chemikaliów specjalistycznych (ang. *fine chemicals*). Ponadto używa się ich jako składniki farb i olejów, a także surowce do produkcji poliwęglanów i poliuretanów, gdyż ulegają polimeryzacji z otwarciem pierścienia [50]. Pięcicozłonowe OCs są także wykorzystywane jako czynniki alkilujące dla amin aromatycznych, fenoli i tioli – otwarcie pierścienia zachodzi w dowolnej pozycji alkilenowej w obecności zasady, a następnie, w wyniku dekarboksylacji otrzymywane są funkcjonalizowane pierwszo- oraz drugorzędowe alkohole, które mogą podlegać dalszej modyfikacji. Proces ten jest stosowany m.in. do syntezy monomerów czy modyfikacji polimerów. Transestryfikację cyklicznych węglanów katalizowaną alkaliami wykorzystuje się zaś do syntezy węglanów liniowych (reakcja węglanu etylenu i metanolu prowadzi do otrzymania DMC i glikolu etylenowego) lub, w odpowiednich warunkach, pięcicozłonowych pochodnych pierścieniowych [50,224].

Cykliczne węglany organiczne w sposób konwencjonalny otrzymuje się w reakcji transestryfikacji dioli i fosgeny w obecności pirydyny i dichlorometanu [225]. Ze względu na to, iż fosgen jest toksycznym związkem syntezowanym w bardzo energochłonnym procesie z chloru i CO [226], coraz częściej stosowaną metodą syntezy OCs jest cykloaddycja CO₂ do epoksydów zgodnie z równaniem (1) [50].



Cykloaddycję CO₂ do epoksydów prowadzi się w obecności kwasowych lub zasadowych katalizatorów Lewisa oraz w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia co znacznie zmniejsza atrakcyjność tej metody otrzymywania OCs [50]. Dlatego w celu obniżenia kosztów ekonomicznych i ekologicznych istotne jest opracowanie katalizatorów, dzięki którym proces ten będzie zachodził w niskiej temperaturze i pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego. Mechanizm reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zwykle zakłada

zastosowanie katalizatora zawierającego centra kwasowe Lewisa i zasadowego kokatalizatora (Rys. 32 a). W etapie 1 kwasowy katalizator aktywuje epitenki czego efektem jest powstanie adduktów metal-epoksyd. Następnie dochodzi do ataku nukleofilowego kokatalizatora na pierścień epitenku i utworzenie półproduktów – oksyanionów, które reagują z CO_2 (Etap 2). W etapie 3 ma miejsce zamknięcie pierścienia i utworzenie pożądanego produktu, z jednoczesną regeneracją katalizatorów [50].



Rys. 32. Mechanizm cykloaddykcji CO_2 do epoksydów katalizowanej przez system katalizatorów (a) oraz katalizator dwufunkcyjny (b).

Ciekawym rozwiązaniem jest wykorzystanie w reakcji syntezy OCs katalizatora bifunkcyjnego, który posiada zarówno kwasowe, jak i centra zasadowe Lewisa (Rys. 32 b). W takim przypadku aktywacja CO_2 zachodzi na zasadowych miejscach aktywnych powodując przeniesienie ładunku na atom tlenu, co zwiększa charakter nukleofilowy ditlenku węgla (Etap 1). W kolejnym etapie atakuje on atom $\beta\text{-C}$ z mniejszą zawadą steryczną, umożliwiając otwarcie pierścienia epitenku i reakcję z CO_2 (Etap 2). W etapie 3 następuje zamknięcie pierścienia wewnątrzcząsteczkowego i utworzenie cyklicznego węglanu [227].

Reakcja otrzymywania cyklicznych węglanów zwykle jest prowadzona z udziałem homogenicznych systemów katalitycznych łączących kompleksy metali z nukleofilowymi kokatalizatorami [50,228]. Wśród najczęściej wykorzystywanych i najlepiej zbadanych związków metalo-organicznych można wyróżnić te oparte na metalach takich jak chrom [229], glin [230], żelazo [231], kobalt [232], cynk [233], magnez [234], mangan [235], a także pierwiastkach z grupy lantanowców [236]. Natomiast najpowszechniej stosowanymi kokatalizatorami są czwartorzędowe sole amoniowe i fosfoniowe [228], które mogą być także

używane jako samodzielne katalizatory [237]. Ponadto wykorzystuje się także ciecze jonowe [238] lub ich układy z solami metali [239], sole pirydynowe [240] czy halogenki metali [241]. Katalizatory homogeniczne charakteryzują się zwykle dużą aktywnością w reakcji cykloaddycji CO₂ do epitlenków. Z drugiej strony wymagają zastosowania wysokich temperatur i ciśnień (zwykle ponad 100°C i 10 atm.) i są trudne do odzyskania po reakcji katalitycznej [50]. Aby ułatwić recykling katalizatora podjęto próby immobilizowania wybranych katalizatorów na nośnikach, np. na krzemionce [239,240], jednakże w wielu przypadkach obserwuje się spadek ich wydajności [235]. Alternatywą mogą być katalizatory heterogeniczne, m.in. tlenki metali [228] czy zeolity [54,243], jednak w ich przypadku selektywność reakcji do pożądaných produktów jest niska lub konieczne jest zastosowanie wysokiej temperatury i ciśnienia, podobnie jak w przypadku katalizatorów homogenicznych.

4.1. MOF jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów

Materiały typu MOF są coraz częściej brane pod uwagę jako interesujące katalizatory różnych reakcji, w tym cykloaddycji CO₂ do epoksydów, ponieważ łączą w sobie najważniejsze zalety katalizatorów homo- i heterogenicznych, tj. krystaliczna struktura, rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność regularnych porów i wyeksponowanych centrów aktywnych, a także możliwość łatwego odzysku z mieszaniny reakcyjnej [90,153]. Dodatkowo, dzięki różnorodności klastrów metalicznych i linkerów oraz szerokiemu wachlarzowi metod modyfikacji, MOF oferują możliwość zaprojektowania takiego katalizatora, który posiada właściwości pożądane dla efektywnego przeprowadzenia reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów w warunkach niskich temperatur i ciśnień [56]. W poniższym przeglądzie zostaną przedstawione najważniejsze cechy MOF z punktu widzenia ich wykorzystania jako katalizatorów konwersji CO₂ do OCs wraz z przykładami.

I. Kwasowe centra aktywne Lewisa do aktywacji epoksydów. W MOF rolę tych centrów pełnią zwykle częściowo skoordynowane jony metali, które powinny być łatwo dostępne, a ich stężenie musi być wystarczające do aktywacji używanej ilości epitlenku. W syntezie OCs zwykle wykorzystuje się szkielety zbudowane z SBU, które zawierają twarde kwasy Lewisa (np. Cr³⁺, Fe³⁺, In³⁺, Zr⁴⁺) lub miękkie kwasy Lewisa (np. Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺) [56]. Zalomaeva i inni [80] potwierdzili wysoką aktywność Cr-MIL-101 i Fe-MIL-101 w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku propylenu (ang. *propylene oxide*, *PO*) i tlenku styrenu (ang. *styrene oxide*, *SO*) w obecności kokatalizatora TBAB. W syntezie prowadzonej w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 8 barów wydajność węglanu propylenu (ang. *propylene carbonate*, *PC*)

wyniosła 82 i 95%, a węglanu styrenu (ang. *styrene carbonate*, SC) 95 i 93%, odpowiednio dla Cr-MIL-101 i Fe-MIL-101. Innymi MOF katalizującymi cykloaddycję CO₂ do epitenków są Hf-NU-1000 (wykazujący większą aktywność niż Zr-NU-100, ponieważ Hf jest bardziej oksofilny) [244], a także oparte na miękkich kwasach Lewisa Mg-MOF-74 [82], Co-MOF-74 [78] czy Ni-TCPE1 [245]. Dodatkowo aktywność MOF może być zwiększona przez wprowadzenie drugiego metalu np. w wyniku metalacji linkerów, a także przez wprowadzenie metalu do struktury na drodze enkapsulacji lub impregnacji. Przykładem takich katalizatorów jest PCN-222(Zr) modyfikowany przez wprowadzenie jonów Co na drodze metalacji linkerów porfirynowych. Materiał ten wykazał się dużo większą aktywnością w reakcji 1,2-epoksyntanu z CO₂ niż oryginalna struktura [136]. Na uwagę zasługuje także MOF o akronimie UiO-66(Zr) na którym wydajność SC wyniosła 52%, natomiast po enkapsulacji nanocząstek niklu – aż 98%. Reakcję prowadzono przez 6 h w obecności TBAB, w temperaturze 70°C i pod ciśnieniem CO₂ 10 barów [176].

II. Zasadowe centra aktywne Lewisa do aktywacji CO₂ są zwykle nukleofilami (np. -NH₂), które mogą być wprowadzone do MOF podczas syntezy wykorzystując funkcjonalne linkery [56], bądź w ramach postsyntetycznej modyfikacji np. przez koordynowanie związków do wolnych miejsc na jonach metali w węzłach, np. aminopirydyny [174]. Podobnie jak w przypadku centrów kwasowych, zasadowe centra aktywne muszą być łatwo dostępne dla reagentów i powinny należeć do grupy miękkich zasad Lewisa, co ułatwia desorpcję reagentów [170]. Istotne jest też odpowiednie stężenie grup funkcyjnych w MOF. Przykładami szkieletów metalo-organicznych z funkcjonalnymi linkerami są np. Al-MIL-101-NH₂ [246] (wydajność syntezy SC w obecności kokatalizatora TBAB wynosiła 96%) czy UiO-66-NH₂ z węzłami zawierającymi jony Zr [170] (wydajność SC – 96%). Natomiast materiał MOF modyfikowany przez postsyntetyczne wprowadzenie grup funkcyjnych to np. Cr-MIL-100 [174] (katalizator zawierający 2-aminopirydynę wykazywał wydajność do PC równą 95%, natomiast do SC 81%). Należy zwrócić uwagę, że zasadowe centra aktywne nie są wprowadzane tylko w postaci grup funkcyjnych podczas pre- lub postsyntetycznej modyfikacji – także atomy tlenu w linkerach i grupach -OH obecnych w węzłach działają jak zasady Lewisa. Przykładem może być Mg-MOF-74 z licznymi miejscami zasadowymi [170], który wykazywał się bardzo dużą aktywnością w reakcji syntezy SC (wydajność 96%) [82].

III. Wielkość porów i okien umożliwiających swobodną dyfuzję reagentów do miejsc aktywnych katalizatora. Jeśli pory i okna materiałów MOF są zbyt wąskie, reakcja zachodzi

tylko na powierzchni katalizatora, co może skutkować niską wydajnością do pożądaných produktów, szczególnie w przypadku krótkich syntez ze względu na niewystarczające stężenie dostępnych miejsc aktywnych [247]. Jednakże należy pamiętać, że zbyt duże pory w szkieletach metalo-organicznych mogą negatywnie wpływać na ich stabilność w warunkach reakcji, a co za tym idzie, ograniczenie możliwości ich ponownego wykorzystania [164]. Z tego względu konieczny jest staranny dobór wielkości porów dopasowanych do konkretnych reagentów, czego dokonuje się m.in. poprzez zastosowanie linkerów o odpowiedniej długości.

IV. Wolne miejsca koordynacyjne w metalicznych węzłach umożliwiające adsorpcję i aktywację epoksydów. Nasycone węzły metaliczne również mogą być czynnikiem ograniczającym wydajność reakcji ze względu na utrudniony dostęp reagentów do miejsc kwasowych Lewisa. Wolne miejsca koordynacyjne na atomach metali można uzyskać przez usunięcie labilnych ligandów (m.in. cząsteczek wody lub rozpuszczalników wykorzystywanych w syntezie) przez ich ogrzewanie, szczególnie w warunkach próżniowych [248].

V. Znaczący wpływ na aktywność katalityczną MOF ma obecność **defektów strukturalnych** [249], zarówno tych powstających niezamierzenie podczas syntezy materiału, jak i wywoływanych celowo, np. przez usuwanie ligandów [140] (rozdział 3.3.2) czy wprowadzenie zdefektowanych linkerów (np. pozbawionych jednej z grup funkcyjnych budujących klaster metaliczny) [189]. Otrzymane w ten sposób MOF charakteryzują się obecnością wyeksponowanych miejsc koordynacyjnych na atomach metali, a także zmodyfikowaną porowatością ułatwiającą dyfuzję reagentów do wnętrza porów materiału.

VI. Ponadto, w przypadku zastosowania systemu katalizatorów, istotny jest także **wybór kokatalizatora**. Taherimehr i inni [164] zbadali wpływ typu halogenku, jak i kationu w soli halogenku na wydajność SC w reakcji katalizowanej przez układ Cr-MIL-100 z kokatalizatorem. W pierwszej kolejności porównano aktywność halogenków tetrabutylamoniowych i bis(trifenylofosfino)iminiowych z Cl⁻, Br⁻ lub I⁻ i stwierdzono, że w przypadku obu rodzajów soli największą aktywnością charakteryzowały się te zawierające Br⁻. Prawdopodobnie wynika to z właściwości Br⁻: dużej nukleofilowości ułatwiającej otwarcie pierścienia epoksydu oraz zdolności do odłączenia się od kompleksu umożliwiającej zamknięcie pierścienia OC. Zestawiając ze sobą rezultaty dla serii bromków organicznych: tetrametyloamoniowego (TMAB), tetraetyloamoniowego (TEAB), tetrabutylamoniowego (TBAB), bis(trifenylofosfino)iminiowego (PPNBr) oraz cieczy jonowej - 1-etylo-3-

metyloimidazoliowego (EMIMBr), największe wydajności SC zaobserwowano dla EMIMBr, PPNBr oraz TBAB. Dużą aktywność PPNBr oraz TBAB można tłumaczyć słabszym oddziaływaniem jonów Br⁻ z kationami halogenków niż dla TMAB oraz TEAB, co sugeruje większą aktywność jonów halogenku jako nukleofilu. Natomiast duża aktywność EMIMBr wynika głównie z niewielkich rozmiarów jej cząsteczek umożliwiającą dyfuzję w porach Cr-MIL-100.

4.2 Cykloaddycja CO₂ do epoksydów na wybranych szkieletach metalo-organicznych

I. HKUST-1. Odnotowano kilka przykładów zastosowania tego materiału w syntezie PC jak i SC w różnych warunkach temperatury i ciśnienia. Zalomaeva wraz ze współpracownikami [80] podjęli się pierwszej próby wykorzystania HKUST-1 w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO (warunki reakcji: T = 25°C, p = 8 bar, t = 24 h, kokatalizator: TBAB) uzyskując bardzo niską konwersję PO (5%) i selektywność do PC (3%). Z kolei Gao i inni [168] uzyskali 49% wydajności PC w reakcji prowadzonej w łagodnych warunkach (temperatura pokojowa i p = 1 atm., t = 48 h, kokatalizator: TBAB). Li i inni [169] w analogicznych warunkach reakcji (z wyjątkiem ilości zastosowanego TBAB) uzyskali 65% wydajności PC. Rani ze współpracownikami [250] uzyskali wydajność PC równą 57% (temperatura pokojowa, p = 1 bar, t = 24 h, kokatalizator: TBAB). Natomiast po podniesieniu temperatury do 120°C i zwiększeniu ciśnienia CO₂ do 7 barów, po 4 h reakcji badacze otrzymali aż 98% wydajność PC. Aktywność HKUST-1 była również badana w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO. Zalomaeva i inni [80] stwierdzili 32% konwersji SO i 10% wydajności SC (warunki reakcji: T = 25°C, p = 8 bar, t = 48 h, kokatalizator: TBAB). Nguyen i Tran [251] odnotowali konwersję SO równą 85% i wydajność SC 78% (warunki reakcji: T = 60°C, p = 1 atm., t = 8 h, kokatalizator: TBAB). Kim i współpracownicy [170] natomiast prowadzili reakcję bez kokatalizatora w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 20 barów otrzymując konwersję SO równą 48%.

II. MIL-100 z węzłami żelazowymi dotychczas był stosowany w cykloaddycji CO₂ do epoksydów jedynie dwukrotnie. W pracy Taherimehr i współpracowników [164] potwierdzono aktywność Fe-MIL-100 w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO (warunki reakcji: T = 60°C, p = 80 bar, t = 3 h) uzyskując wydajności SC równą 11% w obecności TBAB i 19% gdy kokatalizatorem był TBAI (jodek tetrabutylamonowy). Delgado-Marín wraz z zespołem [252] opisali wpływ stosowanych czynników wspomagających krystalizację (kwasu fluorowodorowego (HF), fluorku potasu (KF) oraz ich równomolowej mieszanki (HF:KF)) na właściwości fizykochemiczne MIL-100(Fe) i jego aktywność w reakcji cykloaddycji CO₂ do

epichlorohydryny (ECH) (warunki reakcji: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p = 15 \text{ bar}$, $t = 250 \text{ min}$, kokatalizator: TBAl). Największą aktywnością charakteryzował się MIL-100(Fe) otrzymany z udziałem KF lub z HF:KF (w obu przypadkach wydajność produktu była równa 75%), a także HF (wydajność równa 72%). Natomiast na MIL-100(Fe) uzyskanym bez czynnika krystalizującego wydajność reakcji wyniosła 48%. Gdy kokatalizatorem był TMAB wydajność do węglanu chloropropylenu wynosiła 22, 28, 24 i 36% dla MIL-100(Fe) otrzymanego z udziałem, kolejno, HF, KF, HF:KF oraz bez środka wspomagającego krystalizację.

III. W przypadku PCN-222 (zbudowanego z klastrów cyrkonowych) skupiono się głównie na badaniu aktywności struktur modyfikowanych na drodze (i) metalacji linkerów [136,212], (ii) funkcjonalizacji węzłów metalicznych [144] oraz (iii) syntezy kompozytów z sfunkcjonalizowanymi dwuwymiarowymi warstwami metalo-organicznymi (MTTB MOL) [218]. Epp i inni [212] wykazali, że wprowadzenie drugiego metalu do PCN-222 może znacznie zwiększyć jego aktywność katalityczną w reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów. Stosując struktury z metalolinkerami zawierającymi mangan (PCN-222(Mn)) lub cynk (PCN-222(Zn)) wydajność do PC wynosiła 99%, natomiast dla oryginalnego PCN-222 - 66% (warunki reakcji: $T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm.}$, $t = 24 \text{ h}$, kokatalizator: TBAB). Do podobnych wniosków doszedł Carrasco ze współpracownikami [136]. PCN-222 z linkerami porfirynowymi zawierającymi kobalt wykazywał większą aktywność katalityczną w reakcji CO_2 z 1,2-epoksybutanem (1,2-BO) lub 1,2-epoksydekanem (1,2-DO) (warunki reakcji: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm.}$, $t = 12 \text{ h}$ (1,2-BO) lub 27 h (1,2-DO), kokatalizator: TBAB). Dla niemodyfikowanego PCN-222 i PCN-222(Co) wydajność 4-Butylo-1,3-dioksolan-2-onu wynosiła odpowiednio 67 i 99%, natomiast wydajność 4-oktylo-1,3-dioksolan-2-onu – 58 i 73%. Yu i inni [144] otrzymali PCN-222 z metalolinkerami zawierającymi mangan, postsyntetycznie modyfikowany bromkiem 1-metylo-3-(2-karboksyetylo)imidazoliowym, oznaczany przez autorów jako ImBr-MOF-545(Mn) (warunki reakcji: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $p = 5 \text{ bar}$, $t = 2 \text{ h}$, kokatalizator: brak). Wydajność SC na niemodyfikowanym PCN-222 wyniosła zaledwie 3%, natomiast na ImBr – MOF-545(Mn) aż 97%. Liu z zespołem [218] przeprowadzili reakcje cykloaddycji CO_2 do PO i SO na PCN-222(Co) oraz na kompozycie PCN-222(Co) z ultracienkimi warstwami związku metalo-organicznego zawierającego węzły ZrCl_4 połączone ligandami TTB (4,4',4''-s-triazyno-2,4,6-triyllo-tribenzoestan) (oznaczony jako PCN-222(Co)@MTTB) (warunki reakcji: $T = 50^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm.}$, $t = 20 \text{ h}$, kokatalizator: TBAB). Wydajność PC i SC na PCN-222(Co)@MTTB wyniosła odpowiednio 100 i 65%. Dla PCN-222(Co) odnotowano 91% wydajności SC.

Zestawienie katalizatorów, warunków reakcji oraz wydajności produktów uzyskiwanych w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zestawiono w Tab. Z1 (załącznik do niniejszej pracy).

5. Synteza metanolu w reakcji uwodornienia CO₂

Metanol jest bardzo ważnym surowcem w przemyśle chemicznym gdyż jest wykorzystywany w produkcji m.in. kwasu mrówkowego i octowego, formaldehydu, tereftalanu dimetylu czy węglanu dimetylu (DMC) [34,35,253]. Ponadto jest często stosowanym rozpuszczalnikiem [254], służy do wytwarzania dodatków przeciwstukowych do paliw, tj. eteru dimetylowego (DME), eteru tert-butyloowo-metylowego (MTBE) oraz eteru tert-amylowo-metylowego (TAME) [255]. Metanol jest też uważany za obiecującą alternatywę dla paliw kopalnych, gdyż można go wykorzystać jako surowiec w procesach MTH (*methanol to hydrocarbons*). Do procesów tych zalicza się produkcję wysokooktanowej benzyny (ang. *methanol-to-gasoline (MTG)*), produkcję propylenu (ang. *methanol-to-propylene (MTP)*), produkcję olefin (ang. *methanol-to-olefins (MTO)*), technologię otrzymywania benzyny i destylatów z olefin (ang. *Mobil's olefin-to-gasoline and distillate (MOGD)*) oraz ulepszoną syntezę benzyny Topsøe (ang. *Topsøe's improved gasoline synthesis (TIGAS)*) [256]. Metanol może być też stosowany do zasilania ogniw paliwowych typu DMFC (ang. *Direct Methanol Fuel Cell*) [248].

Metanol pierwotnie był otrzymywany w wyniku pirolizy drewna, jednakże od lat 20. XX wieku produkuje się go w procesie katalitycznym [257]. Obecnie metanol jest wytwarzany na skalę przemysłową z gazu syntezowego o stosunku H₂/CO wynoszącym od 3:1 do 5:1 zgodnie z następującym równaniem:



Proces zazwyczaj prowadzi się w umiarkowanej temperaturze 200-300°C, pod wysokim ciśnieniem, nawet 5-10 MPa i w obecności katalizatorów opartych na Cu w połączeniu z ZnO [255]. Mechanizm reakcji nadal jest przedmiotem dyskusji, jednakże przyjmuje się, że metanol powstaje głównie w wyniku uwodornienia CO₂ zawartego w gazie syntezowym na powierzchni katalizatora (3). Zatem, aby zostać przekształconym w metanol, CO w gazie syntezowym w pierwszej kolejności ulega konwersji z parą wodną (4) (ang. *Water Gas Shift, WGS*) [258,259].



Wykazano także, że synteza CH₃OH nie zachodzi bądź zachodzi w niewielkim stopniu przy wykorzystaniu mieszaniny CO/H₂ starannie oczyszczonej z CO₂ i H₂O, co potwierdza słuszność powyższych założeń [259]. Analizując przebieg reakcji syntezy metanolu z gazu syntezowego zasadne wydaje się być podjęcie próby wykorzystania CO₂ zamiast CO, a także tego samego katalizatora.

Synteza metanolu z tlenku węgla(IV) i wodoru (3), dzięki zastosowaniu CO₂ oraz H₂ z zielonych źródeł jest reakcją przyjazną środowisku, która mogłaby być rozważana jako jedna z kluczowych w technologiach CCUS [259]. Jednakże ze względu na dużą stabilność i neutralność chemiczną cząsteczki CO₂, do jej skutecznej aktywacji i późniejszego tworzenia metanolu należy zastosować temperaturę wyższą niż 240°C [260]. Jeśli proces prowadzi się w wyższej temperaturze, zachodzą reakcje uboczne, w tym odwrócona konwersja gazu wodnego (ang. *Reverse Water Gas Shift, RWGS*).



W celu opracowania aktywnego i stabilnego katalizatora syntezy metanolu z CO₂ należy uwzględnić:

I. Termodynamika procesu. Zgodnie z regułą przekory Le Chateliera-Brauna reakcja tworzenia metanolu z ditlenku węgla i wodoru jest termodynamicznie korzystna w niskiej temperaturze. Z drugiej strony, ze względu na dużą stabilność cząsteczki CO₂, do prowadzenia reakcji konieczne jest zastosowanie wysokiej temperatury, co jest sprzeczne z termodynamiką reakcji. Niezbędne jest także zastosowanie wysokiego ciśnienia [261]. Wg. Gallucciego i współpracowników [262] w reakcji uwodornienia CO₂ na standardowym katalizatorze Cu/ZnO/Al₂O₃ wraz ze wzrostem temperatury rośnie stopień konwersji CO₂, ale równocześnie drastycznie spada selektywność do metanolu (71,5% w T = 206°C i 37,9% w T = 256°C w reakcji prowadzonej w reaktorze membranowym przy stosunku H₂/CO₂ równym 3). Ponadto optymalne ciśnienie do osiągnięcia równowagowej konwersji CO₂ wynosi 50 barów. Natomiast wg. Mahajana i Golanda [263], do osiągnięcia konwersji CO₂ >80% w niskiej temperaturze (125°C) konieczne jest zastosowanie ciśnienia CO₂ równego 30 MPa.

II. Reakcje uboczne. W podwyższonej temperaturze uprzywilejowaną reakcją konwersji CO₂ jest reakcja RWGS, co wynika z jej endotermicznego charakteru. W reakcji zużywany jest

wodór, co skutkuje zmniejszeniem wydajności syntezy CH_3OH , a także powstaje dodatkowa ilość wody [261].

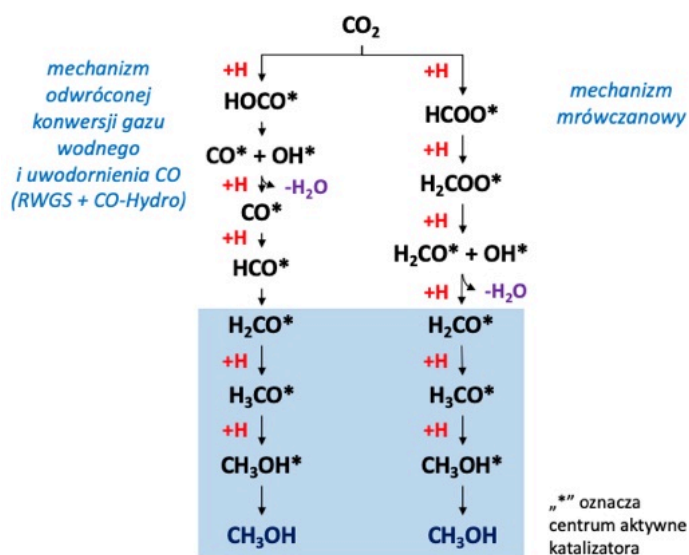
III. Tworzenie się wody. Zarówno reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu jak i ubocznej reakcji RWGS towarzyszy produkcja wody ($1/3$ H_2 zużywanego w procesie jest konwertowana do H_2O , co jest ilością większą, niż w przypadku komercyjnej syntezy CH_3OH z gazu syntezyzowego) [48]. W podwyższonej temperaturze H_2O utlenia metaliczny katalizator do tlenku metalu skutecznie go dezaktywując [261].

IV. Dezaktywacja katalizatorów. Jak zaznaczono w punkcie III, katalizatory metaliczne łatwo utleniają się pod wpływem wody. Jednakże nie jest to jedyną przyczyną ich dezaktywacji – innym powodem może być wysoka temperatura niezbędna do aktywacji CO_2 , która prowadzi do aglomeracji i spiekania składników aktywnych katalizatorów metalicznych [264]. Wpływ wysokiej temperatury jest szczególnie istotny w przypadku szkieletów metalo-organicznych, których linkery organiczne mogą ulec utlenieniu, a co za tym idzie drastycznej redukcji wielkości powierzchni właściwej i utracie wyeksponowanych miejsc aktywnych.

Obecnie badane są różne rozwiązania technologiczne, które mogłyby pomóc w przewyciężeniu wymienionych wyżej ograniczeń syntezy metanolu z CO_2 . Istotne znaczenie ma opracowanie wydajnego katalizatora procesu, gdyż te oparte na Cu-ZnO , wykorzystywane w produkcji CH_3OH z gazu syntezyzowego, wykazują niewielką aktywność w niskiej temperaturze [265,266]. Dotychczas zbadano szereg katalizatorów heterogenicznych, które mogłyby potencjalnie zostać wykorzystane w syntezie metanolu z CO_2 [256], tj. (i) katalizatory z takimi metalami jak Cu [267], Au [267,268], Ag [267], Pd [42,269] i Pt [270], (ii) tlenki, w których wakacje tlenowe są wykorzystywane jako miejsca aktywne (np. In_2O_3 [269], $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [271] lub ZnO-ZrO_2 [272]) oraz (iii) układy katalityczne na bazie nowych materiałów, takich jak szkielety metalo-organiczne.

Mimo licznych doniesień nt. różnych katalizatorów zbadanych w syntezie metanolu, najczęściej wykorzystywanym składnikiem aktywnym pozostaje miedź [256] często łączona z różnymi promotorami (np. tlenkami metali tj. Al_2O_3 , ZrO_2 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO lub metalami szlachetnymi, np. Pd , Au) [273]. Wśród stosowanych nośników wymienić można zaś ZnO , ZrO_2 lub SiO_2 . Wybór odpowiedniego nośnika jest istotny nie tylko ze względu na tworzenie i stabilizację fazy aktywnej, ale także możliwość dostrajania interakcji między składnikiem aktywnym a promotorem. Ponadto decyduje on o właściwościach kwasowych lub zasadowych katalizatora. Promotory mogą zaś poprawić aktywność i selektywność katalizatora lub zwiększać jego stabilność [274].

W celu opracowania nowych katalizatorów reakcji uwodornienia CO_2 lub udoskonalenia już istniejących, konieczne jest poznanie mechanizmu reakcji na materiałach zawierających miedź (Rys. 33). Uważa się, że synteza metanolu z CO_2 i H_2 może być realizowana zgodnie z mechanizmem odwróconej konwersji gazu wodnego i uwodornienia CO „RWGS + CO-Hydro” lub wg mechanizmu mrówczanowego. W mechanizmie „RWGS + CO-Hydro”, CO_2 zostaje przekształcony w CO, który następnie jest uwodorniany do metanolu przez związki pośrednie – formyl (HCO^*) i formaldehyd (H_2CO^*). W mechanizmie mrówczanowym uwodornienie CO_2 prowadzi zaś do powstania mrówczanu (H_2COO^*) i H_2CO^* . Utworzony w obu ścieżkach formaldehyd jest następnie uwodorniany do grupy metoksylovej (H_3CO^*) i produktu końcowego – metanolu [CH_3OH] [275].



Rys. 33. Mechanizmy syntezy metanolu w reakcji uwodornienia CO_2 na katalizatorach Cu. Kolorem niebieskim zaznaczono etapy wspólne dla obu prezentowanych mechanizmów. Opracowano na podstawie [255,275].

Etapami ograniczającymi syntezę CH_3OH zgodnie z mechanizmem mrówczanowym są uwodornienie HCOO^* i H_2COO^* . W przypadku mechanizmu „RWGS + CO-Hydro” etapy ograniczające wytwarzanie metanolu są uwodornienie CO oraz HCO^* . Biorąc pod uwagę oba mechanizmy reakcji, synteza metanolu prowadzona na katalizatorach miedziowych jest kontrolowana przez energię aktywacji H_2COO^* , a także energię wiązania C=O oraz barierę jego uwodornienia. W związku z tym idealny katalizator otrzymywania CH_3OH powinien umożliwiać łatwe uwodornienie H_2COO^* . Ponadto powinien być zdolny do wiązania CO, tak aby sprzyjać jego uwodornieniu, równocześnie zapobiegając trwałemu zatruciu tlenkiem węgla [255].

Z punktu widzenia kinetyki reakcji, niezwykle istotny jest także sposób adsorpcji reagentów na powierzchni katalizatorów. W reakcji syntezy metanolu proponowany jest mechanizm Langmuira-Hinshelwooda (L-H) lub Eleya-Rideala (E-R) [276]. Pierwszy z nich zakłada adsorpcję wszystkich reagentów na powierzchni katalizatora, a następnie ich dyfuzję i interakcję. W modelu E-R w miejscach aktywnych zaadsorbowany jest zdysocjowany H_2 , który reaguje z CO_2 bezpośrednio z fazy gazowej. Stwierdzono, że na katalizatorach miedziowych CO_2 ulega jedynie słabej fizysoadsorpcji, więc uwodornienie CO_2 zachodzi zgodnie z modelem E-R. W przypadku katalizatorów miedziowych na nośnikach tlenkowych, gdzie możliwa jest adsorpcja CO_2 , zastosowanie ma natomiast mechanizm L-H [277].

Jednym ze związków, który wzbudza zainteresowanie badaczy w kontekście zastosowania jako promotor lub nośnik katalizatorów syntezy metanolu jest tlenek cyrkonu (ZrO_2) [274] ponieważ jest odporny na działanie wysokiej temperatury, wykazuje stabilność zarówno w warunkach redukujących, jak i utleniających, a jego słaby hydrofilowy charakter korzystnie wpływa na desorpcję wody produkowanej podczas uwodornienia CO_2 , zwiększając tym samym szybkość reakcji i selektywność do CH_3OH [274,278]. Obecność ZrO_2 poprawia stopień dyspersji fazy metalicznej katalizatora, modyfikuje właściwości jego powierzchni (w tym zasadowość i obecność defektów) oraz wchodzi w interakcje z innymi składnikami (metalami aktywnymi oraz promotorami i nośnikami, w zależności od roli w jakiej występuje). Obecność tlenku cyrkonu w katalizatorach uwodornienia CO_2 może mieć znaczący wpływ na adsorpcję i aktywację ditlenku węgla oraz ułatwiać dysocjację H_2 i uwalnianie atomowego wodoru. Może też zmieniać ścieżkę reakcji czy wiązać związki pośrednie powstające w trakcie uwodornienia ditlenku węgla [278].

Katalizatory miedziowe osadzone na ZrO_2 wykazują bardzo dużą aktywność w reakcji syntezy metanolu. Denise i współpracownicy [279] porównywali aktywność Cu/ZrO_2 i komercyjnego $Cu/ZnO/Al_2O_3$ w reakcji uwodornienia CO_2 . Stwierdzono, że wydajność reakcji prowadzonej na Cu/ZrO_2 (zawierającym 1-2% wag. Cu) jest porównywalna do wydajności syntezy katalizowanej przez $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (45-50% wag. Cu). Autorzy zwracają szczególną uwagę na istotną rolę ZrO_2 , który wpływa na przebieg syntezy metanolu. Amenomiya [280] porównała zaś aktywność CuO/ZrO_2 z CuO/Al_2O_3 , CuO/TiO_2 , CuO/SiO_2 oraz CuO/ZnO w reakcji uwodornienia CO_2 prowadzonej w $240^\circ C$ i pod ciśnieniem 5 MPa. Badaczka odnotowała najwyższą aktywność i selektywność CuO/ZrO_2 spośród wszystkich badanych katalizatorów. Ponadto zauważyła, że wprowadzenie trzeciego składnika katalizatora (Al_2O_3 , ZnO , ThO_2 , SiO_2 oraz grafitu) nie zwiększyło selektywności reakcji do pożądanego produktu. Do podobnych wniosków doszli także Nitta i inni [281], którzy stwierdzili, że

katalizator Cu-ZrO₂ jest bardziej aktywny w tworzeniu CH₃OH niż Cu-ZnO, w szczególności w temperaturach powyżej 200°C. Zaobserwowano też pozytywny wpływ wprowadzenia tlenku cynku do Cu-ZrO₂ na stopień konwersji ditlenku węgla. Jednakże, co istotne, ze względu na równoczesny spadek selektywności reakcji do pożądanego produktu, w porównaniu do reakcji prowadzonej na Cu/ZrO₂, stwierdzono, że to obecność ZrO₂ ma większe znaczenie w selektywnej produkcji metanolu niż ZnO.

Interesującą możliwością zwiększenia wydajności syntezy metanolu jest wykorzystanie katalizatorów trójskładnikowych zawierających miedź, cyrkon oraz cer [43,282,283]. Bonura i współpracownicy [282] badali aktywność Cu/ZrO₂ modyfikowanych przez wprowadzenie promotorów CeO₂ lub ZnO, a także katalizatorów miedziowych osadzonych na CeO₂ lub na mieszanym tlenku ceru i cyrkonu (CeZrO₂). Badacze zaobserwowali, że zarówno wprowadzenie CeO₂ w postaci promotora, jak i zastosowanie go jako nośnika katalizatora powoduje spadek wydajności syntezy metanolu w porównaniu do katalizatora ZnOCu/ZrO₂. Z drugiej strony odnotowano pozytywny wpływ wykorzystania jako nośnika mieszanego tlenku CeZrO₂ – zaobserwowano wzrost stopnia konwersji CO₂ i selektywności do metanolu (reakcję prowadzono w temperaturach 180-220°C, pod ciśnieniem 3 MPa). Zabilskiy i inni [283] potwierdzili, że katalizatory Cu-CeO₂/ZrO₂ (o obciążeniu miedzią od 5 do 25% wag.) wykazują wyższą selektywność do metanolu i wyższą konwersję CO₂ niż katalizatory Cu-CeO₂ i Cu-ZrO₂. Istotnym czynnikiem wpływającym na aktywność katalizatora okazał się być również stopień dyspersji Cu. Shi i inni [43] zaobserwowali, że katalizatory trójskładnikowe (tj. Cu-Ce-Zr) uzyskane na drodze współstrącania tlenków miedzi, ceru i cyrkonu, charakteryzowały się wyraźnie większą wydajnością metanolu niż układy dwuskładnikowe (Cu-Zr i Cu-Ce). Stwierdzono, że kombinacja tlenków miedzi, ceru i cyrkonu prowadzi do materiału o rozwiniętej powierzchni właściwej oraz bardzo dobrej dyspersji nanocząstek fazy miedziowej, co z kolei korzystnie wpływa na aktywność w reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu. Zaobserwowano również, że obecność kationów Zr⁴⁺ promuje tworzenie się wakancji tlenowych oraz zwiększa stężenie słabych i średnich centrów zasadowych, a tym samym, zwiększa konwersję CO₂.

5.1. Szkielety metalo-organiczne w reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu

Szkielety metalo-organiczne są coraz częściej badane w różnego rodzaju reakcjach katalitycznych. Ze względu na swoje właściwości (opisane w podrozdziale 3.2) mogą z powodzeniem pełnić rolę platformy do syntezy nowych, aktywnych katalizatorów

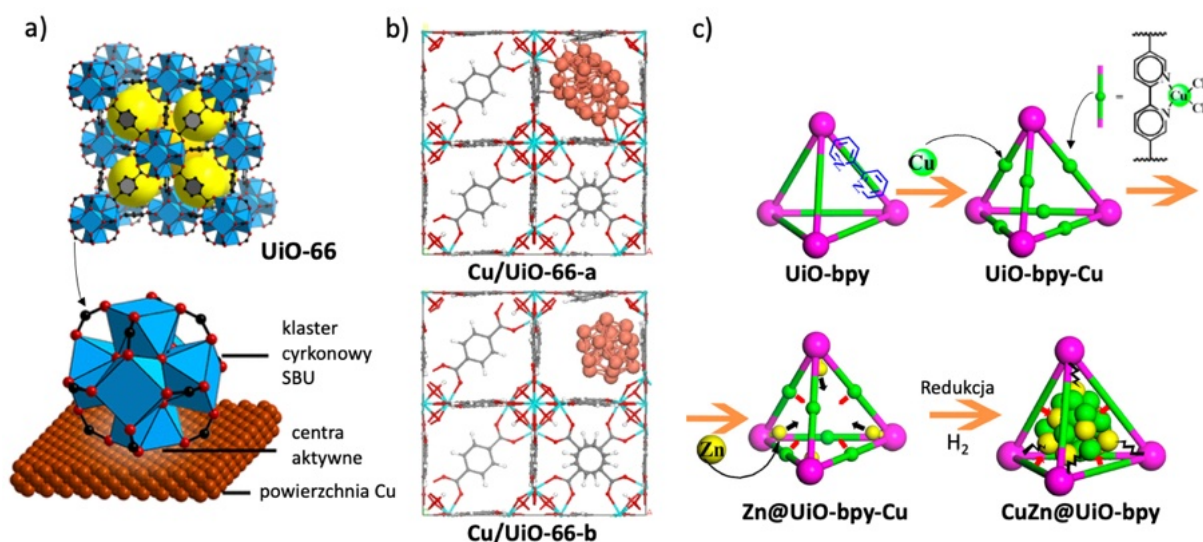
uwodornienia CO₂. MOF charakteryzują się wysoką porowatością i rozwiniętą powierzchnią właściwą, co pozytywnie wpływa na stopień dyspersji centrów aktywnych oraz ułatwia adsorpcję i aktywację CO₂. Ponadto MOF posiadają łatwo dostępne dla reagentów centra kwasowe Lewisa i Brønsteda, które stabilizują związki pośrednie. Uwzględniając możliwość wszechstronnej modyfikacji szkieletów metalo-organicznych (podrozdział 3.3), można do nich włączyć izolowane miejsca aktywne, które będą wchodziły w silne interakcje metal-nośnik (ang. *strong metal-support interaction (SMSI)*). Możliwe jest również dostosowanie otoczenia koordynacyjnego, w celu łatwiejszego kontrolowania reakcji uwodornienia. Z kolei enkapsulacja nanocząstek metali w porach MOF chroni je przed aglomeracją i zapewnia dużą dostępność miejsc aktywnych w trakcie całego procesu [284].

Szkielety metalo-organiczne mogą być wykorzystane jako nośniki fazy aktywnej o rozwiniętej powierzchni właściwej [285], jednak zwykle biorą aktywny udział w katalizowaniu reakcji uwodornienia CO₂ [284]. Możemy tu wyróżnić mono- lub bimetaliczne struktury oparte na węzłach cynkowych (ZIF-8 [286]) lub cynkowo-miedziowych (MOF-74 [287]), a także znacznie szerzej stosowane MOF na bazie cyrkonu, tj. Zr-MOF (UiO-66 [45,47,288–290], jego izoretikularne analogi - UiO-67 [291,292] i UiO-bpy [293], czy MOF-808 [294]). Do tej pory, w reakcji syntezy metanolu zbadano wyżej wymienione struktury MOF dekorowane cząstkami lub nanocząstkami Cu [45–47,289,290], Pt [291], Pd [286], ZnO [292], Cu/ZnO_x [47,288,293] oraz Pd-ZnO [286]. Zr-MOF wykorzystywane jako katalizatory reakcji uwodornienia CO₂ mogą być też modyfikowane przez (i) wymianę kationów cyrkonu na kationy ceru [46], hafnu [289] lub cynku [294], (ii) wprowadzenie linkerów z dodatkowymi grupami funkcyjnymi [289], czy (iii) funkcjonalizację związkami organicznymi, np. ortokrzemianem tetraetylu [295].

Rungtaweeworant i współpracownicy [290] wprowadzili do UiO-66 fazę miedziową poprzez enkapsulację CuNPs (Cu@UiO-66) oraz na drodze impregnacji (Cu/UiO-66). Szybkości tworzenia metanolu (TOF_{MeOH}) na katalizatorach Cu@UiO-66, Cu/UiO-66 oraz Cu/ZnO/Al₂O₃ wyniosły odpowiednio $3,7 \cdot 10^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-3}$ i $0,42 \cdot 10^{-3}$ [s⁻¹] warunki reakcji: T = 175°C, p = 1 MPa, H₂/CO₂ = 3). Selektywność do metanolu na Cu@UiO-66 wyniosła 100% (w T od 175 do 200°C) natomiast na Cu/ZnO/Al₂O₃ tylko 67% (w T = 200°C). Wysoka aktywność Cu@UiO-66 wynikała z większej dostępności miedziowych centrów aktywnych niż w przypadku pozostałych katalizatorów, oraz umiejscowienia CuNPs w porach UiO-66, w bliskim kontakcie z cyrkonowymi SBU (Rys. 34 a). Na rolę odpowiedniej lokalizacji nanocząstek miedzi zwrócili uwagę również Zhu i inni [45], którzy wprowadzili do zdefektowanej struktury UiO-66 kationy hydroksymiedziowe(II). Kationy te zostały

przyłączone w wolnych miejscach koordynacyjnych powstałych poprzez częściowe usunięcie z UiO-66 cząsteczek linkera. Po redukcji otrzymano materiał (oznaczony Cu/UiO-66-a) zawierający kationy miedziowe kowalencyjnie związane z cyrkonowymi węzłami SBU (przez mostki tlenowe Zr-O-Cu) oraz klastry Cu (Rys. 34 b). Stężenie połączeń Zr-O-Cu okazało się być ważnym parametrem powodującym, że aktywność katalizatora Cu/UiO-66-a była znacznie wyższa niż materiału otrzymanego na drodze mokrej impregnacji (Cu/UiO-66-b). Wydajność metanolu na tych katalizatorach wyniosła odpowiednio 4,68 i 0,07 mol_{MeOH}/mol_{Cu}/h, natomiast selektywność do metanolu – 30 i 8% (warunki reakcji: T = 250°C, p = 3,2 MPa, H₂/CO₂ = 3). Naukowcy zwracają uwagę również na odpowiednie stężenie wprowadzanych prekursorów miedzi w UiO-66, bowiem w przypadku zbyt niskiego stężenia nie obserwuje się tworzenia wiązań Cu-Cu, natomiast gdy jest ono zbyt wysokie, ilość wiązań Cu-O i Cu-Zr jest zbyt mała w stosunku do Cu-Cu.

Warto zaznaczyć, że zarówno miedź jak i inne metale mogą być wprowadzane do MOF przez wiązanie ich prekursorów w węzłach metalicznych (np. Zn@UiO-bpy-Cu czy MOF-808-Zn [293,294]) lub w linkerach, dzięki obecności atomów z wolnymi parami elektronowymi (np. UiO-bpy-Cu, Rys. 34 c). Skoordynowane prekursory metali mogą być poddawane redukcji w celu utworzenia nanocząstek w określonej lokalizacji (Cu/ZnO_x w CuZn@UiO-bpy) [293]. Zarówno w przypadku zastosowania formy zredukowanej, jak i niezredukowanej, kluczowe dla aktywności otrzymanego katalizatora w reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu są interakcje między wprowadzonymi metalami i MOF.



Rys. 34. Miejsca aktywne w Cu@UiO-66 (a), CuNPs w Cu/UiO-66-a i Cu/UiO-66-b (b), schemat syntezy CuZn@UiO-bpy na drodze postsyntetycznej metalacji (c) [45,290,293].

Stawowy i inni [46] zbadali wpływ wprowadzenia ceru do metalicznych węzłów UiO-66 na aktywność w reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu (warunki reakcji: T = 200°C, p = 1,8 MPa, H₂/CO₂ = 3). Nie stwierdzono, aby częściowa wymiana Zr na Ce w klastrach UiO-66 w znaczny sposób wpływała na wydajność metanolu. Zaobserwowano jednak wzrost selektywności z 3,5% (dla UiO-66(Zr)) do 28,7% (dla UiO-66(Ce/Zr)). Badacze zmodyfikowali także oba materiały impregnując je azotanem miedzi(II) metodą IWI, oczekując pozytywnego wpływu wprowadzenia ceru do Ce/UiO-66(Zr). Okazało się, że katalizator zawierający cer tj. Cu/UiO-66(Zr/Ce) wykazuje się mniejszą wydajnością tworzenia metanolu niż Cu/UiO-66(Zr) (odpowiednio 397 μmol_{MeOH}/g_{Cu}/h i 468 μmol_{MeOH}/g_{Cu}/h), a także niższą selektywnością (kolejno 56% i 59%). Spadek wydajności reakcji katalizowanej przez Cu/UiO-66(Ce/Zr) w porównaniu z Cu/UiO-66(Zr) autorzy tłumaczą obecnością silnych oddziaływań Cu⁰ i Ce⁴⁺, które mogą prowadzić do utleniania miejsc aktywnych adsorpcji i dysocjacji H₂ w wyniku transferu tlenu na granicy faz.

Kobayashi i współpracownicy [289] otrzymali materiały Cu/Zr-UiO-66 i Cu/Hf-UiO-66 (w węzłach UiO-66 był odpowiednio Zr i Hf) oraz struktury, które w linkerach posiadały grupy karboksylowe (czyli „wyciągające” elektrony z pierścienia aromatycznego (Cu/Zr-UiO-66-COOH)) lub aminowe (czyli „dostarczające” elektrony do pierścienia (Cu/Zr-UiO-66-NH₂)). Stwierdzono, że zastąpienie cyrkonu hafnem spowodowało niemal trzykrotny wzrost wydajności MeOH (373,2 i 114 μmol/g_{Cu}/h odpowiednio dla Cu/Hf-UiO-66 i Cu/Zr-UiO-66). Wzrost wydajności metanolu zaobserwowano też po wprowadzeniu do struktury ligandów z grupami karboksylowymi (381,5 μmol/g_{Cu}/h dla Cu/Zr-UiO-66-COOH). Natomiast obecność grup aminowych w linkerach miała niewielki wpływ na wydajność metanolu (107,7 μmol/g_{Cu}/h dla Cu/Zr-UiO-66-NH₃). Otrzymane wyniki wskazują na korelację przenoszenia ładunku z nanocząstek miedzi na MOF i wydajności syntezy metanolu. Nie stwierdzono, aby wielkość powierzchni właściwej czy obecność defektów miała znaczący wpływ na aktywność tych materiałów w reakcji uwodornienia CO₂.

Zestawienie katalizatorów, warunków reakcji oraz wydajność metanolu uzyskiwanych w reakcji uwodornienia CO₂ przedstawiono w Tab. Z2. W oparciu o dotychczasowe doniesienia literaturowe można wnioskować, że atrakcyjnymi katalizatorami syntezy metanolu są MOF zawierające węzły cyrkonowe. W związku z tym, zasadnie jest skupienie uwagi na innym szkielecie zawierającym Zr, a mianowicie **PCN-222 z porfirynowymi linkerami, który nie został jeszcze przetestowany w reakcji uwodornienia CO₂.**

Rozdział 2. Cel pracy

Ogólnym celem przeprowadzonych badań było określenie właściwości katalitycznych wybranych, modyfikowanych szkieletów metalo-organiczných w reakcjach konwersji CO₂ do cyklicznych węglanów oraz metanolu. Prace badawcze wykonane w ramach niniejszego doktoratu skupiały się na określeniu wpływu sposobu modyfikowania struktur HKUST-1, MIL-100 oraz PCN-222 na ich właściwości fizykochemiczne oraz aktywność katalityczną w reakcjach cykloaddycji CO₂ do epoksydów i uwodornienia CO₂.

Na podstawie przeglądu literatury naukowej sformułowano następujące tezy niniejszej rozprawy doktorskiej:

- Ze względu na postępujące zmiany klimatyczne skutkujące m.in. nasilaniem się negatywnych zjawisk atmosferycznych, **istnieje potrzeba opracowania nowych wydajnych katalizatorów chemicznej konwersji CO₂ do paliw i chemikaliów.**
- Szkielety metalo-organiczne o topologii HKUST-1, MIL-100 i PCN-222 charakteryzują się uporządkowaną strukturą krystaliczną, unikalnymi właściwościami teksturalnymi i obecnością wyeksponowanych centrów aktywnych. Po wprowadzeniu odpowiednich modyfikacji, materiały te mogą wykazywać bardzo dobre właściwości katalityczne w reakcjach konwersji CO₂.

W ramach realizacji zaprezentowanego wyżej, ogólnego celu niniejszej pracy doktorskiej, przeprowadzono badania:

- pozwalające na wskazanie efektywności metody syntezy modyfikowanych struktur na bazie HKUST-1, MIL-100 i PCN-222 poprzez połączenie ich z materiałem grafenowym (w przypadku HKUST-1) lub wprowadzenie drugiego metalu (w przypadku HKUST-1, MIL-100 i PCN-222);
- pozwalające na określenie wpływu parametrów syntezy modyfikowanych MOF na ich morfologię, skład fazowy, chemizm powierzchni, właściwości teksturalne oraz stabilność termiczną;
- właściwości katalitycznych modyfikowanych MOF w reakcjach konwersji CO₂ oraz ich stabilności w warunkach prowadzonych reakcji.

Zakres prac badawczych obejmował:

- syntezy katalizatorów na bazie HKUST-1, MIL-100 i PCN-222;

- charakterystykę fizykochemiczną uzyskanych materiałów (przed i po ich wykorzystaniu w testach katalitycznych) z użyciem:
 - proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD),
 - skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM),
 - transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM),
 - niskotemperaturowej sorpcji N₂,
 - spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR),
 - rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS),
 - atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES),
 - analizy termograwimetrycznej (TGA),
 - temperaturowo programowanej redukcji (H₂-TPR),
 - temperaturowo programowanej desorpcji NH₃, CO₂ i H₂ (TPD).
- testy katalityczne reakcji:
 - cykloaddycji CO₂ do epoksydów (tlenku propylenu i/lub tlenku styrenu),
 - uwodornienia CO₂ do metanolu.

Rozdział 3. Część eksperymentalna

1. Preparatyka katalizatorów opartych na MOF

1.1. Wykorzystane odczynniki

Tab. 4. Spis odczynników wykorzystanych do syntezy badanych katalizatorów.

Nazwa	Wzór lub symbol	Czystość	Producent
Amonu ceru(IV) azotan	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	cz.d.a.	Merck
Azotan ceru(III) sześciowodny	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cz.d.a.	Sigma Aldrich
Azotan(V) cynku sześciowodny	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0%	Merck
Azotan miedzi(II) trójwodny	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	cz.d.a.	Sigma Aldrich
Chlorek tlenek cyrkonu(IV) ośmiowodny	$\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	cz.d.a.	Merck
Chlorek żelaza(III) sześciowodny	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cz.	Archem
Octan miedzi(II) uwodniony	$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	cz.d.a.	Merck
Siarczan żelaza(II) siedmiowodny	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	cz.d.a.	Chempur
Kwas 1,3,5-benzenetrikarboksylowy	H_3BTC	95%	Sigma Aldrich
Tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna	H_4TCCPP	cz.d.a.	Merck
2-aminopirydyna	$2\text{-(NH}_2\text{)C}_5\text{H}_4\text{N}$	cz.d.a.	Merck
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	cz.d.a.	Stanlab
Dichlorometan	CH_2Cl_2	cz.d.a.	Chempur
Dimetyloformamid	DMF	cz.d.a.	Stanlab
Etanol	EtOH	96%	Stanlab
Eter dietylowy	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	cz.d.a.	Chempur
Izopropanol	IPA	cz.d.a.	Stanlab
Toluen	C_7H_8	cz.d.a.	Chempur
Fluorek amonu	NH_4F	cz.d.a.	Archem
Hydrazyna	$\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64–65%	Sigma Aldrich
Nadmanganian potasu	KMnO_4	>98,0%	Stanlab
Wodorotlenek sodu	NaOH	cz.d.a.	Stanlab
Kwas chlorowodorowy	HCl	35%	Stanlab
Kwas fosforowy(V)	H_3PO_4	85%	Stanlab
Kwas siarkowy(VI)	H_2SO_4	95%	Stanlab
Kwas trifluorooctowy	TFA	cz.d.a.	Merck

1.2. Procedury syntezy katalizatorów zawierających HKUST-1

1.2.1 Synteza HKUST-1

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,75 mmol; 0,42 g) i H_3BTC (1,75 mmol; 0,37 g) rozpuszczono w dwóch porcjach DMF o objętości 35 ml, a uzyskane roztwory umieszczono w reaktorze teflonowym o pojemności 185 ml. Zamknięty reaktor ogrzewano w temperaturze 120°C przez 12 h a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymane niebieskie ciało stałe odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto DMF (trzykrotnie), a następnie etanolem (trzykrotnie) i suszono w 80°C przez 12 h. Uzyskaną próbkę oznaczono symbolem **H1**.

Kompozyty zawierające w swoim składzie HKUST-1 oraz materiał grafenowy zostały otrzymane z wykorzystaniem czystego tlenku grafenu (GO) oraz tlenku grafenu dekorowanego miedzią (Cu/rGO) lub miedzią i cerem ((Cu,Ce)/rGO). Poniżej przedstawiono procedury syntez wykorzystanych materiałów grafenowych.

1.2.2 Synteza tlenku grafenu (GO)

Tlenek grafenu został dostarczony przez dr. Ivana Komissarova z Białoruskiego Państwowego Uniwersytetu Informatyki i Radioelektroniki (BSUIR) w Mińsku. Materiał otrzymano wykorzystując ulepszoną metodę Hummersona, opisaną przez Labunova i innych [296]. W kolbie okrągłodennej umieszczono 1 g drobnych płatków grafenowych i 10 cm^3 H_3PO_4 . Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 10 min. Do otrzymanej zawiesiny dodano nadmanganian potasu (34,8 mmol; 5,5 g) i całość mieszano wykorzystując mieszadło magnetyczne. W kolejnym kroku mieszaninę została ochłodzona w łaźni lodowej i po osiągnięciu przez zawiesinę temperatury 0°C stopniowo dodawano 100 cm^3 stężonego H_2SO_4 . Otrzymaną mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do temperatury 60°C przez 12 h. Po tym czasie ciało stałe odwirowano (8000 rpm, 30 min); przemyto mieszaniną 70 cm^3 wody destylowanej, 35 cm^3 HCl oraz 70 cm^3 etanolu i ponownie odwirowano. Następnie produkt przemywano wodą destylowaną do czasu, aż przesącz osiągnie $\text{pH} = 5$ i odwirowano. Otrzymane czarne ciało stałe przemyto alkoholem izopropylowym i suszono w suszarce w temperaturze 100°C przez 12 h. Uzyskany tlenek grafenu oznaczono jako **GO**.

1.2.3 Dekorowanie GO miedzią (Cu/rGO)

W butelce szklanej umieszczono 0,1 g **GO** i 100 cm^3 wody destylowanej. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 10 min, a następnie umieszczono w łaźni olejowej na

mieszadłe magnetycznym. W osobnym naczyniu rozpuszczono $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,33 mmol; 0,07 g) w 30 cm^3 wody destylowanej, a następnie roztwór ten wkroplono do mieszającej się zawiesiny GO. Całość ogrzano do temperatury 80°C i wkroplono $2,84 \text{ cm}^3$ hydrazyny. Po 2 h mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymane ciało stałe odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną i suszono w temperaturze 60°C przez 12 h. Otrzymany produkt oznaczono jako **Cu/rGO**.

1.2.4 Dekorowanie GO miedzią i cerem ((Cu,Ce)/rGO)

W butelce szklanej umieszczono 0,1 g GO i 100 cm^3 wody destylowanej. Mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 10 min. W dwóch zlewkach zawierających po 15 cm^3 wody destylowanej rozpuszczono $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,33 mmol; 0,07 g) i $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,33 mmol; 0,14 g) a następnie oba roztwory wkroplono równocześnie do mieszającej się zawiesiny GO. Całość ogrzano do temperatury 80°C i wkroplono $2,84 \text{ cm}^3$ hydrazyny. Po 2 h mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymane ciało stałe odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną i suszono w 60°C przez 12 h. Otrzymany produkt oznaczono jako **(Cu,Ce)/rGO**.

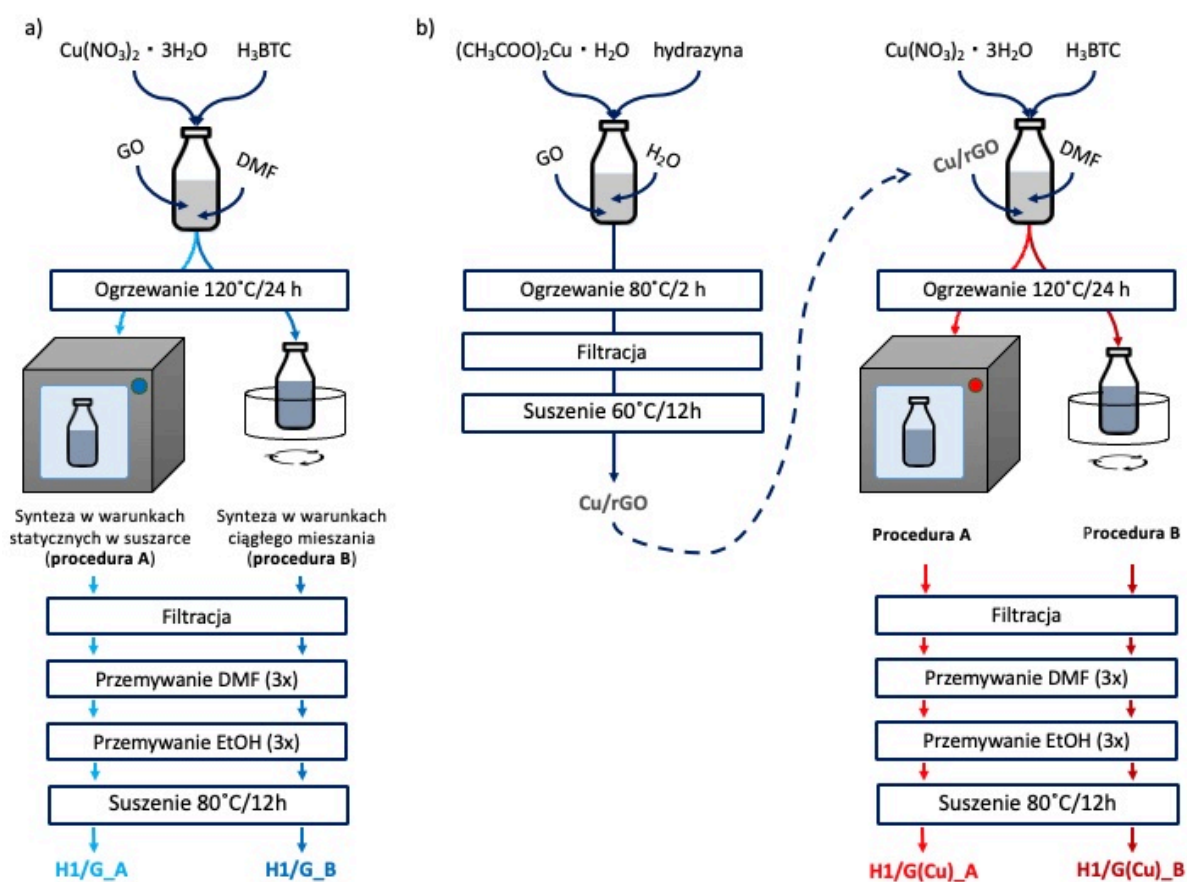
1.2.5 Synteza kompozytu HKUST-1/GO (H1/G)

0,06 g **GO** rozproszono w 45 cm^3 DMF wykorzystując działanie ultradźwięków (10 min). $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,75 mmol; 0,42 g) i H_3BTC (1,75 mmol; 0,37 g) rozpuszczono w dwóch porcjach DMF, każda o objętości 35 cm^3 . Następnie uzyskane roztwory zmieszano i umieszczono w reaktorze teflonowym o objętości 150 ml, który ogrzewano w temperaturze 120°C przez 24 h. Syntezę prowadzono w warunkach statycznych w suszarce (procedura A) lub w warunkach ciągłego mieszania korzystając z łaźni olejowej ustawionej na mieszadłe magnetycznym (procedura B). Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia, otrzymane produkty odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto DMF (trzykrotnie) i etanolem (trzykrotnie), a następnie suszono w temperaturze 80°C przez 12 h. Uzyskane próbki kompozytów oznaczono jako **H1/G_A** (próbka otrzymana zgodnie z procedurą A) i **H1/G_B** (próbka otrzymana zgodnie z procedurą B). Schemat syntezy zaprezentowano na Rys. 35 a.

1.2.6 Synteza kompozytów HKUST-1/rGO (H1/G(Cu))

Do zawiesiny 0,02 g **Cu/rGO** w 15 cm^3 DMF (otrzymanej w wyniku działania ultradźwięków przez 10 min) dodano roztwory $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol; 0,12 g) w 20 cm^3

DMF) i H_3BTC (0,5 mmol; 0,11 g) w 15 cm^3 DMF. Mieszaninę umieszczono w reaktorze teflonowym o pojemności 80 cm^3 i ogrzewano w temperaturze 120°C przez 24 h w suszarce (procedura A) lub w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym (procedura B). Po upływie tego czasu reaktory ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymane niebieskie osady odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto DMF (trzykrotnie) i etanolem (trzykrotnie), a następnie suszono w temperaturze 80°C przez 12 h. Kompozyty oznaczono jako **H1/G(Cu)_A** (próbka otrzymana zgodnie z procedurą A) i **H1/G(Cu)_B** (próbka otrzymana zgodnie z procedurą B). Schemat syntezy zaprezentowano na Rys. 35 b.



Rys. 35. Schemat syntezy kompozytów HKUST-1/GO (a) oraz HKUST-1/G(Cu) (b) [297].

1.2.7 Modyfikacja kompozytów HKUST-1/rGO cerem (Ce@H1/G(Cu) i H1/G(Cu,Ce))

Kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu zostały zmodyfikowane poprzez wprowadzenie do nich fazy cerowej. Modyfikacja ta była prowadzona w dwojnasób: (i) na drodze impregnacji pierwszej wilgotności (IWI) gotowego kompozytu HKUST-1/rGO(Cu) azotanem ceru, oraz (ii) poprzez wykorzystanie w syntezie kompozytu tlenku grafenu dekorowanego cerem i miedzią $(\text{Cu,Ce})/\text{rGO}$.

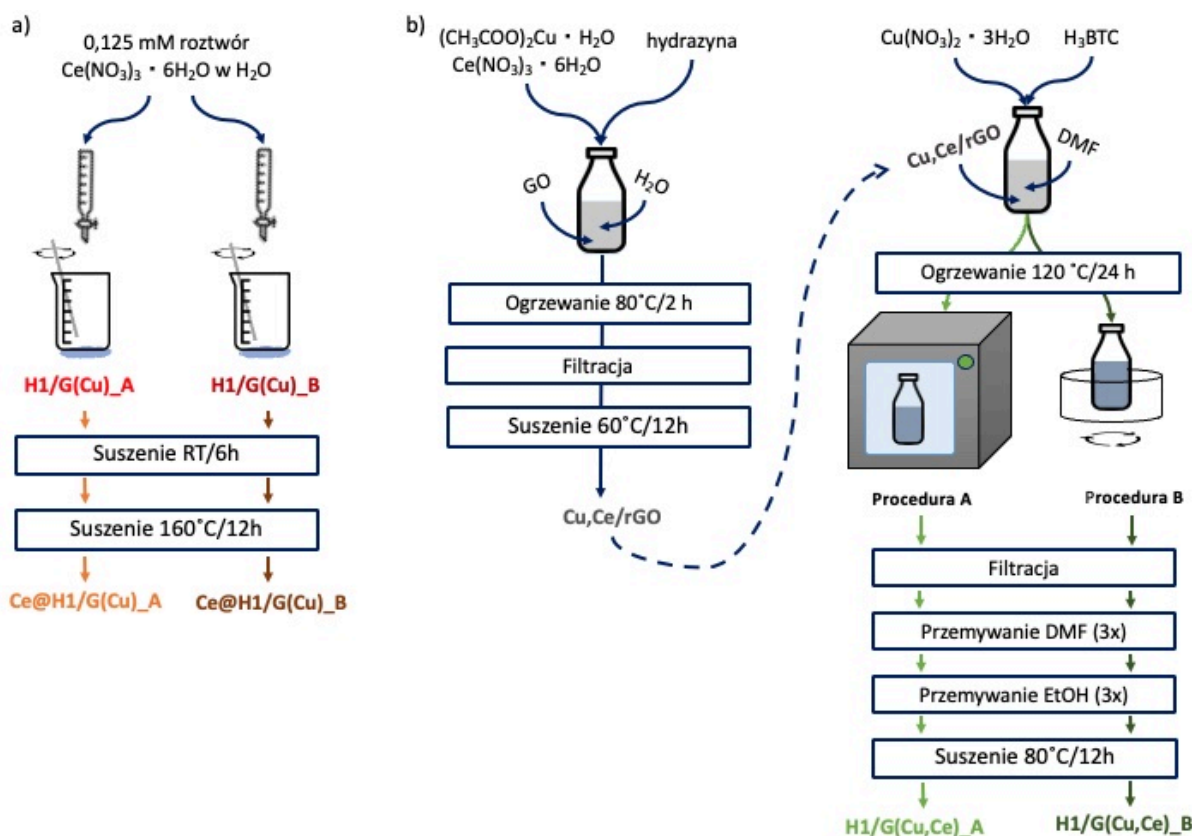
a) impregnacja kompozytu H1/G(Cu) solą ceru

Do 0,5 g kompozytu (**H1/G(Cu)_A** lub **H1/G(Cu)_B**) powoli wdroplono 1 cm³ wodnego roztworu Ce(NO₃)₃·6H₂O (0,125 M). Do sporządzenia 10 cm³ roztworu Ce(NO₃)₃·6H₂O wykorzystano 12,5 mmol soli (5,43 g). Wkraplanie roztworu soli prowadzono przy ciągłym mieszaniu za pomocą szklanej bagietki, tak aby równomiernie wypełnić wszystkie pory kompozytu. Następnie próbkę suszono – najpierw w temperaturze pokojowej przez 6 h, a następnie w 160°C przez 12 h. Otrzymane materiały oznaczono jako **Ce@H1/G(Cu)_A** i **Ce@H1/G(Cu)_B**, gdzie A i B odnoszą się do procedur syntezy kompozytów, które poddano impregnacji. Schemat impregnacji kompozytów zaprezentowano na Rys. 36 a.

b) wprowadzanie ceru do kompozytu wraz z fazą grafenową (H1/G(Cu,Ce))

Do zawiesiny 0,02 g (Cu,Ce)/rGO w 15 cm³ DMF (otrzymanej pod wpływem działania ultradźwięków przez 10 min) dodano roztwory Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,5 mmol; 0,12 g) 20 cm³ DMF oraz H₃BTC (0,5 mmol; 0,11 g) w 15 cm³ DMF. Mieszaninę przeniesiono do reaktora teflonowego o pojemności 80 cm³ i szczelnie zamknięto. Reaktor ogrzewano w temperaturze 120°C przez 24 h w suszarce (procedura A) lub w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym (procedura B). Po ochłodzeniu reaktora do temperatury pokojowej, produkt przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto DMF (trzykrotnie) i EtOH (trzykrotnie), a następnie suszono w temperaturze 80°C przez 12 h. Zmodyfikowane kompozyty oznaczono jako **H1/G(Cu,Ce)_A** and **H1/G(Cu,Ce)_B**. Schemat syntezy zaprezentowano na Rys. 36 b.

Warunki syntez kompozytów typu HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO (również modyfikowanych cerem) oraz ich komponentów zostały zestawione w Tab. Z3.



Rys. 36. Schemat syntezy kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem metodą impregnacji pierwszej wilgotności (a) oraz z wykorzystaniem $(\text{Cu,Ce})/\text{rGO}$ (b).

1.3. Procedury syntezy katalizatorów na bazie MIL-100(Fe)

1.3.1 Synteza MIL-100(Fe) metodą hydrotermalną

MIL-100(Fe) otrzymano wykorzystując procedurę opisaną w [197,298] z niewielkimi zmianami. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (68,32 mmol; 18,49 g) oraz H_3BTC (30,69 mmol; 6,45 g) rozpuszczono w 30 cm^3 wody destylowanej i mieszano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę przeniesiono do reaktora teflonowego o pojemności 185 cm^3 , dodano 16 cm^3 wody destylowanej i ogrzewano w 160°C przez 15 h. Po upływie tego czasu reaktor ochłodzono do temperatury pokojowej. Uzyskane pomarańczowe ciało stałe odwirowano (5300 rpm, 15 min) i czterokrotnie przemyto wodą destylowaną o temperaturze 70°C . Otrzymany produkt poddano kilkietapowemu oczyszczaniu mającemu na celu usunięcie nieprzereagowanych prekursorów metali i linkerów. W pierwszym etapie osad zdyspergowano w 120 cm^3 DMF, ogrzewano przez 1 h w 80°C i odwirowano. Następnie rozproszono go w 120 cm^3 EtOH, ogrzewano przez 2 h w 60°C i odwirowano. W kolejnym etapie osad przeniesiono do butelki szklanej zawierającej 100 cm^3 30 mM roztworu NH_4F , ogrzewano w 60°C przez 3 h, po czym przemyto czterokrotnie

wodą destylowaną o temperaturze 70°C, za każdym razem odwirowując produkt. Produkt suszono w 90°C przez 12 h. Otrzymany materiał oznaczono jako **M100(Fe)_H**.

1.3.2 Synteza MIL-100(Fe_Zn) metodą hydrotermalną

H₃BTC (30,69 mmol; 6,45 g) i FeCl₃·6H₂O (zgodnie z Tab. 5) rozpuszczono w 30 cm³ wody destylowanej a następnie dodano Zn(NO₃)₂·6H₂O (zgodnie z Tab. 5). Całość mieszano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Mieszaninę przeniesiono do reaktora teflonowego o pojemności 185 cm³, dodano 16 cm³ wody destylowanej i ogrzewano w 160°C przez 15 h. Po upływie tego czasu reaktor ochłodzono do temperatury pokojowej, a uzyskany produkt poddano kilkuetapowemu oczyszczaniu, podobnie jak w przypadku MIL-100(Fe)_H. Otrzymane materiały oznaczono jako **M100(Fe/Zn)_A** i **M100(Fe/Zn)_B**, w zależności od naważek użytych w syntezie prekursorów metali (Tab. 5).

Tab. 5. Ilości i naważki prekursorów metali wykorzystanych w syntezie M100(Fe/Zn)_A oraz M100(Fe/Zn)_B.

Oznaczenia próbek	Ilość	Masa	Ilość	Masa
	FeCl ₃ ·6H ₂ O [mmol]	FeCl ₃ ·6H ₂ O [g]	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [mmol]	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [g]
M100(Fe/Zn)_A	74,41	20,11	8,26	2,46
M100(Fe/Zn)_B	57,90	15,65	24,80	7,38

1.3.3 Synteza 1,3,5-benzenotrikarboksylanu sodu (Na₃BTC)

NaOH (108,10 mmol; 4,32 g) rozpuszczono w 20 cm³ wody destylowanej i całość mieszano przez 20 min. Następnie do uzyskanego roztworu dodano H₃BTC (38,00 mmol; 8,00 g) i ponownie mieszano przez 30 min. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodano 80 cm³ etanolu, co spowodowało gwałtowną krystalizację białego ciała stałego. Powstały osad odsączono, przemyto kolejno EtOH i eterem dietylowym. Produkt oznaczono jako **Na₃BTC**.

1.3.4 Synteza MIL-100(Fe) w roztworze z mieszaniem

MIL-100(Fe) otrzymano wykorzystując procedurę syntezy opisaną przez Steenhauata i innych [198]. FeSO₄·7H₂O (8,09 mmol; 2,25 g) oraz Na₃BTC (6,74 mmol; 1,74 g) rozpuszczono osobno w 125 cm³ wody destylowanej. Przygotowane roztwory niezwłocznie przeniesiono do kolby Erlenmeyera i całość mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Otrzymany, pomarańczowy osad odwirowano (7000 rpm, 10 min) i przemyto wodą destylowaną (trzykrotnie) oraz etanolem (trzykrotnie). Następnie produkt zalano 50 cm³

etanolu i pozostawiono na 12 h w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu proszek odwirowano, przemyto niewielką ilością etanolu i suszono w 70°C przez 12 h. Otrzymany produkt oznaczono jako **M100(Fe)**.

1.3.5 Synteza MIL-100(Fe_xZn) w roztworze z mieszaniem

Materiały o topologii MIL-100 zawierające jony żelaza oraz cynku otrzymano zgodnie z procedurą opracowaną przez Steenhauata i innych [198] z niewielkimi zmianami. W osobnych zlewkach, w 125 cm³ wody destylowanej rozpuszczono mieszaninę soli FeSO₄·7H₂O i Zn(NO₃)₂·6H₂O - zgodnie z Tab. 6) oraz Na₃BTC (1,86 g; 6,74 mmol). Roztwory niezwłocznie połączono w kolbie Erlenmeyera i mieszano przez noc w temperaturze pokojowej. Osad oddzielono odwirowano (7000 rpm, 10 min), a następnie przemyto wodą destylowaną (trzykrotnie) i etanolem (trzykrotnie). Uzyskany produkt zdyspergowano w 50 cm³ etanolu i pozostawiono na 12 h w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu ciało stałe odwirowano, przemyto niewielką ilością EtOH i suszono w 70°C przez 12 h. Otrzymany produkt oznaczono jako **M100(Fe/xM)**, gdzie x to nominalny procentowy udział domieszkowanych jonów metalu w odniesieniu do całkowitej ilości jonów metali wykorzystanych w syntezie, natomiast M to symbol domieszkowanego pierwiastka.

Tab. 6. Ilości i naważki prekursorów metali wykorzystanych w syntezie M100(Fe/xZn).

Oznaczenia próbek	Ilość FeSO ₄ ·7H ₂ O [mmol]	Masa FeSO ₄ ·7H ₂ O [g]	Ilość Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [mmol]	Masa Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [g]
M100(Fe/10Zn)	7,28	2,03	0,81	0,24
M100(Fe/20Zn)	6,47	1,80	1,62	0,48
M100(Fe/40Zn)	4,86	1,35	3,24	0,95

1.3.6 Funkcjonalizacja M100(Fe/20Zn) 2-aminopirydyną (M100(Fe/20Zn)-NH₂)

Wprowadzenie grup aminowych do M100(Fe/20Zn) przeprowadzono poprzez koordynowanie do węzłów metalicznych 2-aminopirydyny. W tym celu, w pierwszym kroku dokonano aktywacji 0,6 g M100(Fe/20Zn) poprzez wygrzewanie w temperaturze 100°C przez 8 h w warunkach próżniowych (5 Pa). Następnie materiał przeniesiono do kolby okrągłodennej umieszczonej w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym. Proszek zdyspergowano w roztworze 2-aminopirydyny (1,70 mmol; 0,16 g) w 15 cm³ toluenu i 30 cm³ dichlorometanu i ogrzewano w temperaturze 120°C przez 20 h cały czas mieszając. Po ochłodzeniu do

temperatury pokojowej proszek odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, trzykrotnie przemyto dichlorometanem i suszono w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 5 Pa przez 3 h. Otrzymany produkt oznaczono jako **M100(Fe/20Zn)-NH₂**.

Warunki syntez MOF o topologii MIL-100 zestawiono w Tab. Z4, która jest załącznikiem do niniejszej pracy.

1.4. Procedury syntezy katalizatorów na bazie PCN-222(Zr)

1.4.1 Synteza PCN-222(Zr)

PCN-222(Zr) otrzymano wykorzystując procedurę opisaną przez Yu i innych [144], z tym, że zwiększono skalę syntezy siedmiokrotnie. ZrCl₂O·8H₂O (2,28 mmol; 0,75 g) rozpuszczono w 69 cm³ DMF i dodano 3,13 cm³ TFA. Otrzymany roztwór poddano działaniu ultradźwięków przez 20 min. Do otrzymanej mieszaniny dodano H₆TCPP (0,28 mmol; 0,21 g) i ponownie poddano działaniu ultradźwięków przez 5 min. Roztwór ogrzewano w szczelnie zamkniętej butelce szklanej o pojemności 138 cm³ w 120°C przez 18 h a następnie ochłodzono do temperatury otoczenia. Otrzymano brązowo-fioletowy proszek, który odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i trzykrotnie przemyto niewielkimi porcjami DMF. W kolejnym etapie osad zdyspergowano w mieszaninie 100 cm³ DMF oraz 20 cm³ 8M wodnego roztworu HCl i ogrzewano w 100°C przez 20 h. Produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto trzema porcjami DMF i zalano 150 cm³ acetonu. Po 12 h proszek odsączono i suszono w 120°C - najpierw pod ciśnieniem normalnym (przez 12 h) a następnie 5 Pa (przez 6 h). Otrzymaną próbkę oznaczono jako **P222(Zr)**.

1.4.2 Wprowadzanie miedzi i/lub ceru do PCN-222(Zr) ((Cu,Ce)@PCN-222(Zr))

PCN-222(Zr) poddano modyfikacji polegającej na wprowadzeniu miedzi i/lub ceru na drodze mokrej impregnacji. W tym celu, 0,25 g PCN-222(Zr) zdyspergowano w 150 cm³ wodnego roztworu prekursorów miedzi i/lub ceru o stężeniu podanym w Tab. 7, i mieszano z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego (180 rpm) przez 22 h w temperaturze pokojowej. Otrzymany produkt odwirowano (10000 rpm, 10 min), trzykrotnie przemyto wodą destylowaną i pozostawiono w acetonie przez 12 h w temperaturze pokojowej. W kolejnym kroku materiał odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, trzykrotnie przemyto acetonem i suszono - najpierw pod ciśnieniem normalnym w temperaturze 70°C przez 12 h, a następnie w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 5 Pa przez 6 h. W ten sposób otrzymano: dwa materiały modyfikowane miedzią,

które oznaczono **Cu@P222(Zr)_A** i **Cu@P222(Zr)_B** (gdzie A i B oznacza stężenie miedzi w roztworze); jeden materiał zawierający fazę cerową, nazwany **Ce@P222(Zr)**; oraz jeden materiał modyfikowany zarówno miedzią, jak i cerem, oznaczony jako **(Cu,Ce)@P222(Zr)**.

Tab. 7. Ilości i naważki $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ wykorzystanych podczas modyfikacji PCN-222(Zr).

Oznaczenia próbek	Prekursory metali wykorzystane w impregnacji	Stężenie roztworu prekursorów metali [M]	Ilość użytych prekursorów metali [mmol]	Masa użytych prekursorów metali [g]
Cu@P222(Zr)_A	$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,01	1,50	0,30
Cu@P222(Zr)_B	$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,003	0,45	0,09
Ce@P222(Zr)	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	0,01	1,50	0,82
(Cu,Ce)@P222(Zr)	$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,01	1,50	0,30
	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	0,01	1,50	0,82

1.4.3 Synteza PCN-222(Zr/Ce)

Do mieszaniny $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1,14 mmol; 0,37 g) i $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (1,14 mmol; 0,62 g) rozpuszczonych w 69 cm³ DMF dodano 3,13 cm³ TFA i sonifikowano przez 20 min. Do mieszaniny dodano H_6TCPP (0,28 mmol; 0,21 g) i sonifikowano przez kolejne 5 min. Następnie roztwór ogrzewano w szczelnie zamkniętej butelce o pojemności 138 cm³ w temperaturze 120°C przez 18 h. Otrzymano purpurowy osad, który po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i trzykrotnie przemyto niewielkimi porcjami DMF. W kolejnym etapie osad zdyspergowano w mieszaninie 100 cm³ DMF oraz 20 cm³ 8M wodnego roztworu HCl i ogrzewano w temperaturze 100°C przez 20 h. Produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto trzema porcjami DMF i zalano 150 cm³ acetonu. Po 12 h ciało proszek odsączono i suszono w temperaturze 120°C (najpierw pod ciśnieniem normalnym przez 12 h, a następnie pod ciśnieniem 5 Pa przez 6 h). Otrzymany produkt oznaczono jako **P222(Zr/Ce)**.

1.4.4 Modyfikacja PCN-222(Zr/Ce) miedzią

Do P222(Zr/Ce) wprowadzono fazę miedziową na drodze mokrej impregnacji. W tym celu zdyspergowano 0,25 g PCN-222(Zr/Ce) w 150 cm³ wodnego roztworu $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 0,01 M (do jego przygotowania użyto 1,50 mmol; 0,82 g prekursora miedzi) i całość mieszało na mieszadle magnetycznym (180 rpm) przez 22 h w temperaturze pokojowej. Produkt odwirowano (10 000 rpm, 10 min), trzykrotnie przemyto wodą destylowaną i zalano

100 cm³ acetonu. Po 12 h proszek odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, trzykrotnie przemyto acetonem i suszono - najpierw pod ciśnieniem normalnym w temperaturze 70°C przez 12 h, a następnie w temperaturze 120°C, pod ciśnieniem 5 Pa przez 6 h. Uzyskany materiał oznaczono symbolem **Cu@P222(Zr/Ce)**.

Warunki syntezy materiałów o topologii PCN-222 zestawiono w Tab. Z5, która jest załącznikiem do niniejszej pracy.

2. Metody i techniki badawcze wykorzystywane do określenia właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów

2.1 Proszkowa dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Skład fazowy i strukturę krystaliczną otrzymanych materiałów określono za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) wykorzystując dyfraktometr MiniFlex 600 (Rigaku) wyposażony w źródło promieniowania Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Skanowanie prowadzono:

- w zakresie kątów 2θ od 5 do 80° z krokiem 0,01° i szybkością 3°/min dla kompozytów HKUST-1 i ich składników;
- w zakresie kątów 2θ 1,5-90° z krokiem 0,03° i szybkością 1°/min dla materiałów o topologii MIL-100;
- w zakresie kątów 2θ 1,5-90° z krokiem 0,01° i szybkością 1°/min dla materiałów o topologii PCN-222.

Średni rozmiar krystalitów (D) dla wybranych płaszczyzn krystalograficznych hkl obliczono wykorzystując równanie Scherrera (6).

$$FWHM = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad (6)$$

gdzie:

FWHM – szerokość połówkowa analizowanego piku (rad),

K – stała Scherrera (tutaj 0,94),

λ – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego (\AA),

D – średni rozmiar krystalitów (\AA),

θ – kąt dyfrakcji (rad).

Analizy XRD zostały wykonane przeze mnie w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (PWr).

2.2 Mikroskopia elektronowa

Morfologię próbek zbadano wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HRTEM). Obrazowanie SEM zostało przeprowadzone przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 (Zeiss), natomiast zdjęcia TEM wykorzystując transmisyjny mikroskop elektronowy Titan 80-300 (FEI Company) pracujący przy napięciu przyspieszającym do 300 kV wyposażony w działo polowe typu Schottky'ego, korektor aberracji sferycznej (Cs) soczewki obiektywowej i filtr energii kinetycznej elektronów Tridium 863 (Gatan). Skład chemiczny badanych próbek określono za pomocą analizatora dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

Obrazowanie SEM i TEM zostało wykonane w Laboratorium Badania Materiałów na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (PS).

2.3 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Obecność wiązań chemicznych charakterystycznych dla badanych materiałów potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Widma IR zostały wykonane za pomocą spektrometru IRAffinity-1S (Shimadzu) wyposażonego w przystawkę ATR Quest (Specac) w zakresie liczb falowych od 400 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 4 cm^{-1} (256 skanów).

Powierzchnia materiałów o topologii MIL-100 i PCN-222 była również analizowana z użyciem spektrometru FT/IR 6800 (Jasco) z przystawką ATR w zakresie od 700 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 4 cm^{-1} (256 skanów).

Analizy FTIR wykonałam w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej oraz podczas dwumiesięcznego stażu naukowego w Laboratorium Inżynierii Separacji i Reakcji -Laboratorium Katalizy i Materiałów (Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials; LSRE-LCM) na Wydziale Inżynierii Uniwersytetu w Porto w Portugalii (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP).

2.4 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Jakościowy i ilościowy skład powierzchni otrzymanych materiałów oznaczono wykorzystując rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS). Badania wykonano za pomocą spektrofotometru VersaProbeII Scanning XPS (PHI), przy użyciu promieniowania Al K α (1486,6 eV). Wiązkę promieni rentgenowskich zogniskowano na powierzchni 100 μm i zeskanowano obszar 400 μm \times 400 μm . W celu uzyskania widma o wysokiej rozdzielczości energetycznej dla poszczególnych pierwiastków widma XPS były rejestrowane dla stałej energii analizatora 46,95 eV z krokiem 0,1 eV. Aby utrzymać stały potencjał powierzchniowy próbki niezależnie od jej przewodności, zastosowano kompensację ładunku podwójną wiązką z jonami Ar $^{+}$ 7 eV i elektronami 1 eV. Ciśnienie robocze w komorze analitycznej aparatu wynosiło mniej niż $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Widma XPS zostały skalibrowane przy użyciu linii widmowej C 1s przy 284,6 eV przypisywanej niesfunkcjonalizowanemu, nasycenemu węglowi. Tło widm odjęto metodą Shirleya, natomiast ich dekonwolucję wykonano przy użyciu oprogramowania PHI MultiPak (v.9.9.3).

Analizy XPS zostały wykonane w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii (ACMiN) Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (AGH).

2.5 Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES)

Skład ilościowy otrzymanych próbek oznaczono za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej wykorzystując spektrometr Varian 710-ES (Varian Inc.) wyposażony w nebulizer OneNeb (Agilent) oraz szklaną komorę mgielną. Pomiar prowadzono dla mocy plazmy 1,2 kW, przepływu argonu 15 dm 3 /min (plazma) oraz 1,5 dm 3 /min (przepływ pomocniczy), ciśnienia nebulizera 200 kPa, szybkości obrotowej pompy perystaltycznej 15 rpm.

Badane próbki przygotowano do analizy w następujący sposób:

- Kompozyty HKUST-1 i ich komponenty: naważkę próbki zalano wodą królewską (roztworem stężonego kwasu azotowego i chlorowodorowego w stosunku 1:3) i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 95°C przez 60 h. Po tym czasie próbki rozcieńczono wodą dejonizowaną.
- Materiały o topologii MIL-100: naważkę próbki zalano 1M roztworem wodorowęglanu sodu i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 95°C przez 60 h. Następnie do

otrzymanych roztworów dodano kwas chlorowodorowy. Próbki rozcieńczono wodą dejonizowaną.

- Materiały o topologii PCN-222: naważkę próbki zalano 1M roztworem wodorowęglanu sodu i ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 95°C przez 60 h. Próbki rozcieńczono wodą dejonizowaną.

Próbki analizowano stosując krzywą wzorcową przygotowaną z wykorzystaniem serii roztworów kalibracyjnych dla każdego analizowanego pierwiastka. W pierwszej kolejności na matrycy wody królewskiej, wodorowęglanu sodu i HCl oraz wodorowęglanu sodu o stężeniach równych matrycy w rozcieńczonych próbkach przygotowano roztwory wzorcowe dla każdego analizowanego pierwiastka. Następnie wykorzystując roztwory wzorcowe sporządzono serie sześciu roztworów o stężeniach 0,1-10 mg/dm³. Przyjęto liniowy model krzywych kalibracyjnych, minimalny współczynnik korelacji wynosił 0,999.

Analizy ICP-AES zostały wykonane w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (PS).

2.6 Analiza termograwimetryczna

W celu oceny stabilności termicznej otrzymanych materiałów wykonano analizy termograwimetryczne (*ang. Thermogravimetric analysis (TGA)*). Badania prowadzono przy użyciu aparatu STA 449 F5 Jupiter (Netzsch) wyposażonego w piec z węglika krzemu oraz termoparę typu S. Naważki próbek o masie ok. 5 g umieszczano w tyglu wykonanym z Al₂O₃ o pojemności 0,9 cm³ i masie 178 g. Zmiany masy próbki rejestrowano podczas jej wygrzewania w zakresie 25-700°C z szybkością 10°C/min w strumieniu powietrza syntetycznego o natężeniu 25 cm³/min. W celu wyeliminowania efektów związanych z siłą wyporu gazów znajdujących się w ogrzewanym piecu, wykonano korekcję linii bazowej sygnału na podstawie pomiaru masy pustego tygla w analogicznych warunkach. Krzywe DTG wyznaczono przez zróżniczkowanie krzywych termograwimetrycznych względem czasu.

Analizy termograwimetryczne zostały wykonane w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej.

2.7 Temperaturowo programowana redukcja (H₂-TPR)

Redukowalność otrzymanych materiałów zbadano za pomocą temperaturowo programowanej redukcji (H₂-TPR). Badanie przeprowadzono przy użyciu aparatu AMI-200 (Altamira Instrument). Każdą próbkę ogrzewano od 30 do 750°C z szybkością 10 °C/min

w przepływie mieszaniny redukcyjnej (5% obj. H₂ w He) o natężeniu przepływu 30 cm³/min. Konsumpcja H₂ była rejestrowana za pomocą detektora ciepłno-przewodnościowego (*ang. Thermal Conductivity Detector (TCD)*) i spektrometru masowego (*ang. Mass Spectrometry (MS)*) Dymaxion 200 amu, Ametek. Przed badaniem H₂-TPR próbki zostały wygrzane przez 2 h w przepływie He w temperaturze 120°C (materiały na bazie PCN-222) lub 140°C (materiały zawierające HKUST-1 i te na bazie MIL-100).

Badania TPR wykonałam podczas dwumiesięcznego stażu badawczego w Laboratorium Inżynierii Separacji i Reakcji-Laboratorium Katalizy i Materiałów na Wydziale Inżynierii Uniwersytetu w Porto.

2.8 Temperaturowo programowana desorpcja (TPD)

Stężenie centrów adsorpcyjnych w otrzymanych próbkach zbadano wykorzystując temperaturowo programowaną desorpcję ditlenku węgla (CO₂-TPD), amoniaku (NH₃-TPD) i wodoru (H₂-TPD). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu AMI-200 wyposażonego w detektory TCD i MS. Przed analizami próbki były wygrzewane w temperaturze 120°C (materiały na bazie PCN-222) lub 140°C (materiały zawierające HKUST-1 i te na bazie MIL-100) w strumieniu He przez 1 h.

CO₂-TPD. Przed analizą TPD próbkę nasycano ditlenkiem węgla przepuszczając przez nią przez 1 h strumień CO₂ o natężeniu przepływu 25 cm³/min. Nasycanie materiałów na bazie MIL-100 i PCN-222 prowadzono w temperaturze 50°C, natomiast kompozytów z HKUST-1 – w temperaturze 60°C. Następnie próbkę przepłukiwano przez 1 h helem o natężeniu przepływu 25 cm³/min w celu usunięcia fizycznie zaadsorbowanych cząsteczek CO₂. Desorpcję CO₂ prowadzono w przepływie 25 cm³/min He w warunkach liniowego narostu temperatury (5°C/min) od 40°C do 250-315°C w zależności od badanego materiału: (i) CO₂-TPD dla próbek zawierających HKUST-1 prowadzono do temperatury 250°C, a następnie utrzymywano ją przez 1h; (ii) próbki na bazie MIL-100 były badane do temperatury 315°C z etapami wygrzewania w 250°C przez 90 min oraz w 315°C przez 30 min; (iii) nieredukowane materiały na bazie PCN-222 były badane do 250°C z etapem wygrzewania przez 90 min.

NH₃-TPD. Przed analizą TPD próbkę nasycano przez 1 h w strumieniu zawierającym 5% obj. NH₃ w He (natężenie przepływu gazu – 25 cm³/min). Nasycanie materiałów prowadzono w temperaturze 50°C (próbki na bazie MIL-100 i PCN-222) lub 60°C (kompozyty z HKUST-1). Fizycznie zaadsorbowane cząsteczki NH₃ były wymywane poprzez przepłukiwanie próbek strumieniem He o natężeniu 25 cm³/min przez 1 h. Analiza NH₃-TPD

była prowadzona w przepływie $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ He w warunkach liniowego narostu temperatury ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) od 40 do 250 - 400°C w zależności od badanego materiału: (i) NH_3 -TPD dla próbek zawierających HKUST-1 prowadzono do temperatury 400°C ; (ii) próbki na bazie MIL-100 były badane do temperatury 315°C z etapami wygrzewania w 250°C przez 90 min oraz w 315°C przez 30 min; (iii) nieredukowane materiały na bazie PCN-222 były badane do 250°C z etapem wygrzewania przez 90 min.

H₂-TPD. Metodą H₂-TPD zbadano materiały na bazie PCN-222. Przed analizą TPD próbki zredukowano w strumieniu zawierającym 5% obj. H₂ w He (natężenie przepływu gazu – $25 \text{ cm}^3/\text{min}$). Nasycanie materiałów strumieniem H₂ o natężeniu przepływu $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ prowadzono w temperaturze 50°C przez 1 h. Następnie próbki przepłukiwano przez 1 h helem o natężeniu przepływu $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ w celu usunięcia fizycznie zaadsorbowanych cząsteczek H₂. Desorpcję H₂ prowadzono w przepływie $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ He w warunkach liniowego narostu temperatury ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) od 40°C do 250°C . Maksymalna temperatura była utrzymywana przez 90 min.

Analizy TPD wykonałam podczas dwumiesięcznego stażu badawczego w Laboratorium Inżynierii Separacji i Reakcji – Laboratorium Katalizy i Materiałów (LSRE–LCM) na Wydziale Inżynierii Uniwersytetu w Porto.

2.9 Niskotemperaturowa sorpcja azotu

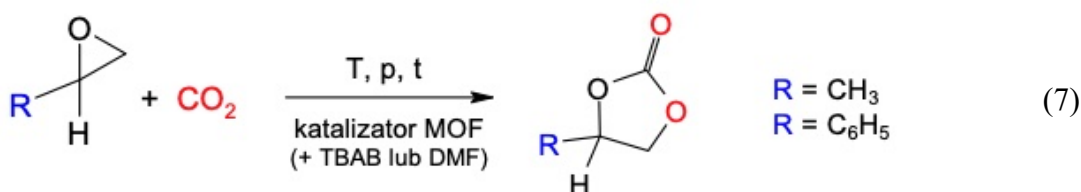
Właściwości teksturalne otrzymanych materiałów określono za pomocą adsorpcji/desorpcji N₂ w temperaturze ciekłego azotu (77 K) wykorzystując aparat Autosorb-1 (Quantachrome Instruments). Przed badaniem próbki były wygrzewane przez 24 h w warunkach próżni: kompozyty z HKUST-1 (i ich składniki) oraz materiały na bazie MIL-100 odgazowywano w temperaturze 140°C , natomiast próbki z PCN-222 - w 120°C . Powierzchnię właściwą (S_{BET}) wyznaczono przy użyciu modelu adsorpcji wielowarstwowej Brunauera-Emmeta-Tellera (BET), wykorzystując metodę wielopunktową. Całkowitą objętość porów (V_{total}) obliczono na podstawie objętości N₂ zaadsorbowanej przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,99$, natomiast objętość mikroporów (V_{mic}) określono metodą t-plot. Funkcje rozkładu objętości porów względem ich promienia wyznaczono przy użyciu modelu Barretta-Joynera-Halendy (BJH).

Analizy niskotemperaturowej sorpcji azotu wykonałam w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej.

3. Testy aktywności katalitycznej

3.1 Cykloaddycja CO₂ do epoksydów

Naważkę katalizatora (10, 25 lub 50 mg) i kokatalizatora (TBAB, 0,45; 0,9 lub 1,8 mmol, co stanowiło odpowiednio 2,5; 5 lub 10% molowych w odniesieniu do ilości epoksydu lub 4 cm³ DMF) wprowadzono do szklanego reaktora ciśnieniowego Miniclave (Büchi) umieszczonego w łaźni olejowej na mieszadle magnetycznym. Następnie do reaktora wprowadzono wybrany epoksyd, tj. tlenek propylenu (PO) lub tlenek styrenu (SO) (18 mmol) i całość przepłukiwano przez 15 min strumieniem CO₂ o natężeniu ok. 20 cm³/min. Po tym czasie reaktor zamknięto i całość ogrzano do wybranej temperatury, tj. 25, 40, 60, 80, 100 lub 120°C. Po osiągnięciu zadanej temperatury do reaktora wprowadzono CO₂ aż do osiągnięcia odpowiedniego ciśnienia, tj. 1, 2, 3, 5 lub 6 barów. Testy katalityczne były prowadzone przez 5, 6, 12, 24 lub 48 h w warunkach ciągłego mieszania. Po reakcji reaktor ochłodzono do temperatury <15°C w łaźni lodowej, a następnie odgazowano poprzez otwarcie zaworu wylotowego gazu. Do mieszaniny reakcyjnej dodano 500 µl mezytylenu, który jest wykorzystywany jako wzorzec wewnętrzny. Katalizator oddzielono od reagentów za pomocą wirowania (10000 rpm, 5 min) stosując dwie porcje octanu etylu jako rozpuszczalnika (łącznie 6 ml). Zebrany supernatant poddano analizom ¹H NMR celem określenia wydajności węglanów propylenu lub styrenu (równanie (7)). Widma ¹H NMR rejestrowano wykorzystując spektrometr Jeol ECZ 400S 400 MHz. Jako rozpuszczalnik zastosowano chloroform-*d*₆. Analizowany roztwór umieszczono w probówkach Norel Standard NMR. Przesunięcia chemiczne (δ) wyrażono w częściach na milion (ppm), a widmo skalibrowano wykorzystując sygnał TMS (0,00 ppm). Wydajność węglanu propylenu (PC) i węglanu styrenu (SC) została obliczona korzystając z równania 8.



$$Y = \frac{n_{HB}}{n_{H0}} \cdot 100 \quad (8)$$

gdzie:

Y – wydajność produktu (PC lub SC) [%],

n_{H_0} – ilość moli PO lub SO w reaktorze przed reakcją [mol],

n_{HB} – ilość moli PC lub SC w zebranych supernatancie [mol].

Obliczono też ilość wytworzonych moli węglanów cyklicznych w przeliczeniu na ilość miejsc aktywnych w katalizatorze w jednostce czasu (równanie 9, [299]):

$$TOF = \frac{n_{HB}}{n_{metal} \cdot t} = \frac{1}{t} \quad (9)$$

gdzie:

TOF – liczba cząsteczek produktu (PC lub SC) utworzonych w jednym miejscu aktywnym w jednostce czasu [h^{-1}],

n_{HB} – ilość moli wytworzonego PC lub SC [mol],

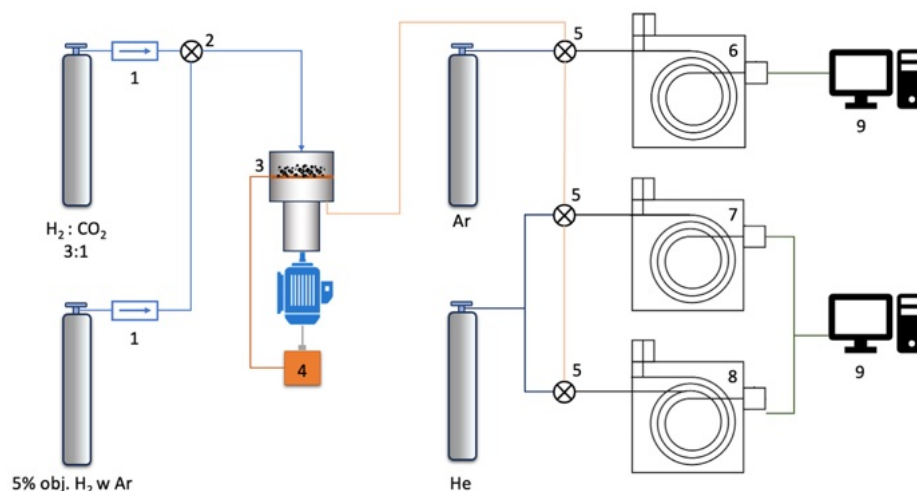
n_{metal} – ilość moli metalu w próbce [mol],

t – czas, w którym został wytworzony produkt [h].

Testy katalityczne konwersji CO_2 do cyklicznych węglanów przeprowadziłam w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej.

3.2 Uwodornienie CO_2 do metanolu

Naważkę katalizatora (200 mg) umieszczono w ciśnieniowym reaktorze bezgradientowym o objętości 200 cm^3 , wyposażonym w programator temperatury. Próbkę redukowano przez 1 h w przepływie mieszaniny gazowej o składzie 5% obj. H_2 w Ar, w temperaturze $220^\circ C$, pod ciśnieniem atmosferycznym. Testy katalityczne reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu prowadzono w temperaturze $200^\circ C$ pod ciśnieniem 18 barów przez 25 h. Objętościowe natężenie przepływu mieszaniny reakcyjnej o stosunku $H_2:CO_2 = 3:1$ wynosiło $80 \text{ cm}^3/\text{min}$. Produkty reakcji były oznaczane za pomocą zestawu chromatografów gazowych. Chromatograf GC-14B (Shimadzu) wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) został wykorzystany do określenia ilości wyprodukowanych związków organicznych (węglowodorów i alkoholi). Chromatografy 18.3 (Giede, CH_4 oraz CO_2) i N-503 (Mera – Elmat, H_2) wyposażone w detektory ciepłoprzewodnościowe (TCD) posłużyły do analizowania związków nieorganicznych. Pomiaru składu mieszaniny poreakcyjnej wykonywano co godzinę przez pierwsze 8 h testu oraz w 24 i 25 h trwania reakcji. Schemat aparatury wykorzystanej do badań aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu przedstawiono na Rys. 37.



Rys. 37. Schemat aparatury do badania aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu: (1) masowe kontrolery przepływu gazu, (2) zawór trójdrożny, (3) bezgradientowy reaktor ciśnieniowy ze złożem katalizatora, (4) programator temperatury, (5) zawory sześciodrożne, (6) chromatograf gazowy N-503 (Mera – Elmat), (7) chromatograf gazowy GC-14B (Shimadzu), (8) chromatograf gazowy 18.3 (Giede) i (9) komputery z oprogramowaniem do zbierania danych.

Wyniki aktywności katalitycznej badanych katalizatorów wyrażono jako ilość metanolu powstałego na masę katalizatora w jednostce czasu (10):

$$STY = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{m_{\text{kat}} \cdot t} \quad (10)$$

gdzie:

STY – wydajność syntezy metanolu [$\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$],

$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – ilość moli wytworzonego metanolu [μmol],

m_{kat} – masa katalizatora [g],

t – czas [h].

Selektywność metanolu obliczono korzystając z równania 11:

$$S = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{prod}}} \cdot 100 \quad (11)$$

gdzie:

S – selektywność reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu [%],

$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – ilość moli wytworzonego metanolu [mol],

n_{prod} – ilość moli wytworzonych produktów [mol].

Testy katalityczne uwodornienia CO_2 do metanolu przeprowadzono w Katedrze Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej (PŁ).

Rozdział 4. Dyskusja wyników

1. Kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu do syntezy cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów

1.1. Wprowadzenie

Tlenek grafenu (GO) jest dwuwymiarowym nanomateriałem o strukturze plastra miodu utworzonej z połączonych ze sobą atomów węgla, który na swojej powierzchni i krawędziach zawiera tlenowe grupy funkcyjne, np. ugrupowania hydroksylowe (-OH), karbonyłowe (C=O), alkoksyłowe (C-O-C) i karboksylowe (-COOH) [300]. Pierwsze doniesienie o kompozytach typu HKUST-1/GO zostało opublikowane przez zespół prof. Bandosz [121]. Badacze udowodnili, że w tworzeniu kompozytu biorą udział grupy funkcyjne na powierzchni tlenku grafenu, które koordynują atomy metali w MOF, a wzajemne usytuowanie obu materiałów zależy zarówno od rodzaju tych grup, jak i geometrii węzłów metalicznych HKUST-1. Zaobserwowano także istotny wpływ stężenia GO w kompozycie na jego właściwości teksturalne, ponieważ między MOF i GO tworzą się „nowe” pory. Wykorzystując synergiczne działanie obu składników kompozytu, otrzymane materiały z powodzeniem zastosowano w sorpcji małych cząstek [120], separacji gazów [301], adsorpcji cząstek z roztworów wodnych [192], magazynowaniu energii [302] oraz w katalizie [303].

W niniejszym rozdziale zaproponowano nową metodę syntezy jednorodnych kompozytów (oznaczonych jako HKUST-1/rGO) z wykorzystaniem zredukowanego tlenku grafenu uprzednio dekorowanego nanocząstkami miedzi. Nanocząstki te są miejscami krystalizacji MOF. Otrzymane w tej pracy kompozyty HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO zostały po raz pierwszy zbadane jako katalizatory reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów.

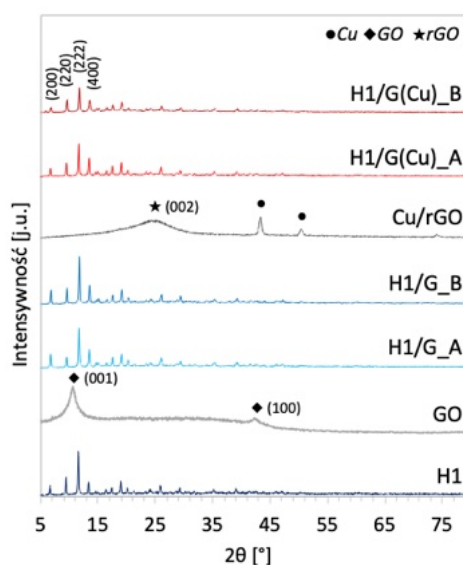
1.2. Charakterystyka fizykochemiczna

Struktura krystalograficzna kompozytów HKUST-1/GO oraz HKUST-1/rGO

Dyfraktogramy rentgenowskie HKUST-1 (H1), tlenku grafenu (GO), zredukowanego tlenku grafenu dekorowanego miedzią (Cu/rGO), a także ich kompozytów otrzymanych metodą solwotermalną w warunkach statycznych (oznaczone literą A) oraz w warunkach ciągłego mieszania (oznaczone literą B) przedstawiono na Rys. 38. Na dyfraktogramie H1 obserwujemy typowe dla HKUST-1 refleksy przy kątach $2\theta = 6,6; 9,4; 11,5$ oraz $13,4^\circ$ odpowiadające

płaszczyznom krystalograficznym (200), (220), (222) i (400) [304]. Na dyfraktogramie rentgenowskim GO widoczny jest szeroki refleks przy kącie 2θ równym $10,7^\circ$, który można przypisać płaszczyznom krystalograficznym (001) w tlenku grafenu (w odległościach 0,823 nm) oraz pik dyfrakcyjny przy $2\theta = 42,9^\circ$ pochodzący od płaszczyzn (100). Dyfraktogramy kompozytów zawierających w swoim składzie GO (tj. H1/G_A i H1/G_B) nie ujawniają wyżej wymienionych pików pochodzących od fazy węglowej. Widoczne są na nich tylko refleksy potwierdzające obecność HKUST-1 (podobnie jak stwierdzono w [121]), co świadczy o dobrej dyspersji GO w kompozycie. Ponadto należy zaznaczyć, że wolne tlenowe grupy funkcyjne na powierzchni GO są częściowo zaangażowane w tworzenie kompozytu.

Alternatywną ścieżką tworzenia kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu jest dekorowanie tego drugiego nanocząstkami miedzi (CuNPs). Ma to na celu zapewnienie miejsc koordynacji dla linkerów BTC^{3-} i zainicjowanie krystalizacji MOF bezpośrednio na nośniku węglowym. Jak zaznaczono w części eksperymentalnej (rozdział 3, pkt 1.2), osadzanie miedzi na GO przeprowadzono w obecności hydrazyny, zatem grupy tlenowe obecne na powierzchni GO zostały zredukowane. Świadczy o tym obecność refleksu przy $24,4^\circ$, który odpowiada płaszczyznom (002) w zredukowanym tlenku grafenu (rGO) oddalonym od siebie o 0,366 nm [305]. Ponadto na dyfraktogramie Cu/rGO obserwuje się piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 43,4; 50,5$ i $74,1^\circ$, które można przypisać kolejno płaszczyznom (111), (200) oraz (220) w metalicznej miedzi (karta JCDPS nr 00-004-0836). Piki charakterystyczne dla faz rGO i Cu nie są widoczne na dyfraktogramach H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B, co świadczy zarówno o dobrej dyspersji rGO w kompozycie, jak i o zaangażowaniu CuNPs w tworzenie fazy HKUST-1.



Rys. 38. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów HKUST-1/GO (H1/G_A, H1/G_B) i HKUST-1/rGO (H1/G(Cu)_A, H1/G(Cu)_B) oraz ich składników, tj. HKUST-1 (H1), GO oraz Cu/rGO [297].

Za pomocą równania Scherrera (6) obliczono średnie rozmiary krystalitów (D) HKUST-1 oraz fazy Cu w kompozytach i ich komponentach. Otrzymane wyniki (Tab. 8) nie wskazują na znaczące rozbieżności w wielkości krystalitów fazy HKUST-1 w materiale bazowym (H1) oraz kompozytach z tlenkiem grafenu. Choć można zauważyć, że średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kompozytach jest nieco mniejszy niż w próbce H1.

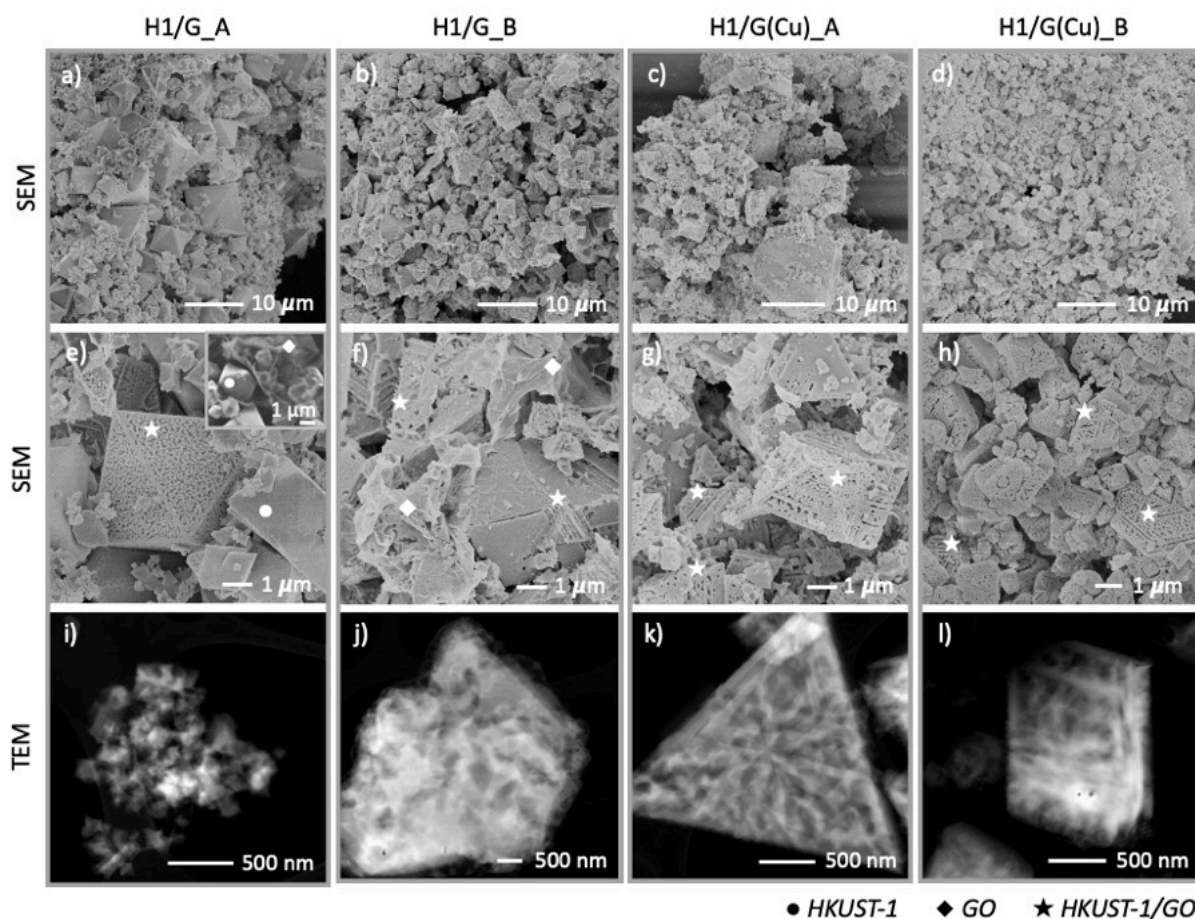
Tab. 8. Średnie wielkości krystalitów HKUST-1 i Cu w otrzymanych kompozytach.

Próbka	HKUST-1				Cu
	D ₍₂₀₀₎ [nm]	D ₍₂₂₀₎ [nm]	D ₍₂₂₂₎ [nm]	D ₍₄₀₀₎ [nm]	D ₍₁₁₁₎ [nm]
H1	48,0	56,0	52,9	48,1	-
H1/G_A	45,8	44,4	45,1	40,3	-
H1/G_B	49,1	51,0	49,5	44,3	-
Cu/rGO	-	-	-	-	17,8
H1/G(Cu)_A	50,1	52,7	50,3	44,9	-
H1/G(Cu)_B	45,1	42,6	43,3	35,5	-

Morfologia kompozytów HKUST-1/GO oraz HKUST-1/rGO

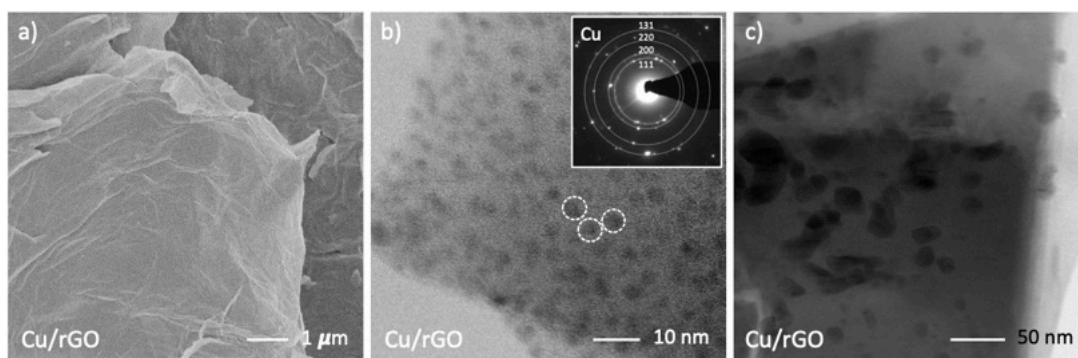
Morfologię kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO oraz ich składników zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Na podstawie obrazów mikroskopowych SEM (Rys. 39 a-h) można zaobserwować, że wszystkie kompozyty składają się z oktaedrycznych cząstek (typowych dla HKUST-1) o rozmiarach wahających się od 0,2 do 10 μm . Cząstki te są porowate. Porównując morfologię materiałów uzyskanych metodami A (tj. w warunkach statycznych) i B (tj. w warunkach ciągłego mieszania) widać, że te drugie są bardziej jednorodne pod względem rozmiaru cząstek, co wynika z równomiernej dystrybucji ciepła i masy podczas syntezy, a w konsekwencji wpływa na szybkość zarodkowania i wzrostu kryształów HKUST-1. Próbkę otrzymane metodą solwotermalną z mieszaniem (H1/G_B i H1/G(Cu)_B) są bardziej jednorodne pod względem wielkości cząstek, niż te uzyskane z wykorzystaniem metody solwotermalnej bez mieszania. Wynika to z równomiernej dystrybucji ciepła i przenoszenia masy, która zapewnia mieszanie, co w konsekwencji wpływa na szybkość zarodkowania i wzrostu kryształów HKUST-1. Mieszanie umożliwia też równomierną dyspersję tlenku grafenu w mieszaninie reakcyjnej, a więc próbki H1/G_B i H1/G(Cu)_B są bardziej jednorodne pod względem morfologii, niż ich odpowiedniki otrzymane w warunkach statycznych. Obrazy SEM dowodzą, że w próbce H1/G_A współlistnieją trzy fazy: kompozyt HKUST-1/GO

oraz osobno HKUST-1 i GO (Rys. 39 a,e). Natomiast zastosowanie mieszania (H1/G_B) prowadzi do materiału zawierającego dwie fazy: cząstki kompozytu HKUST-1/GO, które występują w przewodzie, oraz płatki GO (Rys. 39 b,f). Z kolei wykorzystanie Cu/rGO (zamiast GO) ułatwia formowanie się kompozytu, ponieważ krystalizacja MOF rozpoczyna się bezpośrednio w miejscach, gdzie osadzone są nanocząstki miedzi. Stąd w obu próbkach H1/G(Cu) obserwuje się tylko cząstki kompozytu (Rys. 39 d,h).



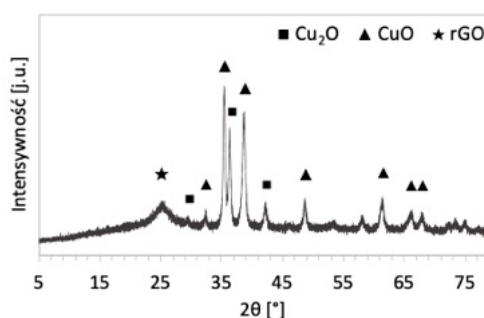
Rys. 39. Obrazy mikroskopowe SEM (a–h) i TEM (i–l) kompozytów HKUST-1/GO: H1/G_A (a,e,i), H1/G_B (b,f,j), H1/G(Cu)_A (c,g,k) i H1/G(Cu)_B (d,h,l) [297].

Obecność CuNPs na powierzchni rGO użytego w syntezie tych kompozytów potwierdzono za pomocą obserwacji mikroskopowych SEM i TEM (Rys. 40). Dobrze zdyspergowane na rGO nanocząstki metalicznej miedzi o średnicy 2-4 nm są uwidocznione na Rys. 40 b. Natomiast na Rys. 40 c widać CuNPs o rozmiarach od ok. 10 do 40 nm. Wyliczony z równania Scherrera średni rozmiar krystalitów Cu w Cu/rGO wynosi 17 nm (Tab. 8).



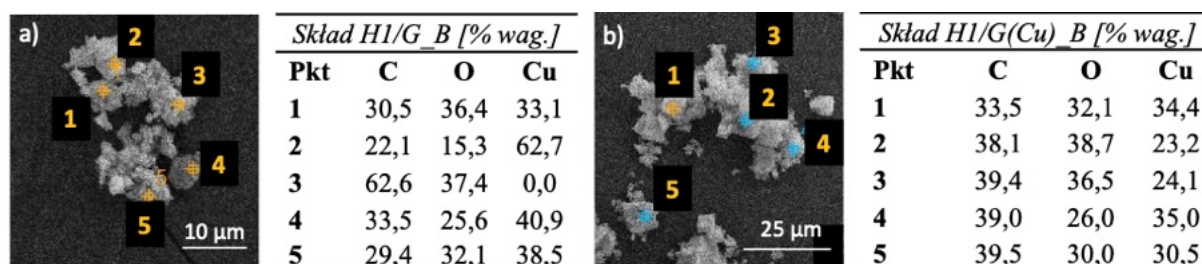
Rys. 40. Obrazy mikroskopowe SEM (a) i TEM z analizą SAED (b,c) Cu/rGO wykorzystanego w syntezie kompozytów H1/G(Cu) [297].

Należy jednak pamiętać, że CuNPs są niestabilne w atmosferze utleniającej i podwyższonej temperaturze. Zatem mając na uwadze fakt, iż synteza HKUST-1 jest prowadzona w temperaturze 120°C w obecności powietrza, zasadne jest przyjęcie założenia, iż w trakcie preparatyki kompozytów obecne na powierzchni rGO nanocząstki miedzi ulegają utlenieniu do form Cu^+ lub Cu^{2+} . Aby potwierdzić to przypuszczenie przeprowadzono eksperyment, w którym Cu/rGO wygrzewano przez 2 h w temperaturze 120°C w DMF i w obecności powietrza (zasymulowano warunki syntezy kompozytu HKUST-1/rGO bez wprowadzenia reagentów do syntezy MOF). Po eksperymencie Cu/rGO poddano analizie XRD (Rys. 41), której wyniki potwierdziły, iż w warunkach syntezy kompozytu CuNPs utleniają się do Cu_2O i CuO (karty JCDPS nr 01-071-3645 i 00-041-0254). Udowodniono tym samym, że podczas syntezy kompozytu HKUST-1/rGO, na rGO obecne są jony Cu^{2+} , które reagują z H_3BTC tworząc karboksylan miedzi o strukturze przypominającej dimeryczny octan miedzi(II). HKUST-1 krystalizuje na powierzchni rGO przez naprzemienne włączanie do struktury jonów miedzi oraz anionów kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego. Dzięki wykorzystaniu Cu/rGO, cały tlenek grafenu wprowadzony do roztworu reakcyjnego bierze udział w tworzeniu kompozytu, stąd próbki H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B są jednorodne na co wskazują obrazy mikroskopowe SEM (Rys. 39 g,h).



Rys. 41. Dyfraktogram rentgenowski Cu/rGO po jego ogrzewaniu w 120°C przez 2 h w DMF i powietrzu [297].

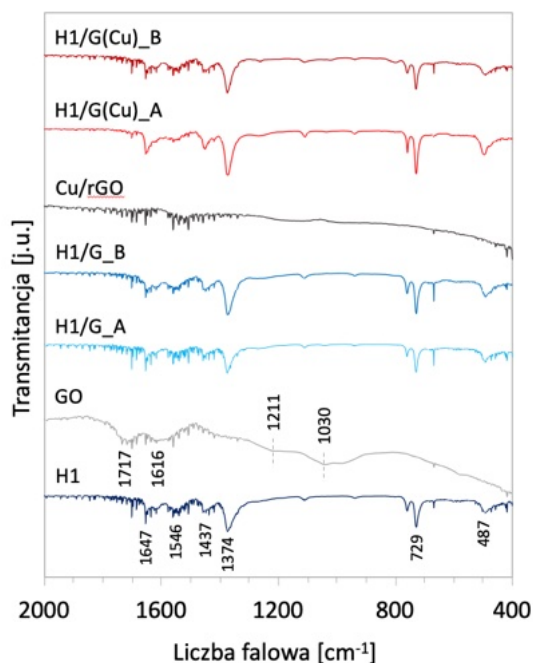
Zasadność wykorzystania Cu/rGO zamiast GO w celu otrzymania homogenicznego kompozytu z HKUST-1 potwierdzono również za pomocą analiz składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii dyspersji energii (EDS) w mikroskali. Wyniki analiz EDS wykonanych w pięciu punktach dla próbek kompozytów otrzymanych metodą B (H1/G_B i H1/G(Cu)_B) wskazują na bardziej jednorodny rozkład pierwiastków C, O i Cu w kompozycie uzyskanym z wykorzystaniem Cu/rGO (Rys. 42).



Rys. 42. Skład kompozytów H1/G_B (a) i H1/G(Cu)_B (b) określony za pomocą EDS w wybranych punktach [297].

Chemia powierzchni kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO

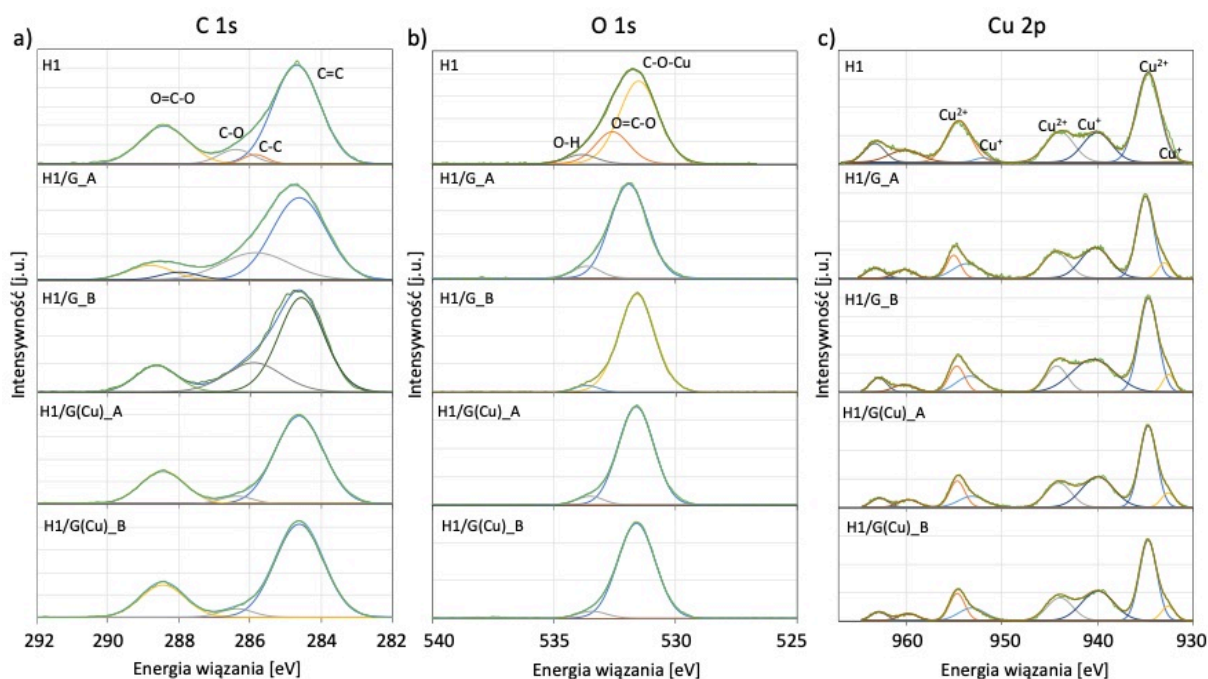
Skład chemiczny powierzchni kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu został zbadany za pomocą technik spektroskopowych - FTIR oraz XPS. Wyniki badań FTIR przedstawiono na Rys. 43. Prezentację widm ograniczono do zakresu liczb falowych od 2000 do 400 cm^{-1} ze względu na brak pasm powyżej 2000 cm^{-1} . Widmo próbki H1 przedstawia pasma o częstotliwościach drgań typowych dla wiązań chemicznych w HKUST-1 [121,306]. Pasma przy 1647 i 1437 cm^{-1} można przypisać odpowiednio do asymetrycznych (ν_{as}) i symetrycznych (ν_{sym}) drgań grup karboksylowych. Pasma przy 1546 i 1374 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym C=C, które świadczą o obecności łączników BTC³⁻ [306], natomiast te przy liczbach falowych 487 i 729 cm^{-1} są typowe dla Cu-O przez które grupy karboksylowe obecne w linkerach organicznych koordynują jony Cu²⁺ [307,308]. Na widmie GO zaobserwowano szerokie pasma przy 1717, 1616, 1211 i 1030 cm^{-1} , które można przypisać wiązaniom C=O, C=C oraz C-O. Pasma te są niewidoczne na widmie próbki Cu/rGO. Na widmach FTIR wszystkich kompozytów obserwuje się pasma przy tych samych wartościach liczby falowej, co dla czystego HKUST-1. Brak pasm przy 1710, 1232 i 1193 cm^{-1} pochodzących kolejno od drgań rozciągających C=O, zginających O-H i rozciągających C-O świadczy o braku wolnych ugrupowań karboksylowych w próbkach. To z kolei potwierdza, że grupy te są zaangażowane w tworzenie się połączeń między HKUST-1 z GO, i w efekcie wytworzenie się „kanapkowej” struktury zbudowanej z naprzemiennie ułożonych warstw obu faz (co jest widoczne na obrazach TEM – Rys. 39 i-l).



Rys. 43. Widma FTIR kompozytów HKUST-1/GO i ich składników zebrane w zakresie $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [297].

Za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS dokonano szczegółowej charakterystyki składu chemicznego powierzchni HKUST-1 i jego kompozytów z tlenkiem grafenu (niemodyfikowanym i dekorowanym fazami Cu oraz Cu i Ce). Na Rys. 44 zaprezentowano wysokorozdzielcze widma C 1s, O 1s, Cu 2p i Ce 3d, natomiast w Tab. 9 zestawiono wyniki analiz ilościowych. Na widmach C 1s badanych materiałów obecne są piki przy energiach wiązania ok. 284,6; 285,4; 286,6 i 288,8 eV, odpowiadające kolejno wiązaniom C=C, C-C, C-O i O=C-O w linkerze BTC^{3-} w strukturze HKUST-1 [309] i na powierzchni komponentu grafenowego [310]. Obecność pasma przy ok. 285,4 eV można również przypisać wiązaniu C-N, co sugeruje niecałkowite usunięcie DMF z porów HKUST-1 na etapie preparatyki materiałów. Obecność wiązania C-N może być również efektem redukcji GO hydrazyną (podczas syntez Cu/rGO) [311]. Na widmach O 1s widoczne są piki przy energii wiązań ok. 531,5; 532,6 i 533,8 eV. Przypisuje się je kolejno wiązaniom O-Cu w metalicznych węzłach MOF oraz O-C=O i C-O-H w cząsteczkach linkera BTC^{3-} [312,313]. Znaczący wzrost udziału wiązań C-O-Cu w próbkach H1/G i H1/G(Cu) w porównaniu do H1 świadczy o powstaniu kompozytów. Widma Cu 2p składają się natomiast z kilku pików wskazujących na obecność jonów Cu^{2+} i Cu^+ . Piki Cu $2p_{3/2}$ i Cu $2p_{1/2}$ typowe dla jonów Cu^{2+} znajdują się przy 934 i 954 eV, z silnymi satelitami przy 940 i 944 eV, natomiast piki pochodzące od Cu^+ obserwowane są przy ok. 932 i 952 eV [314]. Uzyskane wyniki wskazują na dominujący udział Cu^{2+} we wszystkich próbkach. Obecność jonów Cu^+ można przypisać zanieczyszczeniom

w postaci tlenków lub, jak donosi Szanyi i in. [315], powstać w wyniku obróbki redoks próbki, przy użyciu próżni i/lub gazów redukujących. Stosunek $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ w HKUST-1 wynosi 4,1, natomiast dla kompozytów mieści się w zakresie 1,3-1,7, a więc po wprowadzeniu materiału węglowego wzrasta udział zredukowanych form miedzi co prawdopodobnie wynika z obecności otwartych węzłów $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ przez które HKUST-1 jest związany ze składnikiem grafenowym.



Rys. 44. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b) i Cu 2p (c) dla H1i kompozytów H1/G oraz H1/G(Cu) [297].

Tab. 9. Procentowy udział wiązań i stosunek $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ w HKUST-1 i jego kompozytów z GO i Cu/rGO (obliczone z powierzchni pod pikami zdekonwoluwanych widm XPS C 1s, O 1s i Cu 2p).

Próbka	z C 1s				z O 1s		z Cu 2p
	Udział wiązań [%]						$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$
	C=C	C-O	O-C=O	C-O-Cu	C=O	C-O-H	
H1	67,9	6,9	25,2	70,1	23,5	6,4	4,1
H1/G_A	61,1	25,7	13,2	91,5	0,0	8,5	1,6
H1/G_B	60,7	23,3	16,0	95,1	0,0	4,9	1,3
H1/G(Cu)_A	71,7	4,1	24,2	93,8	0,0	6,2	1,7
H1/G(Cu)_B	70,6	3,8	25,6	94,7	0,0	5,3	1,6

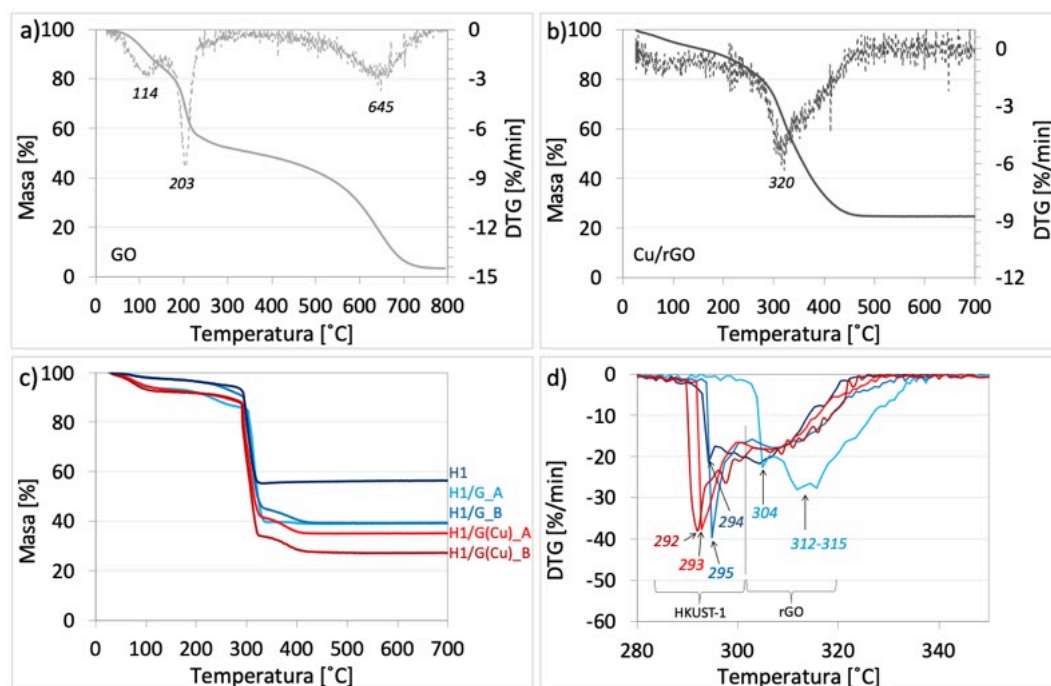
Stabilność termiczna i skład ilościowy kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO

Kompozyty HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO oraz ich komponenty poddano analizie termogravimetrycznej (TGA, ang. *thermogravimetric analysis*) w celu zbadania stabilności

termicznej oraz określenia ilościowego udziału poszczególnych składników tych materiałów. Uzyskane krzywe termogravimetryczne (TG) oraz termogravimetryczne krzywe różniczkowe (DTG) przedstawiono na Rys. 45.

Krzywe TG i DTG zarejestrowane dla GO (Rys. 45 a) uwidaczniają trzy etapy ubytku masy tego materiału: (i) do temperatury 150°C obserwuje się 14,6% spadek masy próbki, który wynika z odparowania wilgoci; (ii) w zakresie od 150 do 307°C widoczna jest szybka utrata masy o 33,5% w związku z utlenianiem się tlenowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni GO; (iii) od 307 do 800°C odnotowuje się 48,7% spadek masy (z maksimum szybkości w temperaturze ok. 645°C), który przypisuje się spalaniu węgla. Z kolei profile TG i DTG próbki Cu/rGO (Rys. 45 b) wskazują na jeden etap degradacji termicznej tego materiału (o 71%), gdyż widoczny jest tylko pik z maksimum w temperaturze 320°C, który jest wynikiem spalania węgla. Pozostałość po spalaniu (29,0%) to CuO. Porównując wyniki TGA dla próbek GO i Cu/rGO można zauważyć, że obecność fazy miedziowej znacznie obniża temperaturę spalania materiału węglowego. Proces spalania węgla w GO i Cu/rGO jest zakończony odpowiednio w temperaturze 750 i 480°C. Nanocząstki miedzi, które są obecne w próbce Cu/rGO charakteryzują się wysoką aktywnością powierzchniową, co czyni je podatnymi na utlenianie w obecności powietrza. Energia aktywacji utleniania Cu w masie jest nieco wyższa niż w przypadku CuNP [316,317], jednakże oba rodzaje cząstek Cu mogą utleniać się w stosunkowo niskich temperaturach. Yabuki i Tanaka [318] donieśli, że utlenianie nanocząstek Cu do Cu₂O i CuO zachodziło już od temperatury powyżej 200°C, natomiast do Nascimiento i inni [319] zaobserwowali, że CuO_x osadzony na rGO obniżał temperaturę jego spalania.

Profile TG i DTG dla HKUST-1 i jego kompozytów z GO i rGO przedstawiono na Rys. 45 c,d. Jak widać, wszystkie materiały ulegają rozkładowi termicznemu w dwóch etapach. Powolny spadek masy widoczny do temperatury ok. 285°C wynika z usuwania wilgoci, natomiast szybka utrata masy, która kończy się w temperaturach 300-400°C (w zależności od badanej próbki), jest związana ze zniszczeniem szkieletu HKUST-1 w wyniku utlenienia ligandów organicznych (ostrzy pik przy ok. 292-294°C) oraz spalania materiału węglowego GO lub rGO (szeroki pik powyżej 300°C). Profile DTG, ograniczone do zakresu temperaturowego od 280 do 350°C (Rys. 45 d), dowodzą, że występujący samodzielnie HKUST-1 jest stabilny do temperatury ok. 292°C.



Rys. 45. Krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) dla GO (a) and Cu/rGO (b). Zbiórce wykresy przedstawiające krzywe TG (c) i DTG (d) dla H1, H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B [297].

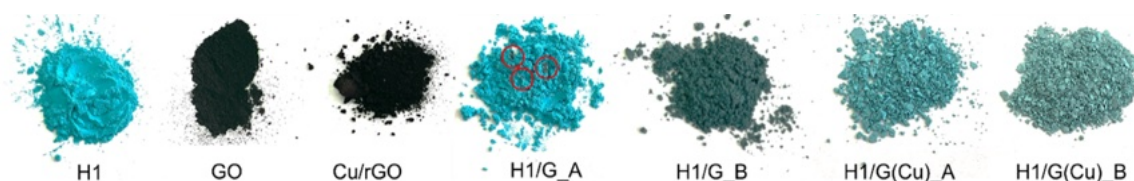
Obserwuje się również, że stabilność termiczna HKUST-1 w kompozytach H1/G jest większa niż w układach H1/G(Cu). Może to wynikać z większego rozmiaru cząstek oraz mniejszej homogeniczności fazowej w tych pierwszych. Z kolei materiały H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B składają się z cząstek o mniejszych rozmiarach (jak wykazały analizy SEM, Rys. 39), a więc posiadają więcej miejsc aktywnych na krawędziach krystalitów na jednostkę masy, co skutkuje ich większą reaktywnością w atmosferze utleniającej. Natomiast do spalenia większych cząstek, obecnych w próbkach H1/G_A i H1/G_B, potrzeba więcej energii. Analizując krzywe DTG (Rys. 45 d) można zauważyć, że masa kompozytów zmniejsza się przy ogrzewaniu do ok. 300°C (pierwszy pik DTG), co jest związane z utlenianiem BTC^{3-} , natomiast powyżej tej temperatury – ze spalaniem grafenu (drugi, mniej intensywny i szeroki pik DTG).

Jakościowy i ilościowy skład otrzymanych kompozytów i ich komponentów (Tab. 10) określono na podstawie wyników analiz termogravimetrycznych (TGA) i spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES). Z wyników TGA obliczono, że stężenie składnika grafenowego w kompozytach waha się od 2 do 8,1% wag. Najmniejszy udział tego komponentu obserwuje się w próbce H1/G_A, która charakteryzuje się najmniejszą jednorodnością fazową spośród wszystkich badanych kompozytów (Rys. 46), gdyż część GO nie jest związana z HKUST-1 (jak wykazały analizy mikroskopowe, Rys. 39). Zastosowanie mieszania (w H1/G_B) poprawia stopień krystalizacji MOF bezpośrednio na

powierzchni GO, co w konsekwencji zwiększa udział fazy grafenowej w kompozycie. Natomiast stężenie składnika grafenowego w obu kompozytach z Cu/rGO jest zbliżone. Można zatem stwierdzić, że zastosowanie (lub nie) mieszania podczas syntezy tych kompozytów nie ma znacznego wpływu na tworzenie się połączeń między HKUST-1 a rGO. Homogeniczność próbek H1/G(Cu) została również potwierdzona za pomocą analiz mikroskopowych (Rys. 39).

Tab. 10. Skład jakościowy i ilościowy kompozytów określony wykorzystując TGA i ICP-AES.

Próbka	Zawartość składników w próbkach					
	z TGA [% wag.]			z ICP-AES		
	linker BTC ³⁻	GO lub rGO	CuO → Cu		[% wag.]	[mmol/g _{próbki}]
					Cu	
Cu/rGO	-	71,0	29,0	23,2	23,0	3,62
H1	40,0	0,0	60,0	47,9	25,9	4,08
H1/G_A	51,0	2,0	47,0	37,5	22,4	3,53
H1/G_B	49,6	7,2	43,2	34,5	20,9	3,29
H1/G(Cu)_A	52,7	8,1	39,2	31,4	22,7	3,57
H1/G(Cu)_B	61,6	7,6	30,8	24,6	21,8	3,43

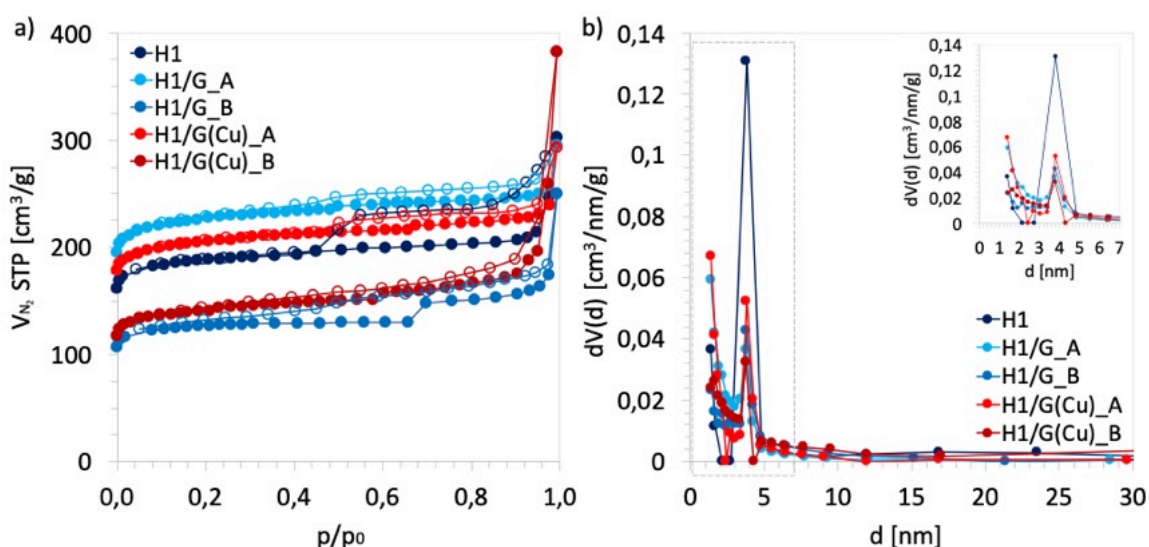


Rys. 46. Fotografie kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO oraz ich składników. Czerwone okręgi na zdjęciu próbki H1/G_A wskazują czarne cząstki GO [297].

Jak wspomniano, pozostałość po analizach TGA stanowił tlenek miedzi co potwierdzono za pomocą XRD (wyniki nie zostały umieszczone w pracy). Jego ilość posłużyła do obliczenia zawartości Cu w badanych materiałach (Tab. 10). Zaobserwowano, że procentowy udział Cu we wszystkich kompozytach z materiałami węglowymi jest mniejszy niż w czystym HKUST-1, co jest następstwem obecności tlenu grafenu w próbkach. Porównując zawartość Cu w kompozytach można zauważyć, że jest ona niższa w H1/G_B i H1/G(Cu)_B niż w ich odpowiednikach otrzymanych w syntezie statycznej. Należy także zauważyć, że zawartość miedzi określona na podstawie rezultatów TGA jest znacznie wyższa, niż z ICP-AES (z wyjątkiem Cu/rGO), co sugeruje, że rezultaty otrzymane tą metodą nie są precyzyjne (są oparte tylko na zmianach masy próbki podczas jej ogrzewania w powietrzu).

Właściwości teksturalne HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO

Właściwości teksturalne komponentów (HKUST-1, GO, Cu/rGO) oraz otrzymanych kompozytów określono za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji N_2 . Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 47 i w Tab. 11. Podczas badania HKUST-1 i jego kompozytów otrzymano izotermę adsorpcji–desorpcji typu I, które wskazują, że materiały te są mikroporowate (Rys. 47 a). Pętle histerezy obserwowane przy $p/p_0 > 0,4$ sugerują obecność mezoporów, które można przypisać defektom w strukturze HKUST-1 oraz pustym przestrzeniom między cząstkami MOF a warstwami grafenowymi. Rozkład wielkości porów (Rys. 47 b) również wskazuje na obecność w próbkach mikro- i mezoporów.



Rys. 47. Izotermę adsorpcji–desorpcji N_2 w warunkach standardowej temperatury i ciśnienia (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla HKUST-1, kompozytów H1/G oraz H1/G(Cu). Dla wykresu izoterm (a): wypełnione symbole – adsorpcja, niewypełnione – desorpcja [297].

Powierzchnia właściwa BET (S_{BET}) czystego HKUST-1 wynosi $666 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tab. 11), co mieści się w zakresie wartości najczęściej raportowanych przez innych badaczy (tj. $660\text{--}1700 \text{ m}^2/\text{g}$ [320–322]). Powierzchnia właściwa GO wynosi $181 \text{ m}^2/\text{g}$ i po wprowadzeniu fazy Cu spada do zaledwie $19 \text{ m}^2/\text{g}$, co może być spowodowane grupowaniem się arkuszy materiału węglowego w wyniku obróbki hydrazyną [323,324]. Z danych zestawionych w Tab. 11 widać, że kompozyty uzyskane metodą A (w warunkach statycznych) charakteryzują się większymi wartościami S_{BET} niż czysty HKUST-1 oraz kompozyty uzyskane metodą B. Petit i inni [121] również zaobserwowali, że kompozyty HKUST-1/GO zawierające niewielki udział GO charakteryzują się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą niż sam MOF. Autorzy tłumaczą to zjawisko powstawaniem nowych porów na styku HKUST-1 i GO.

Właściwości teksturalne omawianych w tej pracy kompozytów zależą od sposobu ich preparatyki. Spadek wartości S_{BET} i objętości mikroporów (V_{micro}) oraz wzrost średniego rozmiaru porów (d) dla kompozytów uzyskanych w warunkach ciągłego mieszania (B) może być wynikiem częściowej aglomeracji arkuszy grafenowych i zmniejszenia się powierzchni dostępnej dla krystalizacji HKUST-1 (czyli komponentu, który charakteryzuje się dużym rozwinięciem powierzchni S_{BET} i wąskimi porami). Zastosowanie mieszania pozytywnie wpływa na inkorporację GO (patrz wyniki TGA, Tab. 10) w porównaniu do syntezy w warunkach statycznych. Dodatkowo, jak potwierdziły obserwacje mikroskopowe (Rys. 39 a,e), w próbce H1/G_A obserwuje się niezwiązane cząstki HKUST-1. Ponieważ udział wysokopowierzchniowej fazy HKUST-1 w próbce H1/G_A jest większy niż w H1/G_B, S_{BET} i V_{micro} materiału H1/G_A są większe niż H1/G_B (Tab. 11).

Powierzchnie właściwe kompozytów otrzymanych przy użyciu Cu/rGO są mniejsze niż dla odpowiedników otrzymanych z GO prawdopodobnie dlatego, że charakteryzują się większym udziałem fazy grafenowej (Tab. 10) oraz dużą homogenicznością – przede wszystkim brakiem niezwiązanych z rGO cząstek HKUST-1 (Rys. 39 c,d,g,h).

Tab. 11. Właściwości teksturalne kompozytów HKUST-1/GO i ich składników. S_{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V_{total} – całkowita objętość porów, V_{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.

Próbka	S_{BET} [m ² /g]	V_{total} [cm ³ /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	d [nm]
H1	666	0,46	0,26	2,8
GO	181	0,15	0,06	3,6
Cu/rGO	19	0,12	0,01	24,1
H1/G_A	804	0,45	0,27	2,3
H1/G_B	450	0,38	0,16	3,4
H1/G(Cu)_A	738	0,45	0,32	2,4
H1/G(Cu)_B	520	0,44	0,18	4,5

Właściwości teksturalne materiałów mają ogromne znaczenie z punktu widzenia ich aktywności katalitycznej. Bardzo istotne są rozmiary i kształt porów, ponieważ substraty (i produkty) muszą mieć możliwość dyfundowania do (i z) znajdujących się w nich miejsc aktywnych. Właściwości teksturalne omawianych w tej pracy kompozytów różnią się w zależności od zastosowanej metody syntezy, ale we wszystkich przypadkach średnia średnica porów jest większa niż 2 nm. Biorąc pod uwagę rozmiary substratów i produktów reakcji cykloaddykcji CO₂ do tlenków propylenu i styrenu można założyć, że rozmiar porów w omawianych kompozytach nie jest czynnikiem ograniczającym dyfuzję reagentów, zatem nie występuje problem ograniczenia wewnętrznego przenoszenia masy [325]. Z kolei, aby

usprawnić dyfuzję zewnętrzną, katalizator wykorzystywany w syntezie cyklicznych węglanów powinien być porowaty, a jego cząstki małe. Jak wykazano w pracy [326], prędkość mieszania w reaktorze okresowym nie wpływa na wydajność mikroporowatego nanokompozytu nieorganicznego na bazie GO stosowanego jako katalizator cykloaddycji CO₂ do PO. Zatem szybkość mieszania nie wpływa na dyfuzję zewnętrzną.

1.3. Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów

Kompozyty HKUST-1 z materiałami grafenowymi oraz ich komponenty zostały zbadane w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenków propylenu i styrenu. Po testach katalitycznych materiały zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej obejmującej analizy XRD, FT-IR oraz niskotemperaturową sorpcję N₂ celem oceny ich stabilności i określenia optymalnych warunków prowadzonych reakcji.

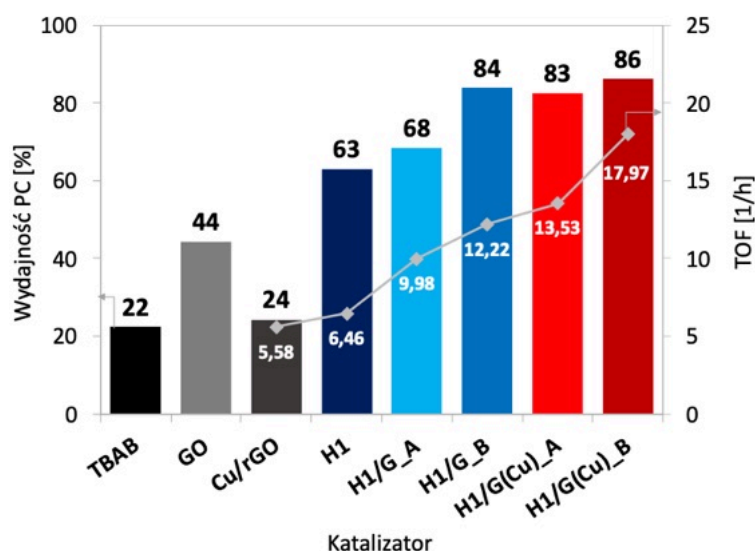
Wydajność węglanu propylenu oraz TOF podczas reakcji cykloaddycji CO₂ do PO w obecności samego kokatalizatora (TBAB) oraz katalizatorów, którymi były zarówno komponenty kompozytów (GO, Cu/rGO, H1), jak i same kompozyty (H1/G i H1/G(Cu)) przedstawiono na Rys. 48. Zaobserwowano, że wydajność PC w obecności kompozytów jest wyższa niż na ich komponentach, co prawdopodobnie wynika z morfologii i właściwości teksturalnych tych pierwszych. Różnica w wydajności PC na GO (44%) i Cu/rGO (24%) może być związana z obecnością hydroksylowych i karboksylowych grup funkcyjnych na powierzchni GO, gdyż przyjmuje się, że aktywacja epoksydów zachodzi w obecności donorów wiązań wodorowych. Ponadto obserwuje się silne synergiczne działanie grup hydroksylowych [327,328] i karboksylowych [329] oraz anionów halogenkowych, co może zdecydowanie zwiększyć aktywność materiału w reakcji cykloaddycji CO₂ do oksiranów. Z drugiej strony, aktywny katalizator syntezy OCs powinien zawierać dwa rodzaje miejsc aktywnych: (i) centra kwasowe Lewisa aktywujące epoksydy oraz (ii) grupy nukleofilowe umożliwiające otwarcie pierścienia epoksydu [50]. W przypadku GO aktywacja epoksydu zachodzi z wykorzystaniem grup hydroksylowych [330,331] i karboksylowych [332] - ugrupowania hydroksylowe reagują z PO, natomiast karboksylowe odpowiadają za stabilizację ładunku ujemnego [331]. Centra nukleofilowe są zaś wprowadzane do układów katalitycznych przez TBAB. Wydajność PC na Cu/rGO jest porównywalna z tą otrzymaną podczas ślepej próby (w obecności samego TBAB). Mniejsza wydajność PC na Cu/rGO (w porównaniu do GO) może wynikać z braku grup -OH i -COOH na powierzchni materiału węglowego, które zostały usunięte podczas osadzania CuNPs na GO w obecności hydrazyny. Spadek wydajności

PC z 81,3% (dla GO) do 14,7% (dla rGO) zaobserwowano też w pracy [333]. Nieco większa wydajność PC na Cu/rGO niż podczas testu z samym TBAB prawdopodobnie wynika z obecności CuNPs pełniących rolę centrów kwasowych Lewisa. Wykorzystując teorię funkcyjności gęstości (DFT) oszacowano, że miedziowe centra aktywne na rGO silniej oddziałują z PO niż z CO₂, zatem najpierw zachodzi na nich adsorpcja PO, a następnie otwarcie pierścienia epoksydu [334].

W przypadku syntezy PC na kompozytach H1/G trudno jest określić kontrybucję fazy grafenowej, a właściwie obecnych na niej miejsc aktywnych (tj. dostępnych grup funkcyjnych). Z pewnością udział fazy grafenowej w katalizowaniu reakcji syntezy PC na kompozytach H1/G jest znacznie mniejszy niż w przypadku samego GO, ponieważ jak wykazano w podrozdziale 1.2, podczas syntezy tych kompozytów grupy karboksylowe na GO zostały skonsumowane na rzecz wytworzenia połączeń z HKUST-1. W przypadku kompozytów H1/G(Cu) można zaś wnioskować, że sam rGO nie dostarcza miejsc aktywnych syntezy PC. HKUST-1 charakteryzuje się lepszymi właściwościami katalitycznymi niż materiały grafenowe, ale gorszymi niż kompozyty. Spośród wszystkich kompozytów najniższą wydajność PC obserwuje się na H1/G_A, co prawdopodobnie wynika ze stosunkowo słabej interakcji między HKUST-1 i GO oraz największej kontrybucji luźno występującej fazy MOF. Lepsze właściwości katalityczne pozostałych kompozytów (tj. H1/G_B, H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B) wynikają z większej zawartości fazy grafenowej i bardziej homogenicznej morfologii w porównaniu do H1/G_A. Największa produkcja PC na H1/G(Cu)_B może częściowo wynikać z faktu, że materiał ten, mimo iż nie posiada najbardziej rozwiniętej powierzchni właściwej, charakteryzuje się dużym udziałem wąskich mezoporów ($d = 4,8$ nm, Rys. 47 b).

Na aktywność katalityczną opisywanych materiałów wpływa również stopień utlenienia obecnej w nich fazy miedziowej. Analizy XPS (Rys. 44) potwierdziły, że zarówno w czystym HKUST-1, jak i we wszystkich kompozytach obecne były jony Cu⁺ i Cu²⁺. We wszystkich materiałach stwierdzono dominujący udział jonów Cu²⁺. Stosunek Cu²⁺/Cu⁺ w próbce H1 wyniósł aż 4,1, natomiast w kompozytach był widocznie niższy i wynosił od 1,3 do 1,7. Większy udział jonów Cu⁺ w kompozytach H1/G i H1/G(Cu) prawdopodobnie wynika z obecności otwartych węzłów Cu₂(CO₂)₄, które brały udział w tworzeniu połączenia między HKUST-1 i materiałem grafenowym. Obecność tych nienasyconych węzłów metalicznych w strukturze MOF znacznie ułatwia adsorpcję i aktywację reagentów. Jak przedstawiono na Rys. 48, wartość TOF jest większa dla materiałów zawierających większy udział fazy grafenowej (Tab. 10). Największą wartość TOF odnotowuje się dla próbki H1/G(Cu)_B, w której dzięki zastosowaniu Cu/rGO i mieszania podczas syntezy, dyspersja i oddziaływanie

faz HKUST-1 i rGO było najlepsze (Rys. 39). Można zatem wnioskować, że dostępność nienasyconych węzłów w HKUST-1 jest kluczowa w kontekście aktywności materiału w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO (a także innych epoksydów), bowiem pierwszym jej etapem jest adsorpcja epoksydu na centrum aktywnym Cu [334].

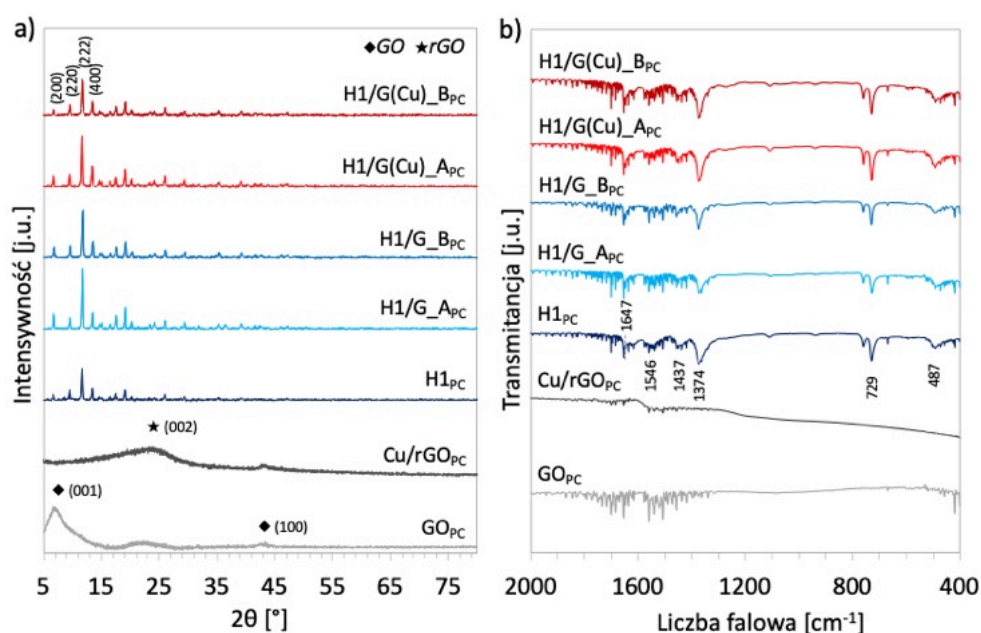


Rys. 48. Wydajność PC oraz TOF podczas reakcji cykloaddycji CO₂ do PO na kompozytach i ich komponentach ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 2\text{ bary}$, $t = 5\text{ h}$, $\text{TBAB/PO} = 5\% \text{ mol.}$, $m_{\text{kat}} = 50\text{ mg}$).

Katalizatory po reakcjach syntezy PC zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej (XRD, FTIR, niskotemperaturowej sorpcji N₂) w celu oceny ich stabilności w warunkach reakcji oraz oceny możliwości ich potencjalnego ponownego wykorzystania. Do nazw próbek dodano oznaczenie „PC” w indeksie dolnym (np. H1_{PC}).

Analiza XRD dla GO_{PC} (Rys. 49 a) wykazała poszerzenie refleksu charakterystycznego dla płaszczyzn krystalograficznych (001) i przesunięcie jego maksimum w kierunku niższych wartości 2 θ . Płaszczyzny grafenowe są usytuowane względem siebie w odległości 1,238 nm, a nie 0,823 nm jak w GO, co może wynikać z oddziaływań reagentów z grupami funkcyjnymi na powierzchni katalizatora. W przypadku Cu/rGO_{PC} nie obserwuje się refleksów świadczących o obecności fazy miedziowej w próbce, co świadczy o jej wymyciu z rGO podczas syntezy PC. To z kolei sugeruje brak wystarczająco silnych oddziaływań chemicznych między Cu a rGO w Cu/rGO. Analizy XRD wykazały również, że wszystkie kompozyty zachowały swoją strukturę krystaliczną, jednak średnie rozmiary krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) zmniejszyły się o 7,4-22,8% (z wyjątkiem H1/G_A), co świadczy o ich częściowym zniszczeniu podczas reakcji syntezy PC (Tab. 12). Największy spadek średniego rozmiaru krystalitów (o ok. 20%) odnotowano dla próbki

H1/G_B. Skład chemiczny powierzchni katalizatorów również pozostał niezmienny (Rys. 49 b). Wartość powierzchni właściwej materiałów H1, H1/G_B, H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B spadła odpowiednio o 81, 38, 43 i 95% (nie zarejestrowano S_{BET} H1G_A_{PC} – ze względu na niewielką naważkę próbki, kilku nieudanych próbach wykonania analizy zaniechano ich ponawiania ze względu na najgorsze właściwości katalityczne materiału). Pogorszenie właściwości teksturalnych próbek po reakcji syntezy PC może wynikać zarówno z częściowego zniszczenia struktury, jak i nieskutecznego usunięcia reagentów lub TBAB z porów materiałów.



Rys. 49. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) kompozytów HKUST-1/GO oraz HKUST-1/rGO, a także ich składników wykorzystanych jako katalizatory cykloaddycji CO_2 do PO prowadzonej w temp. 80°C . Warunki prowadzenia reakcji: $t = 5$ h, $p = 2$ barów, 50 mg kokatalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol PO, brak rozpuszczalnika.

Tab. 12. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1, H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A, H1/G(Cu)_B wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO_2 do PO. Warunki reakcji: $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 5$ h, $p = 2$ barów, 50 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol PO, brak rozpuszczalnika.

Katalizator	$D_{(200)}$ [nm]	S_{BET} [m^2/g]	V_{total} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	d [nm]
H1 _{PC}	42,4	124	0,49	0,03	15,9
H1/G_A _{PC}	49,2	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H1/G_B _{PC}	37,9	277	0,30	0,01	4,3
H1/G(Cu)_A _{PC}	44,2	424	0,35	0,17	3,3
H1/G(Cu)_B _{PC}	41,1	26	0,42	0,01	65,8

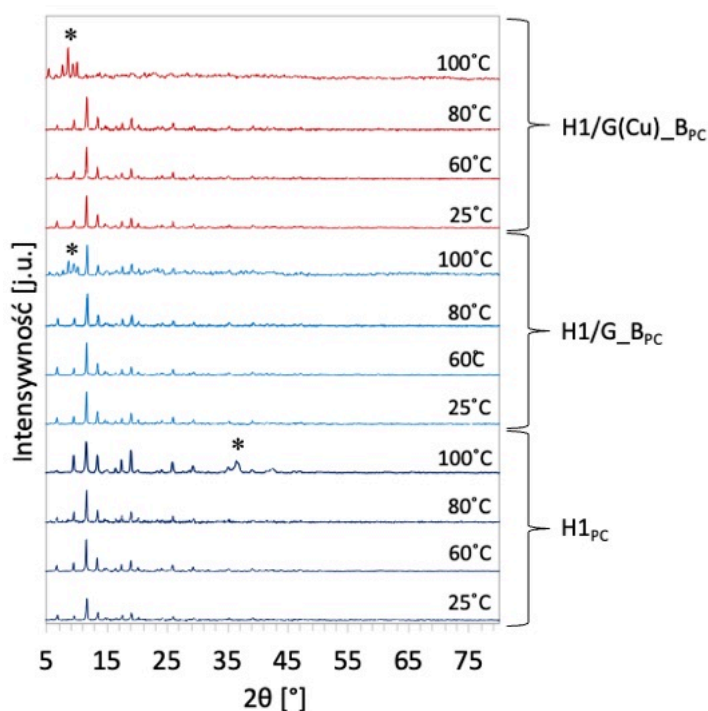
Testy katalityczne przeprowadzone w temperaturze 80°C wykazały, że kompozyty uzyskane z zastosowaniem ciągłego mieszania (metodą B) są bardziej aktywne niż te otrzymane

w warunkach statycznych. Z tego względu zbadano właściwości katalityczne tych kompozytów również w temperaturach 25, 60 i 100°C. Czas trwania reakcji w temperaturze 25°C wydłużono do 24 h ze względu na barierę kinetyczną PO wynikającą z utrudnionej dyfuzji reagentów w niskiej temperaturze [160,335]. Uzyskane wyniki zostały zebrane w Tab. 13 i dowodzą, że zwiększanie temperatury reakcji w zakresie od 25 do 80°C pozytywnie wpływa na wydajność PC i TOF dla wszystkich badanych próbek. Analizy XRD wykonane dla katalizatorów po reakcji syntezy PC w temperaturach 25, 60 i 80°C wykazały, że wszystkie zachowały strukturę krystaliczną (Rys. 50). Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w badanych próbkach (obliczony w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200)) również nie uległ istotnej zmianie (Tab. 13). Dla wszystkich materiałów odnotowano jednak spadek powierzchni właściwej po testach prowadzonych w temperaturze 60 i 80°C (przy czym był on większy po testach katalitycznych w $T = 80^\circ\text{C}$). Testy katalityczne wykazały, że podniesienie temperatury reakcji z 80 do 100°C nie wpływa na aktywność katalizatorów H1 i H1/G_B i pogarsza właściwości katalityczne próbki H1/G(Cu)_B. W przypadku materiałów H1 i H1/G_B zaobserwowano, że działanie wysokiej temperatury powoduje pewne zmiany w ich strukturze krystalicznej, gdyż na dyfraktogramach (Rys. 50) widoczne są dodatkowe refleksy pochodzące od niezidentyfikowanej fazy. Spadek aktywności próbki H1/G(Cu)_B z 86 do 64% po podniesieniu temperatury z 80 do 100°C prawdopodobnie wynika z całkowitej utraty struktury krystalicznej. Kompozyt H1/G(Cu)_B jest najbardziej homogeniczny i z obserwacji mikroskopowych wynika, że jest zbudowany z najmniejszych cząstek, zatem może być bardziej podatny na degradację termiczną i chemiczną niż materiał H1 czy kompozyt H1/G_B. Poza tym, małe cząstki mają tendencję do aglomeracji, ponieważ dążą do zmniejszenia swojej energii powierzchniowej. To może tłumaczyć drastyczne zmniejszenie się powierzchni właściwej H1/G(Cu)_B.

Tab. 13. Wydajność PC oraz TOF na katalizatorach H1, H1/G_B i H1/G(Cu)_B w temperaturach 25, 60, 80 i 100°C. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne katalizatorów po reakcji prowadzonej w $T = 60$ i 80°C .

Katalizator	T [°C]	t [h]	Wydajność PC [%]	TOF [1/h]	$D_{(200)}$ [nm]	S_{BET} [m ² /g]	V_{total} [cm ³ /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	d [nm]
H1	25	24	15	0,33	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
	60	5	38	3,88	48,0	103	0,33	0,03	12,7
	80	5	63	6,46	42,4	124	0,49	0,03	15,9
	100	5	68	7,01	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

H1/G_B	25	24	16	0,47	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
	60	5	50	7,25	51,1	403	0,34	0,16	3,3
	80	5	84	12,22	37,9	277	0,30	0,01	4,3
	100	5	84	12,23	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H1/G(Cu)_B	25	24	21	0,91	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
	60	5	43	8,92	43,1	200	0,47	0,06	9,5
	80	5	86	17,97	41,1	26	0,42	0,01	65,8
	100	5	64	13,29	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.



Rys. 50. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek $H1_{PC}$, $H1/G_{B_{PC}}$ oraz $H1/G(Cu)_{B_{PC}}$ po testach katalitycznych syntezy PC w temperaturach 25, 60, 80 i 100°C.

W przemyśle węglany etylenu i propylenu otrzymuje się w bezpośredniej syntezie z CO_2 i oksiranów, natomiast synteza innych cyklicznych węglanów w ten sam sposób jest nadal bardzo dużym wyzwaniem [336]. Dlatego, biorąc pod uwagę obiecujące wyniki badania aktywności kompozytów w syntezie PC, w kolejnym kroku zastosowano je w syntezie węglanu styrenu (SC) (Tab. 14).

W pierwszej kolejności zbadano $H1/G(Cu)_B$, który wykazywał się największą aktywnością w syntezie PC. Przy zastosowaniu warunków reakcji wykorzystanych podczas otrzymywania PC ($T = 80^\circ C$, $p_{CO_2} = 2$ bary $t = 5$ h), wydajność SC wynosiła 60%, tj. o 26 p.p. mniej niż w przypadku syntezy PC w analogicznych warunkach (86%). Po testach zaobserwowano częściową degradację materiału (spadek średniej wielkości kryształitów oraz znaczna utratę powierzchni właściwej), co prawdopodobnie uniemożliwi wielokrotne

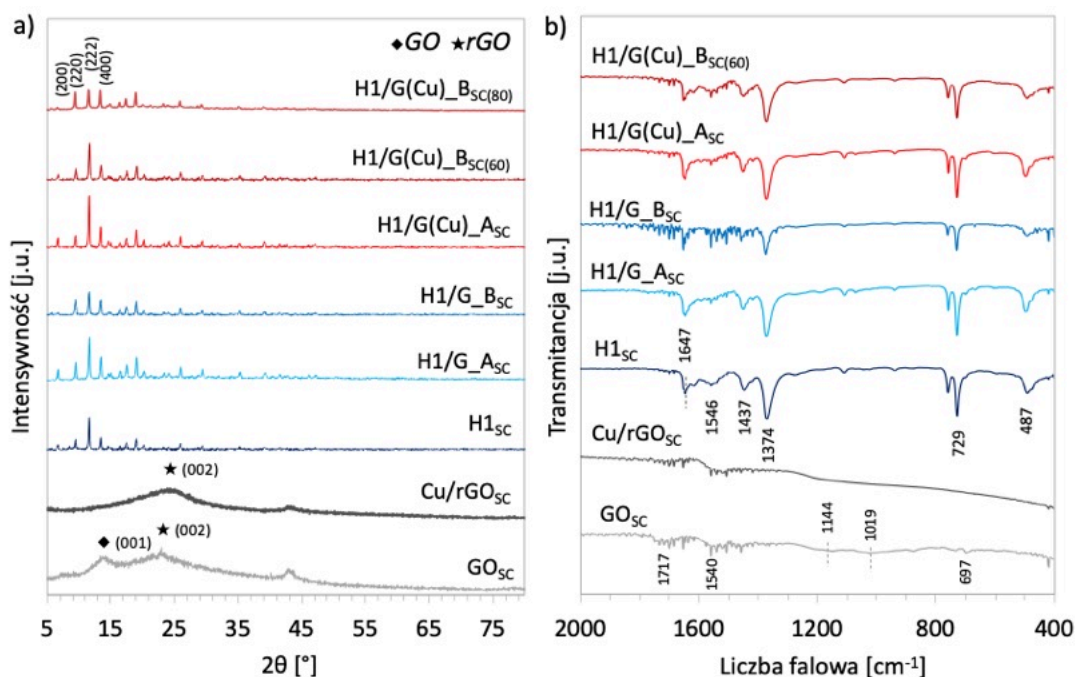
użycie katalizatora. W związku z tym, ten sam kompozyt zastosowano w syntezie prowadzonej w temperaturze 60°C, jednak ze względu na stosunkowo niską reaktywność SO [337], czas prowadzenia reakcji wydłużono z 5 do 24 h. W tym przypadku uzyskano podobną wydajność SC (63%), ale właściwości fizykochemiczne próbki po wykorzystaniu jej w reakcji były lepsze (dla katalizatora po reakcji prowadzonej w 60°C odnotowano o 10% mniejszy spadek wielkości krystalitów oraz o 16% mniejszy spadek S_{BET}). Podjęto również próbę optymalizacji ilości stosowanego katalizatora, tj. zmniejszono masę katalizatora użytego w pojedynczej reakcji z 50 mg do 25 mg. Wydajność syntezy SC w temperaturze 60°C przy użyciu 25 mg H1/G(Cu)_B była nieco niższa niż przy zastosowaniu 50 mg i wynosiła 61%. Jednakże biorąc pod uwagę wydajność produktu na ilość miedziowych centrów aktywnych w czasie, TOF dla 25 mg H1/G(Cu)_B wynosi 5,31 1/h, natomiast dla 50 mg 2,76 1/h. Ze względu na wysokie koszty otrzymywania kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO, zasadne wydaje się zastosowanie mniejszej ilości katalizatora.

W drugim kroku komponenty kompozytów (GO, Cu/rGO, (Cu,Ce)/rGO, H1) i kompozyty (H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A) zostały zbadane w reakcji syntezy węgla styrenu w wybranych wcześniej warunkach. Jak przedstawiono w Tab. 14, wydajności węgla styrenu na kompozytach i ich komponentach są niższe niż w przypadku syntezy PC. Właściwości katalityczne GO są lepsze niż Cu/rGO – podobnie jak podczas syntezy PC. Natomiast kompozyty HKUST-1 z materiałami grafenowymi wykazują podobną lub gorszą aktywność katalityczną niż czysty HKUST-1. Jednakże analizując TOF można stwierdzić, że wszystkie kompozyty charakteryzują się większą wydajnością produktu na ilość miedziowych centrów aktywnych w czasie, a na szczególną uwagę zasługuje H1/G(Cu)_B – wartość TOF dla tego materiału jest o 53% większa niż dla H1. Stosunkowo małe wartości TOF dla H1/G_A oraz H1/G(Cu)_A, w porównaniu z ich odpowiednikami otrzymanymi w syntezie z mieszaniną, mogą wynikać z trudności w dyfuzji stosunkowo dużych substratów i produktów przez pory katalizatorów, a tym samym utrudnionego dostępu do miejsc aktywnych dla reagentów [335]. Pokazuje to, jak ważne dla uzyskania wysokiej aktywności katalizatorów są optymalne właściwości teksturalne umożliwiające łatwy dostęp reagentów do miejsc aktywnych.

Tab. 14. Wydajność SC oraz TOF reakcji cykloaddycji CO₂ do SO prowadzonej w różnych temperaturach i czasach reakcji w obecności TBAB, kompozytów i ich składników ($p_{CO_2} = 2$ bary, TBAB/SO = 5% mol.).

Katalizator	T [°C]	t [h]	Masa katalizatora [mg]	Wydajność [%]	TOF [1/h]
TBAB (ślepa próba)	60	24	25	34	-
GO	60	24	25	52	-
Cu/rGO	60	24	25	44	4,23
H1	60	24	25	58	2,49
H1/G_A	60	24	25	48	2,92
H1/G_B	60	24	25	60	3,65
H1/G(Cu)_A	60	24	25	54	2,81
H1/G(Cu)_B	80	5	50	60	12,48
H1/G(Cu)_B	60	24	50	63	2,76
H1/G(Cu)_B	60	24	25	61	5,31

Katalizatory po reakcjach syntezy SC zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej obejmującej XRD, FTIR oraz niskotemperaturową sorpcję N₂ w celu oceny ich stabilności w warunkach reakcji oraz możliwości ich potencjalnego ponownego wykorzystania. Na dyfraktogramie rentgenowskim dla GO_{SC} zaobserwowano przesunięcie (w pozycję 14,1°) i poszerzenie refleksu typowego dla płaszczyzn krystalograficznych (001). Ponadto widoczny jest także dodatkowy szeroki pik przy 23,6° pochodzący od płaszczyzn (002) charakterystycznych dla zredukowanego tlenku grafenu, co może wynikać z usunięcia części grup funkcyjnych z powierzchni GO podczas syntezy SC. W przypadku Cu/rGO, podobnie jak dla próbki wykorzystanej w syntezie PC, po reakcji katalitycznej nie obserwuje się przesunięcia refleksu pochodzącego od płaszczyzn (002), a także nie są widoczne refleksy typowe dla Cu. Analizy XRD próbek H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A oraz H1/G(Cu)_B wykazały, że zachowały one swoją strukturę krystaliczną (Rys. 51 a). Jednakże średnia wielkość krystalitów HKUST-1 obliczona w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) zmniejszyła się, co świadczy o częściowym zniszczeniu kryształów podczas syntezy SC (Tab. 15). Największy spadek średniej wielkości krystalitów (o 29%) odnotowano dla próbki H1/G_B. Skład chemiczny powierzchni H1 i kompozytów pozostał niezmienny (Rys. 51 b), natomiast znacznie spadła wielkość powierzchni właściwej H1, H1/G_B, H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B po reakcji (kolejno o 65%, 45%, 70% i 59%, Tab. 15).



Rys. 51. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) kompozytów HKUST-1/GO oraz HKUST-1/rGO, a także ich składników wykorzystanych jako katalizatory cykloaddykcji CO_2 do SO. Warunki prowadzenia reakcji: $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 24$ h, $p = 2$ barów, 25 mg kokatalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.

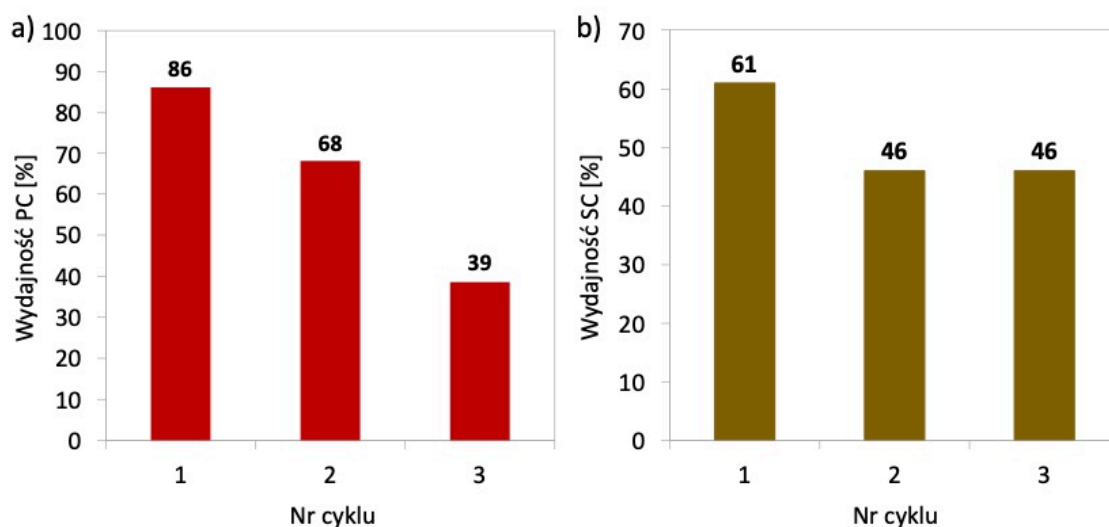
Tab. 15. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1, H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A, H1/G(Cu)_B wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddykcji CO_2 do SO. Warunki reakcji: $T = 60$ lub 80°C , $t = 5$ lub 24 h, $p = 2$ barów, 25 lub 50 mg kokatalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.

Katalizator	T [°C]	t [h]	Masa katalizatora [mg]	$D_{(200)}$ [nm]	S_{BET} [m ² /g]	V_{total} [cm ³ /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	d [nm]
H1 _{sc}	60	24	25	45,2	234	0,38	0,08	6,5
H1/G_A _{sc}	60	24	25	42,5	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H1/G_B _{sc}	60	24	25	35,3	246	0,26	0,09	4,2
H1/G(Cu)_A _{sc}	60	24	25	41,0	224	0,30	0,07	5,4
H1/G(Cu)_B _{sc(80)}	80	5	50	38,8	117	0,31	0,02	10,7
H1/G(Cu)_B _{sc(60)}	60	24	25	43,3	213	0,24	0,07	4,5

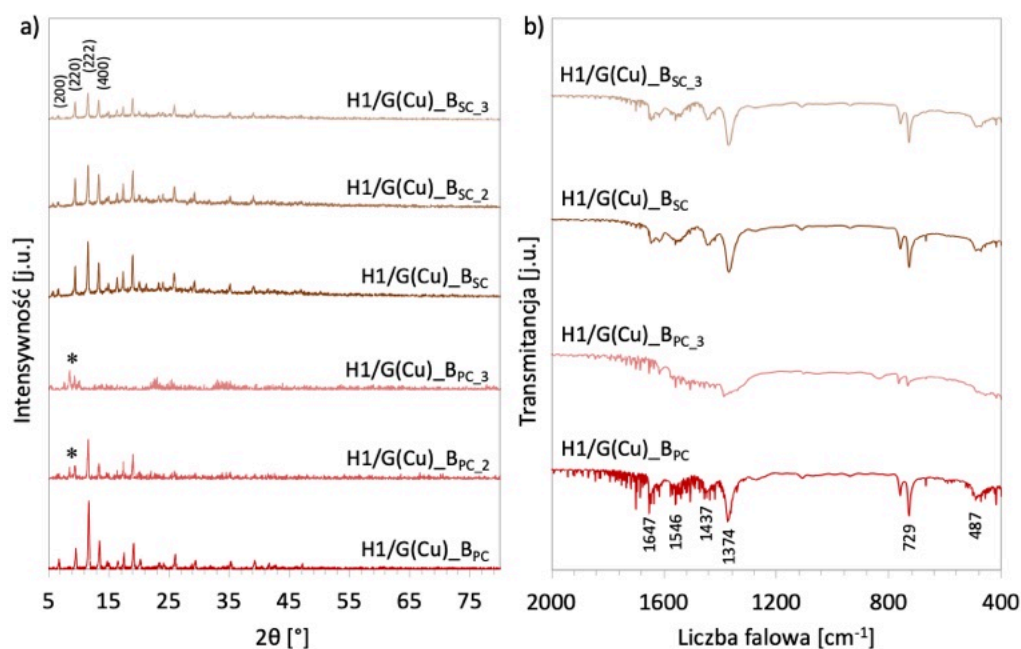
Jednym z kluczowych kryteriów oceny katalizatorów jest możliwość ich ponownego wykorzystania, dlatego H1/G(Cu)_B został zbadany pod kątem aktywności w kolejnych cyklach katalitycznych, a rezultaty przedstawiono na Rys. 52. W syntezie PC ($T = 80^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 2$ bary, $t = 5$ h) odnotowano spadek wydajności PC z 86% do 68% w drugim i 37% w trzecim cyklu (Rys. 52 a). Na podstawie rezultatów dyfraktometrii rentgenowskiej stwierdzono, że już podczas prowadzenia drugiej reakcji struktura krystaliczna H1/G(Cu)_B częściowo się zmieniła, natomiast po trzecim użyciu uległa całkowitemu

zniszczeniu (Rys. 53 a). Analizując widmo FTIR próbki H1/G(Cu)_B (Rys. 53 b) można zauważyć, że pasma 1647, 1546, 1437, 1374, 729 i 487 cm^{-1} straciły swoją intensywność, co potwierdza rozkład katalizatora. Dodatkowo zmniejszeniu uległa powierzchnia właściwa materiału (Tab. 16) - po trzecim cyklu katalitycznym wynosiła tylko 11 m^2/g . Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki wydajności PC i jego właściwości fizykochemiczne można jednoznacznie stwierdzić, że warunki prowadzenia reakcji wpływają destrukcyjnie na katalizator, co przekłada się na jego pogarszającą się aktywność w kolejnych cyklach cykloaddycji CO_2 do PO.

Zbadano także aktywność H1/G(Cu)_B w kolejnych cyklach syntezy SC ($T = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 2$ bary, $t = 24$ h, TBAB/SO = 5%, Rys. 52 b). Analizując otrzymane wyniki można zauważyć spadek wydajności SC z 61% do 46% w drugim teście i w trzecim teście. Na podstawie rezultatów dyfraktometrii rentgenowskiej (Rys. 53 a i Tab. 16), po drugim i trzecim teście zaobserwowano zmniejszenie stopnia krystaliczności próbki i nieznaczny spadek średniej wielkości krystalitów HKUST-1. Skład chemiczny powierzchni próbki po kolejnych testach nie uległ zmianie (Rys. 53 b), natomiast odnotowano istotny spadek wielkości powierzchni właściwej próbki po 3. reakcji (do 28 m^2 , Tab. 16).



Rys. 52. Wydajność PC w kolejnych testach H1/G(Cu)_B w reakcji cykloaddycji CO_2 do PO ($T = 80^\circ\text{C}$, $p = 2$ bar, $t = 5$ h, 50 mg katalizatora, 18 mmol PO, TBAB/PO = 5% mol.) (a). Wydajność SC w kolejnych testach H1/G(Cu)_B w reakcji cykloaddycji CO_2 do SO ($T = 60^\circ\text{C}$, $p = 2$ bar, $t = 24$ h, 25 mg katalizatora, 18 mmol SO, TBAB/SO = 5% mol.) (b).



Rys. 53. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) katalizatora H1/G(Cu)_B wykorzystanego w kolejnych reakcjach syntezy PC ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ bar, $t = 5$ h, 50 mg katalizatora, 18 mmol PO, TBAB/PO = 5% mol.) i SC ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ bar, $t = 24$ h, 50 mg katalizatora, 18 mmol SO, TBAB/SO = 5% mol.)

Tab. 16. Średnia wielkość kryształitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1/G(Cu)_B wykorzystanych w kolejnych reakcjach syntezy PC ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ bar, $t = 5$ h, 50 mg katalizatora, 18 mmol PO, TBAB/PO = 5% mol.) i SC ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $p = 2$ bar, $t = 24$ h, 50 mg katalizatora, 18 mmol SO, TBAB/SO = 5% mol.).

Katalizator	$D_{(200)}$ [nm]	S_{BET} [m^2/g]	V_{total} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	d [nm]
H1/G(Cu)_B _{PC}	41,1	26	0,42	0,01	65,8
H1/G(Cu)_B _{PC_2}	17,1	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H1/G(Cu)_B _{PC_3}	-	10	0,36	-	135,9
H1/G(Cu)_B _{SC}	43,3	213	0,24	0,07	4,5
H1/G(Cu)_B _{SC_2}	42,9	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
H1/G(Cu)_B _{SC_3}	42,8	28	0,48	-	67,8

1.4. Podsumowanie i wnioski

Otrzymano kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu, wykorzystując do tego celu GO i rGO dekorowany nanocząstkami miedzi. Syntezy prowadzono metodą solwotermalną w warunkach statycznych, a także stosując ciągle mieszanie.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że:

- Rodzaj materiału węglowego użytego do otrzymywania kompozytów oraz parametry syntezy wpływają na morfologię, skład i właściwości teksturalne otrzymanych produktów. Najbardziej jednorodne próbki, składające się z kompozytu typu

„kanapkowego”, otrzymano z użyciem Cu/rGO, gdyż w warunkach syntezy kompozytu nanocząstki miedzi stanowiły miejsca krystalizacji i wzrostu HKUST-1 na powierzchni grafenu. Materiały uzyskane z zastosowaniem niemodyfikowanego GO były mniej jednorodne, zwłaszcza ten otrzymany metodą solwotermalną bez mieszania.

- Uzyskanie dobrej wydajności kompozytu HKUST-1/GO o strukturze typu „kanapkowego” wymaga zastosowania mieszania, które wpływa na szybkość zarodkowania i wzrostu kryształów MOF poprzez zapewnienie równomiernego rozkładu ciepła i wymiany masy. Mieszanie zapewnia także dobrą dystrybucję GO w mieszaninie reakcyjnej.
- W przypadku kompozytów HKUST-1 z Cu/rGO, jednorodność wytworzonego materiału uzyskano przede wszystkim dzięki obecności nanocząstek Cu na powierzchni rGO, natomiast zastosowanie mieszania miało mniejszy wpływ. Jak potwierdziły XRD, FTIR i XPS, miedź na powierzchni materiału węglowego była zaangażowana w tworzenie połączenia między HKUST-1 i rGO.
- Przeprowadzone badania wykazały również, że połączenie HKUST-1 z GO lub Cu/rGO miało znikomy wpływ na stabilność termiczną MOF. Zaobserwowano nieznaczny spadek stabilności termicznej dla kompozytów HKUST-1/rGO o strukturze typu „kanapkowego”.

Uzyskane materiały przetestowano w cykloaddycji CO₂ do tlenku propylenu i tlenku styrenu, a na podstawie uzyskanych rezultatów można sformułować następujące wnioski:

- Kluczowe znaczenie w kontekście aktywności katalitycznej kompozytów ma morfologia i właściwości teksturalne materiałów.
- Największą aktywnością w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO i SO wykazywał się kompozyt H1/G(Cu)_B, prawdopodobnie ze względu na najlepszą dyspersję fazy grafenowej dzięki zastosowaniu Cu/rGO oraz mieszania. Wysoki stopień dyspersji tlenku grafenu umożliwił oddziaływanie faz HKUST-1 oraz rGO, a także zwiększył dostępność nienasyconych węzłów w HKUST-1 (obecnych w wyniku włączania do kompozytu GO lub rGO) co wpływa pozytywnie na aktywność materiału w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów.
- Wzrost temperatury ma pozytywny wpływ na wydajność PC w reakcji prowadzonej przy udziale H1/G(Cu)_B, jednakże prowadząc syntezę w zbyt wysokiej temperaturze (w 100°C) zaobserwowano częściowe zniszczenie struktury kompozytu.

- Po testach katalitycznych prowadzonych w temperaturze 25-80°C kompozyt zachował swoją strukturę krystaliczną i morfologię. Z drugiej strony zaobserwowano znaczącą utratę wielkości powierzchni właściwej co może wynikać zarówno z częściowego zniszczenia struktury krystalicznej materiału, jak i zablokowania porów przez reagenty oraz TBAB.
- Po odzyskaniu H1/G(Cu)_B z mieszaniny reakcyjnej po syntezie PC i ponownym jego użyciu zaobserwowano spadek wydajności pożądanego produktu z 86% do 68% (w drugim cyklu) i do 37% (w trzecim cyklu). W wyniku wielokrotnego wykorzystania kompozytu, zmieniła się jego struktura krystaliczna, skład chemiczny, a także zmniejszeniu uległa powierzchnia właściwa materiału. Warunki prowadzenia reakcji wpływają więc destrukcyjnie na katalizator, co bezpośrednio przekłada się na jego pogarszającą się aktywność w kolejnych cyklach cykloaddycji CO₂ do PO.
- W przypadku wielokrotnego użycia H1/G(Cu)_B w syntezie SC można zauważyć spadek wydajności węglanu styrenu z 61% do 46% w drugim i w trzecim teście. Na podstawie rezultatów XRD, po drugim i trzecim cyklu zaobserwowano zmniejszenie stopnia krystaliczności próbki i nieznaczny spadek średniej wielkości krystalitów HKUST-1. Odnotowano także istotny spadek wielkości S_{BET} próbki po 3. reakcji. Brak zmian wydajności SC w 2. i 3. reakcji sugeruje, że mniejsza aktywność katalizatora w kolejnych cyklach wynika z obecności reagentów w porach kompozytu – mogą one zajmować lub utrudniać dostęp do miejsc aktywnych katalizatora.

2. Kompozyty HKUST-1 z tlenkiem grafenu zawierające miedź i cer do syntezy węglanu styrenu w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu

2.1. Wprowadzenie

Ze względu na obiecujące rezultaty badań aktywności kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów, podjęto decyzję o wprowadzeniu do katalizatora drugiego metalu celem zwiększenia wydajności tworzenia węglanów cyklicznych.

Jak wykazały obliczenia DFT, częściowe zastąpienie jonów miedzi w HKUST-1 jonami metali takich jak Mo, Cr, Fe, W, Ti, Sc, Zn, Ru lub V może zwiększyć aktywność materiału w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO [338]. Mechanizm syntezy cyklicznych węglanów zakłada otwarcie pierścienia epoksydu, które wymaga udziału centrów kwasowych Lewisa i nukleofili

(najczęściej w postaci jonów F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [50,338]. Obecność centrów zasadowych Lewisa w katalizatorze polepsza działanie wymienionego wcześniej układu katalitycznego, a w niektórych przypadkach może zastąpić konieczność zastosowania nukleofilowego kokatalizatora [168,169,227]. Jedną z możliwości jest wykorzystanie tlenku ceru(IV) charakteryzującego się doskonałymi właściwościami kwasowo-zasadowymi Lewisa [339,340], które można dostosować przez zmianę jego morfologii lub włączenie do struktury dodatkowego metalu [341,342]. Przykładem zastosowania modyfikowanego CeO_2 w syntezie OCs są katalizatory Ce-La-Zr, które w temperaturze $170^\circ C$ i pod ciśnieniem CO_2 równym 7 MPa bez obecności kokatalizatora wykazały dużą aktywność w reakcji syntezy węglanu propylenu (konwersja PO wynosiła 92%, natomiast selektywność do PC - 72%) [343]. Po osadzeniu Ce-Zr-La na GO konwersja PO spadła do 86%, jednakże selektywność do PC wzrosła do 95%, co przypisano przede wszystkim właściwościom teksturalnym Ce-Zr-La-GO [326].

W ramach badań opisanych w tym rozdziale podjęto się syntezy modyfikowanych cerem kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu (ogólne oznaczenie tego typu materiałów: Ce-HKUST-1/rGO). Przeprowadzone badania mają charakter nowatorski, ponieważ do tej pory nie opisano w literaturze kompozytów o podobnym składzie. Ponadto zaprezentowane w niniejszej pracy kompozyty typu Ce-HKUST-1/rGO zostały po raz pierwszy zbadane w reakcji cykloaddycji CO_2 do tlenku styrenu. Sama reakcja była prowadzona łagodnych warunkach (tj. w niskich temperaturach i przy niskich ciśnieniach). Reakcja cykloaddycji CO_2 do tlenku styrenu nie jest przemysłowym sposobem otrzymywania węglanu styrenu, a katalizatory syntezy cyklicznych węglanów zawierających większe podstawniki są intensywnie poszukiwane [160,168,169]. Zgodnie z Encyklopedią Chemii Przemysłowej Ullmanna, na drodze karboksylacji oksiranów otrzymuje się głównie węglan etylenu (EC), a także węglan propylenu [336].

W kolejnych podrozdziałach zaprezentowano wyniki badań właściwości fizykochemicznych i katalitycznych kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO. W celu lepszego zobrazowania ewentualnych różnic (lub ich braku) w porównaniu do właściwości kompozytów bez ceru (typu HKUST-1/rGO), w podrozdziałach tych pokazano również niektóre z wyników zaprezentowanych i omówionych w sekcjach 1.2 i 1.3.

2.2. Charakterystyka fizykochemiczna kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO

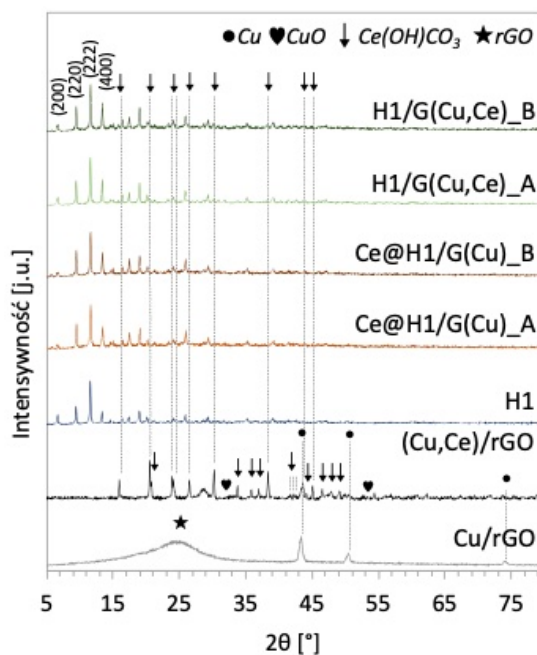
Skład fazowy, struktura krystalograficzna i morfologia kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO

Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów do których wprowadzono różnymi sposobami cer, zostały zaprezentowane na Rys. 54. Można zauważyć, że impregnacja próbek H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B azotanem ceru nie wpłynęła na intensywność refleksów pochodzących od fazy HKUST-1 [304]. Na dyfraktogramach omawianych próbek (tj. Ce@H1/G(Cu)_A i Ce@H1/G(Cu)_B) nie obserwuje się refleksów pochodzących od fazy cerowej.

Dyfraktogram próbki (Cu,Ce)/rGO (Rys. 54) składa się z wielu refleksów. Te przy $2\theta = 15,9; 20,5; 20,8; 23,9; 24,1; 26,5; 30,2; 33,8; 35,8; 36,9; 38,3; 41,7; 42,0; 42,2; 43,6; 44,1; 45,0; 46,4; 47,8$ i $49,0^\circ$ odpowiadają kolejno płaszczyznom krystalicznym (011), (110), (020), (111), (021), (012), (121), (031), (200), (122), (131), (220), (040), (113), (221), (041), (212), (123), (141) i (033) w $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ [344,345]. Z kolei piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 43,4; 50,5$ i $74,1^\circ$ dowodzą obecności Cu^0 (karta JCDPS nr 00-004-0836), a refleksy przy $2\theta = 32,6$ i $53,4^\circ$ świadczą o wykrystalizowaniu się fazy CuO (karta JCDPS nr 00-041-0254). Nie obserwuje się refleksu typowego dla rGO.

Na dyfraktogramach kompozytów uzyskanych z wykorzystaniem (Cu,Ce)/rGO (tj. H1/G(Cu,Ce), Rys. 54) nie obserwuje się ani pików charakterystycznych dla rGO, ani dla fazy miedziowej. Można więc przyjąć, że dyspersja rGO i Cu w otrzymanych materiałach jest bardzo dobra (podobnie jak w przypadku kompozytów H1/G(Cu)). Widoczne są jednak refleksy charakterystyczne dla fazy $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$, co może sugerować, iż faza cerowa nie została w całości wbudowana w strukturę kompozytu, a jej „niezagospodarowana” część pozostaje na powierzchni rGO.

Średnie rozmiary krystalitów HKUST-1, Cu, CuO i $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ (D) obliczone za pomocą równania Scherrera (6) zebrano w Tab. 17. Średnia wielkość krystalitów HKUST-1 jest podobna we wszystkich kompozytach i nie różni się znacznie od wielkości krystalitów w próbce H1. Krystality Cu w próbkach Cu/rGO i (Cu,Ce)/rGO również mają podobne rozmiary.



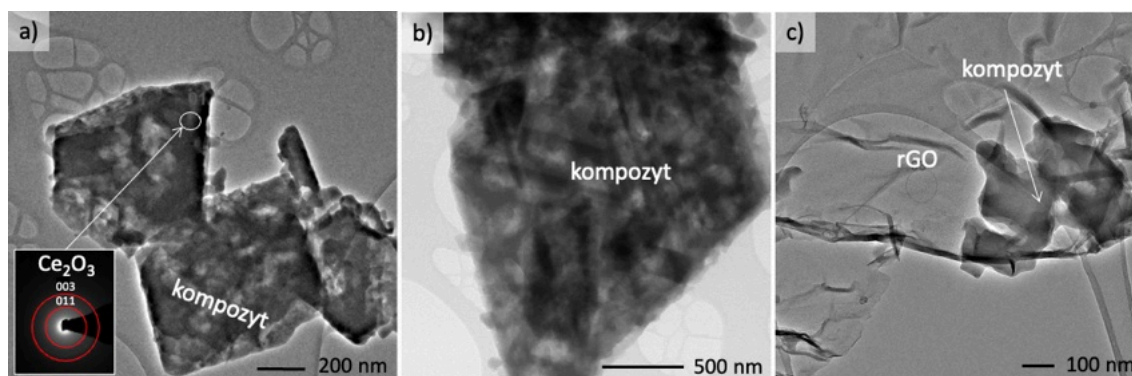
Rys. 54. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem i ich składników.

Tab. 17. Średnie wielkości kryształitów HKUST-1, Cu, CuO i $Ce(OH)CO_3$ w otrzymanych kompozytach.

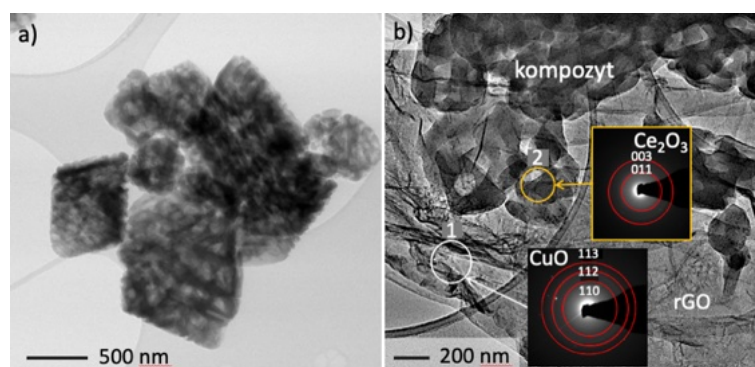
Próbka	HKUST-1				Cu	CuO	$Ce(OH)CO_3$
	$D_{(200)}$ [nm]	$D_{(220)}$ [nm]	$D_{(222)}$ [nm]	$D_{(400)}$ [nm]	$D_{(200)}$ [nm]	$D_{(020)}$ [nm]	$D_{(012)}$ [nm]
H1	48,0	56,0	52,9	48,1	-	-	-
Cu/rGO	-	-	-	-	16,1	-	-
(Cu,Ce)/rGO	-	-	-	-	14,6	25,7	49,4
Ce@H1/G(Cu)_A	37,3	48,9	41,3	41,4	-	-	-
Ce@H1/G(Cu)_B	40,7	51,8	46,2	44,7	-	-	-
H1/G(Cu,Ce)_A	53,3	53,8	53,8	46,9	-	-	-
H1/G(Cu,Ce)_B	48,3	52,6	46,8	46,2	-	-	-

Wyniki obrazowania mikroskopowego dla kompozytów zawierających cer zostały przedstawione na Rys. 55 – Rys. 61. Próbki otrzymane na drodze impregnacji ($Cu@H1/G(Cu)_A$ i $Cu@H1/G(Cu)_B$; Rys. 55, Rys. 56) mają podobną morfologię i składają się z oktaedrycznych, porowatych cząstek. W obu próbkach obserwuje się luźno występujące płatki Cu/rGO (Rys. 55 b i Rys. 56 c). Dyfrakcja przeprowadzona w miejscu występowania Cu/rGO w próbce $Cu@H1/G(Cu)_B$ dowodzi obecności fazy CuO (Rys. 56 b). Potwierdzono również, że w wyniku impregnacji materiałów H1/G(Cu) roztworem azotanu ceru(III) na ich powierzchni osadziła się faza Ce_2O_3 . Nie stwierdzono natomiast obecności dużych aglomeratów Ce_2O_3 na powierzchni badanych materiałów. Jak wykazały badania

EDS (Rys. 57) w obu kompozytach faza cerowa jest rozmieszczona stosunkowo równomiernie. Stężenie ceru w analizowanych obszarach wynosi od 2,8 do 6,7% wag.



Rys. 55. Obrazy mikroskopowe TEM próbki $Ce@H1/G(Cu)_A$: cząstki kompozytu wraz z analizą SAED potwierdzającą obecność Ce_2O_3 (a), kompozytu (b) i rGO niezaangażowany w tworzenie kompozytu i cząstki kompozytu (c).

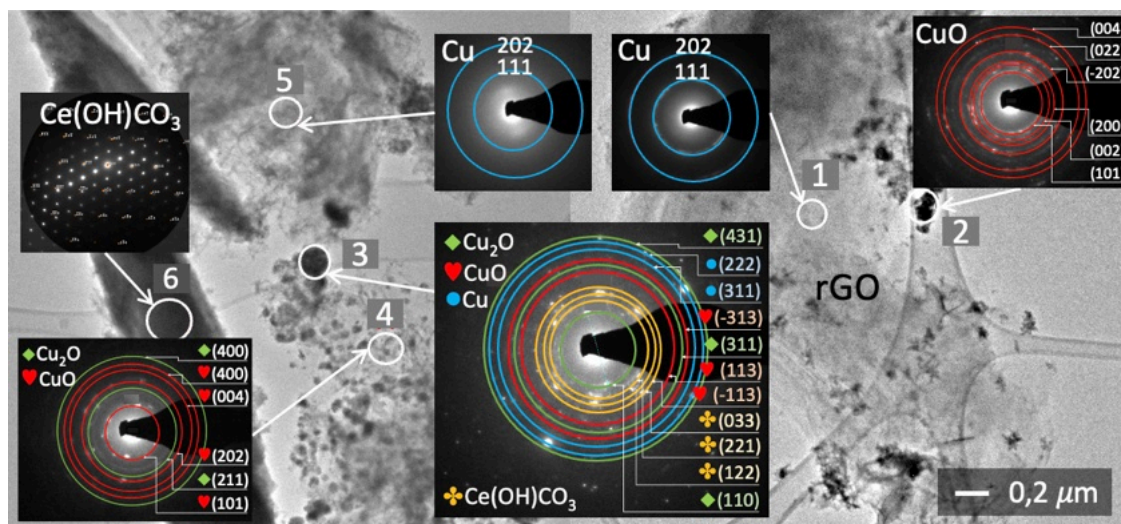


Rys. 56. Obrazy mikroskopowe TEM próbki $Ce@H1/G(Cu)_B$: cząstki kompozytu (a), rGO niezaangażowany w tworzenie kompozytu, cząstki kompozytu i analizy SAED potwierdzające obecność Ce_2O_3 oraz CuO (b).

a)	Skład $Ce@H1/G(Cu)_A$ [% wag.]					b)	Skład $Ce@H1/G(Cu)_B$ [% wag.]				
	Pkt	C	O	Cu	Ce		Pkt	C	O	Cu	Ce
	1	27,3	35,8	32,7	4,2		1	47,3	31,6	19,1	2,0
	2	30,4	33,9	31,1	4,6		2	33,5	34,8	27,0	4,7
	3	32,0	39,1	22,9	6,0		3	41,4	34,4	21,4	2,8
	4	30,6	35,2	29,1	5,1		4	37,3	24,9	32,3	5,5
	5	38,4	23,2	33,7	4,7		5	42,7	35,0	15,6	6,7

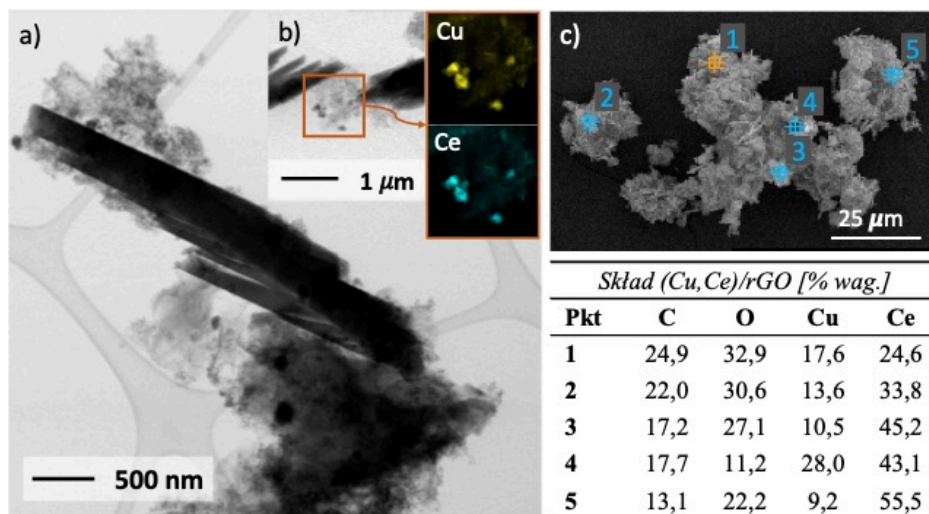
Rys. 57. Skład kompozytów $Ce@H1/G(Cu)_A$ (a) i $Ce@H1/G(Cu)_B$ (b) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.

Rys. 58 przedstawia obraz TEM materiału $(Cu,Ce)/rGO$, który został wykorzystany w syntezach kompozytów $H1/G(Cu,Ce)$. Na powierzchni rGO widoczne są dobrze zdyspergowane nanocząstki Cu i CuO. Dyfrakcja elektronów z wybranego obszaru próbki (SAED) wykazała, że w niektórych obszarach (np. punkt „3”) faza miedziowa (Cu, CuO i Cu_2O) oraz faza cerowa $Ce(OH)CO_3$ występują blisko siebie.



Rys. 58. Obraz TEM próbki (Cu,Ce)/rGO wraz z analizą SAED w wybranych miejscach.

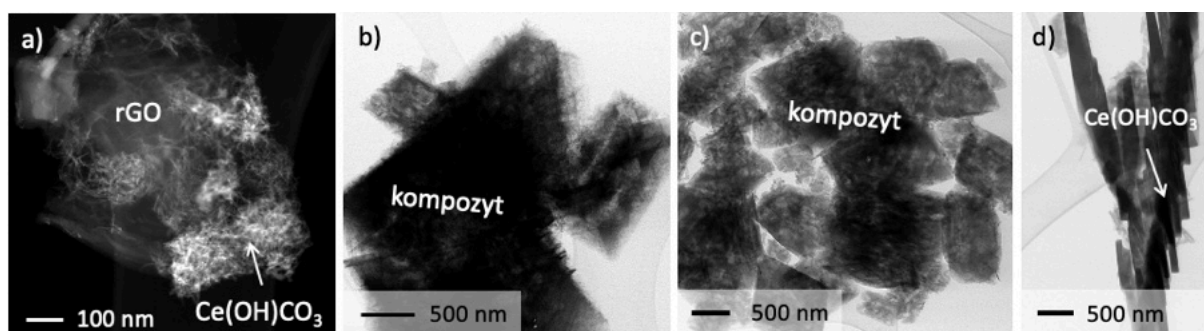
Mapowanie Cu i Ce w miejscu, gdzie rGO jest pokryty nanocząstkami (Rys. 59 b) potwierdza występowanie tych faz w bezpośrednim sąsiedztwie. Jednakże analizy EDS przeprowadzone dla większych obszarów próbki (Rys. 59 c) wykazały, że rozkład Cu i Ce nie jest jednorodny, co jest związane z obecnością dużych krystalitów Ce(OH)CO_3 o morfologii prętów (Rys. 58 – punkt „6” i Rys. 59 a). Obecność krystalitów Ce(OH)CO_3 (o średnim rozmiarze >49 nm; Tab. 17) w próbce (Cu,Ce)/rGO została również potwierdzona analizami XRD (Rys. 54).



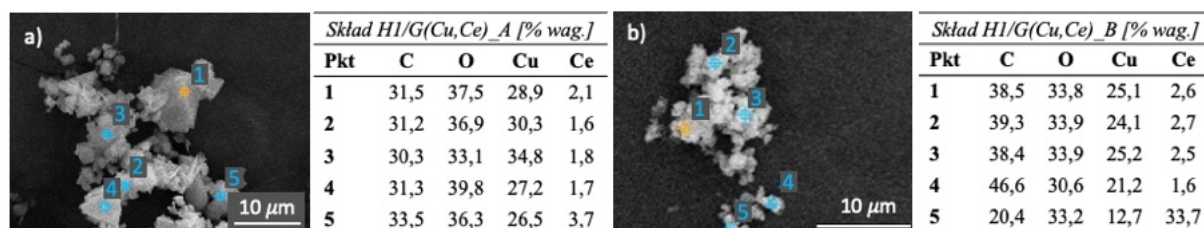
Rys. 59. Wyniki analiz TEM i EDS próbki (Cu,Ce)/rGO. Obraz TEM prezentujący duże krystality Ce(OH)CO_3 (a). Mapowanie Cu i Ce na rGO (b). Wyznaczony za pomocą EDS skład ilościowy w wybranych obszarach próbki (c).

Obserwacje mikroskopowe TEM wykazały, że kompozyty H1/G(Cu,Ce) mają taką samą morfologię, jak kompozyty Ce@H1/G(Cu) (Rys. 60), ale dyspersja ceru w tych pierwszych jest bardziej równomierna (Rys. 61). Stężenie Ce w analizowanych obszarach

kompozytów H1/G(Cu,Ce) wynosi od 1,6 do 2,7% wag. Jedynie w punkcie „5” w próbce H1/G(Cu,Ce)_B odnotowano bardzo wysokie stężenie ceru, co jest związane z obecnością dużych krystalitów Ce(OH)CO_3 , które nie są wbudowane w cząstki kompozytów. Można przyjąć, że tworzenie się kompozytu polega na krystalizacji HKUST-1 w miejscach występowania Cu na rGO, a inkorporacja fazy cerowej jest zredukowana do obszarów, w których Ce(OH)CO_3 występuje w sąsiedztwie Cu, Cu_2O lub CuO. Zatem wiedząc, że faza miedziowa i cerowa występuje na powierzchni rGO zarówno razem, jak i osobno, można przypuszczać, że podczas syntezy prowadzonej w warunkach statycznych wbudowanie w strukturę kompozytu większych cząstek Ce(OH)CO_3 będzie ograniczone. W związku z tym mniejsza zawartość ceru w rzeczywistym kompozycie jest bezpośrednio związana z mniejszą zawartością rGO na którym osadzono Ce(OH)CO_3 . Zastosowanie mieszania, podobnie jak podczas syntezy H1/G(Cu,Ce)_B, powinno ułatwić wbudowywanie fazy cerowej, zwłaszcza prętów Ce(OH)CO_3 . Tą hipotezę potwierdzają obserwacje mikroskopowe TEM – w przypadku próbki H1/G(Cu,Ce)_A obserwuje się rGO dekorowany prętami Ce(OH)CO_3 odizolowany od kompozytu (Rys. 60 a). W przypadku próbki H1/G(Cu,Ce)_B obserwuje się duże pręty Ce(OH)CO_3 (Rys. 60 d), natomiast nie jest widoczny rGO modyfikowany Ce(OH)CO_3 , co świadczy o jego włączeniu do kompozytu dzięki zastosowaniu mieszania podczas krystalizacji HKUST-1.



Rys. 60. Obrazy TEM dla kompozytów H1/G(Cu,Ce)_A (a, b) i H1/G(Cu,Ce)_B (c, d): arkusze rGO z prętami Ce(OH)CO_3 (obecność potwierdzone analizą SAED) (a), cząstki kompozytu H1/G(Cu,Ce)_A (b), cząstki kompozytu H1/G(Cu,Ce)_B (c), pręty Ce(OH)CO_3 (d).

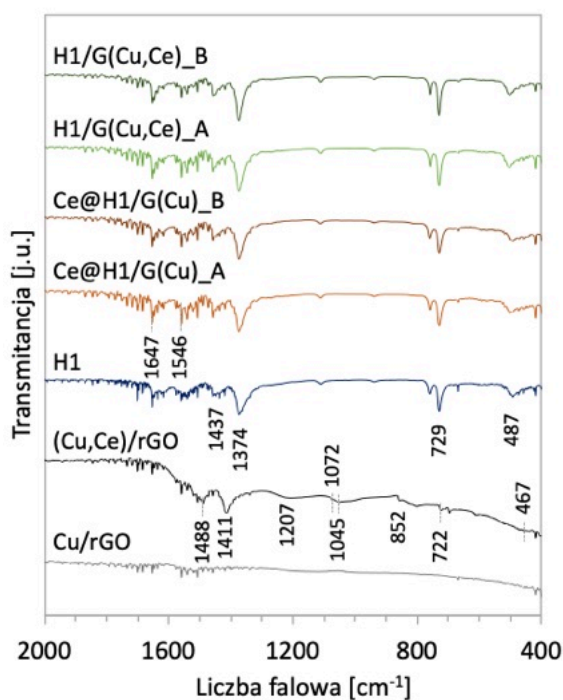


Rys. 61. Skład kompozytów H1/G(Cu,Ce)_A (a) i H1/G(Cu,Ce)_B (b) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.

Chemia powierzchni kompozytów Ce-HKUST-1/rGO

Skład chemiczny powierzchni kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO został zbadany za pomocą technik spektroskopowych - FTIR oraz XPS.

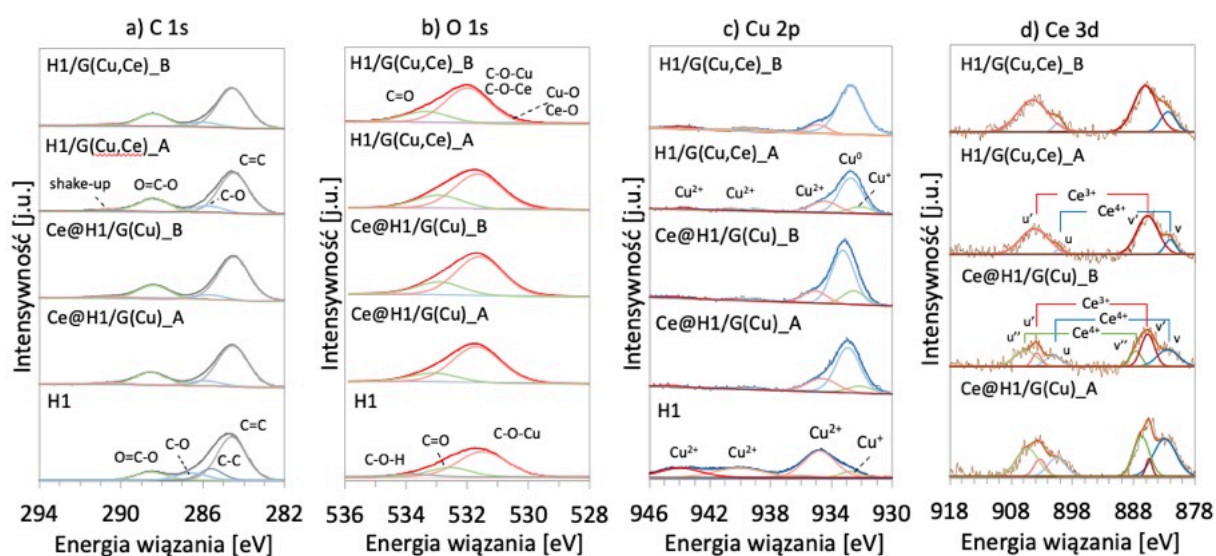
Widma FTIR w zakresie $2000-400\text{ cm}^{-1}$ przedstawiono na Rys. 62. Widmo H1 przedstawia pasma o częstotliwościach drgań typowych dla wiązań chemicznych w HKUST-1 [121,306]. Pasma przy 1647 i 1437 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grup karboksylanowych. Pasma przy 1546 i 1374 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym wiązań C=C obecnych w linkerach BTC³⁻ [306], natomiast pasma przy 487 i 729 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań Cu-O [307]. Widmo próbki Cu/rGO nie wykazuje intensywnych pasm, natomiast w przypadku (Cu,Ce)/rGO zaobserwowano pasma, które można przypisać drganiom rozciągającym wiązania C-O (przy 1488 , 1411 , 1207 i 1045 cm^{-1}) [346], drganiom grup CO²⁻ (1072 , 852 i 733 cm^{-1}) oraz drganiom rozciągającym Ce-O (467 cm^{-1}) [345]. Na widmach FTIR kompozytów HKUST-1/rGO widoczne są pasma przy tych samych liczbach falowych jak zaobserwowano dla H1. Brak pasm, które były widoczne na widmach próbki (Cu,Ce)/rGO potwierdza, iż w próbkach nie są obecne grupy zawierające wolny tlen, wskazując tym samym, że wzięły one udział w tworzeniu kompozytów [121].



Rys. 62. Widma FTIR w zakresie $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$ dla kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO oraz ich komponentów.

Właściwości elektronowe powierzchni kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem zostały zbadane za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS). Dekonwoluuowane widma C 1s, O 1s, Cu 2p i Ce 3d o wysokiej rozdzielczości przedstawiono na Rys. 63, natomiast w Tab. 18 zaprezentowano wyniki analiz ilościowych. Na widmach C 1s (Rys. 63 a) obserwuje się piki przy energiach wiązania ok. 284,6; 285,4; 286,6 i 288,8 eV, które odpowiadają kolejno wiązaniom C=C, C-C, C-O i O=C-O. Obecność wymienionych pików na widmach XPS jest typowa dla linkerów BTC³⁻ w HKUST-1 [312], jak również dla rGO [310]. Pasma przy 285,4 eV, obecne jedynie na widmie próbki H1 można również przypisać wiązaniu C-N w DMF wykorzystywanym podczas preparatyki materiałów. Dodatkowo na widmach kompozytów widoczne są piki przy 290,6 eV, których obecność wynika z aromatycznego charakteru próbki (pik jest typowy dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$) [347]. Na widmach O 1s (Rys. 63 b) obserwuje się piki przy energii wiązań ok. 531,5; 532,6 i 533,8 eV. Przypisuje się je kolejno wiązaniom metal-tlen w metalicznych węzłach MOF (tj. C-O-Cu i C-Ce-O), a także O-C=O i C-O-H w cząsteczkach linkera BTC [312,313]. Ponadto widma kompozytów ujawniają dodatkowy pik przy energii ok. 530,1 eV, które potwierdza obecność połączeń Ce-O i Cu-O w tlenkach miedzi i ceru, a także w Ce(OH)CO₃ [345,348,349]. Pik przy BE ok. 932,1 eV widoczny na widmach Cu 2p (Rys. 63 c) wskazuje na obecność w próbkach jonów Cu⁺, natomiast pik przy 932,7 eV świadczy o występowaniu w próbkach Cu⁰ lub Cu⁺ (różnica między BE dla Cu⁰ i Cu⁺ jest bardzo mała – wynosi ok. 0,1-0,2 eV) [350,351]. Pik przy 935,2 eV pochodzi zaś od jonów Cu²⁺ [352]. Intensywność piku przy 932,7 eV, charakterystycznego dla metalicznej miedzi potwierdza, iż Cu na powierzchni rGO nie została całkowicie zaangażowana w tworzenie kompozytu. Brak piku przy 932,1 eV na widmie Cu 2p próbki H1/G(Cu,Ce)_B sugeruje zaś dominację Cu²⁺ w materiale. Na widmach Ce 3p (Rys. 63 d) kompozytów widoczne są zaś piki odnoszące się do stanów orbitalnych Ce 3d_{5/2} oraz Ce 3d_{3/2} oznaczone odpowiednio v i u. Widma próbek Ce@H1/G(Cu)_A i Ce@H1/G(Cu)_B przedstawiają trzy dublety - v i u (kolejno przy ok. 882,4 i 901,1 eV) oraz v'' i u'' (ok. 888,2 i 906,5 eV) odpowiadające stanowi Ce⁴⁺, a także v' i u' (kolejno przy ok. 885,9 i 904,6 eV) typowe dla stanu Ce³⁺. Natomiast dla H1/G(Cu,Ce)_A i H1/G(Cu,Ce)_B zarejestrowano piki v – u (ok. 882,3 – 900,8 eV) świadczące o obecności Ce⁴⁺ oraz v' – u' (ok. 885,8 – 904,4 eV) potwierdzające występowanie Ce³⁺ w próbkach [353,354]. Obecność jonów Ce⁴⁺ w badanych materiałach wynika z utleniania Ce₂O₃ oraz Ce(OH)CO₃ do CeO₂. Sposób wprowadzania ceru do kompozytów ma istotny wpływ na stosunek jonów Ce⁴⁺/Ce³⁺ – znacznie większym udziałem jonów Ce⁴⁺ charakteryzują się próbki impregnowane metodą IWI. Natomiast większa zawartość jonów Ce³⁺ w kompozytach H1/G(Cu,Ce) może wynikać

z koordynowania BTC^{3-} do Ce^{3+} na powierzchni $(\text{Cu,Ce})/\text{rGO}$ i w konsekwencji powstania Ce-BTC [355] (obok Cu-BTC). Na podstawie obrazów mikroskopowych TEM oraz analiz SAED (Rys. 58) udowodniono, że na wybranych obszarach powierzchni $(\text{Cu,Ce})/\text{rGO}$ w bezpośrednim sąsiedztwie występują zarówno metaliczna miedź, jak i $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Można spodziewać się zatem, że w powstałym kompozycie transfer elektronów pomiędzy kationami miedzi i ceru zostanie wzmocniony, gdyż węzły Cu (w MOF) przyłączone do rGO oddziałują również z Ce^{3+} w $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ osadzonym na rGO. Ponadto prawdopodobnie podczas tworzenia $\text{H1/G}(\text{Cu,Ce})$ aniony kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego mogły jednocześnie reagować z kationami Cu^{2+} oraz Ce^{3+} na powierzchni rGO, w konsekwencji tworząc bimetaliczny Cu-Ce-BTC [356,357], w którym jony Ce^{3+} stabilizują Cu^{2+} ($\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^+$). Oddziaływanie Cu-Ce sprzyja transferowi elektronów pomiędzy wymienionymi metalami, a więc ich występowanie mogłoby poprawiać właściwości redoks i mobilność tlenu w omawianych materiałach kompozytowych. Obecność Cu-Ce-BTC ani Ce-BTC nie została potwierdzona ani za pomocą XRD, ani TEM, jednakże ich stężenie w kompozytach mogło być zbyt niskie, aby wykryć je wspomnianymi metodami.



Rys. 63. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b), Cu 2p (c) i Ce 3d (d) dla kompozytów $\text{Ce@H1/G}(\text{Cu})$ oraz $\text{H1/G}(\text{Cu,Ce})$.

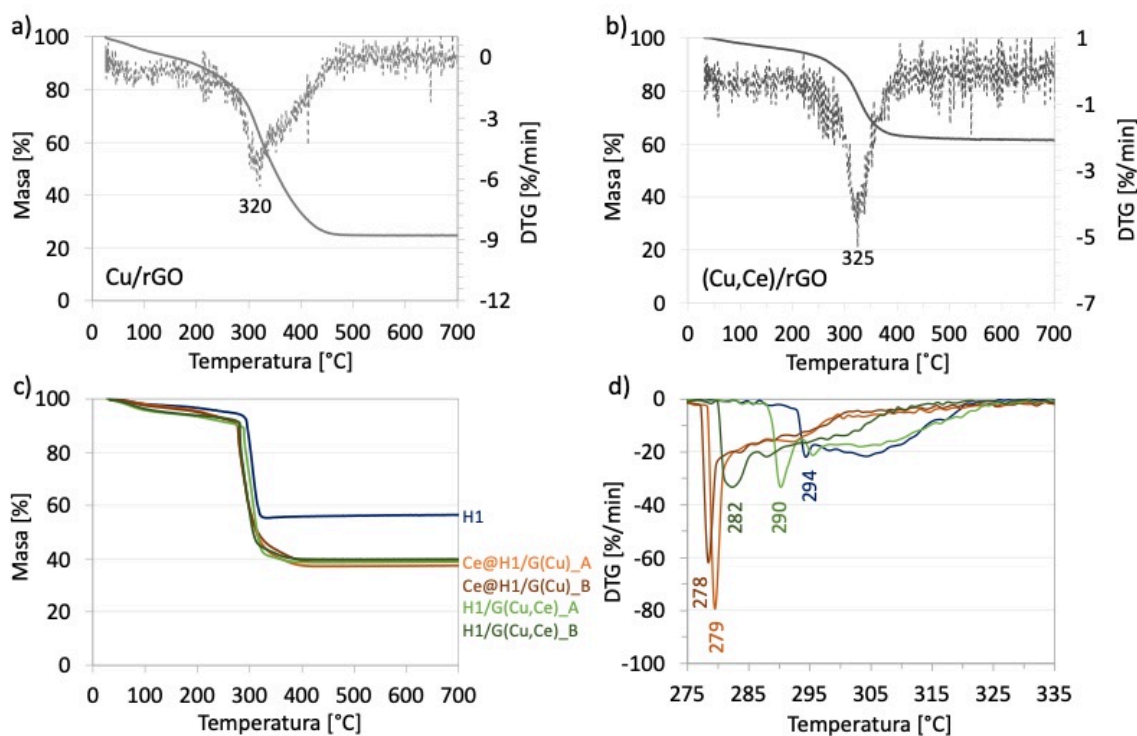
Tab. 18. Procentowy udział wiązań, stosunek $Cu^{2+}/Cu^+/Cu^0$ oraz Ce^{4+}/Ce^{3+} w kompozytach HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem, obliczone z powierzchni pod pikami zdekonwoluwanych widm XPS C 1s, O 1s, Cu 2p i Ce 3d.

Próbka	z C 1s			z O 1s				z Cu 2p	z Ce 3d	
	Udział wiązań [%]								$Cu^{2+}/Cu^+/Cu^0$	Ce^{4+}/Ce^{3+}
	C=C C-C	C-O	O-C=O	Ce-O Cu-O	C-O-Ce C-O-Cu	C=O	C-O-H			
H1	67,9	6,9	25,2	0,0	70,1	23,5	6,4	4,1/1/0	-	
Ce@H1/G(Cu)_A	67,6	8,7	23,7	1,6	78,7	19,7	0,0	2,2/3,0/10	7,8	
Ce@H1/G(Cu)_B	69,5	6,1	24,4	1,2	73,7	25,1	0,0	1,9/3,7/10	1,9	
H1/G(Cu,Ce)_A	65,3	9,7	25,0	2,4	69,8	27,8	0,0	3,2/3,7/10	0,1	
H1/G(Cu,Ce)_B	68,8	6,8	24,4	2,5	74,1	23,4	0,0	1,8/0,6/10	0,2	

Stabilność termiczna i skład kompozytów Ce-HKUST-1/rGO

Stabilność termiczną kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem oraz ich składników, a także ilościowy udział faz, z których składają się badane próbki określono przy pomocy analizy termogravimetrycznej (TGA). Krzywe TG i DTG dla Cu/rGO i (Cu, Ce)/rGO przedstawiono na Rys. 64 a i b. W przypadku obu materiałów szybki ubytek masy w wyniku utleniania rGO następuje od ok. 250°C z maksimum w temperaturze 320°C. Do całkowitego spalania rGO dochodzi w 420°C ((Cu,Ce)/rGO) i w 460°C (Cu/rGO). Niższą temperaturę zakończenia procesu spalania materiału węglowego można tłumaczyć obecnością $Ce(OH)CO_3$, który rozkłada się do CeO_2 , H_2O i CO_2 podczas obróbki termicznej. Pozostałość po spalaniu Cu/rGO (24,8%) to CuO, natomiast po utlenianiu (Cu,Ce)/rGO (66,5%) to CuO oraz CeO_2 .

Krzywe TG i DTG dla HKUST-1 i kompozytów przedstawiono na Rys. 64 c i d. Dla wszystkich próbek obserwuje się dwa etapy ubytku masy. Pierwszy, niewielki spadek masy do ok. 280-290°C i wiąże się z usuwaniem wilgoci oraz pozostałości zastosowanych podczas syntezy rozpuszczalników. Druga, szybka utrata masy wynika zaś ze zniszczenia struktury HKUST-1 i rGO. Koniec spalania próbek obserwuje się w temperaturach ok. 330-400°C, w zależności od badanej próbki. Na wykresach TG nie widać istotnych różnic w zachowaniu się kompozytów, jednak dokładniejsza analiza wyników DTG pokazuje, że sposób przygotowania kompozytów ma pewien wpływ na ich stabilność termiczną, ponieważ jest on ściśle powiązany z ich składem i morfologią. Wykresy DTG przedstawione na Rys. 64 d wskazują, że sam HKUST-1 jest stabilny do temperatury ok. 292°C, natomiast kompozyty wykazują niższą stabilność termiczną ze względu na transformację związków ceru do tlenku ceru(IV) podczas ogrzewania, który charakteryzuje się ruchliwością tlenu w sieci krystalicznej i właściwościami redoks, ułatwiając w ten sposób utlenianie obecnego w sąsiedztwie rGO.



Rys. 64. Krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) dla Cu/rGO (a) i (Cu,Ce)/rGO (b). Zbiorcze wykresy przedstawiające krzywe TG (c) i DTG (d) dla H1, Ce@H1/G(Cu)_A, Ce@H1/G(Cu)_B, H1/G(Cu,Ce)_A i H1/G(Cu,Ce)_B.

Kompozyty otrzymane z (Cu,Ce)/rGO wykazują nieco lepszą stabilność termiczną niż te otrzymane z udziałem Cu/rGO, co może być związane z kontaktem fazy cerowej z kompozytem HKUST-1/rGO. W próbkach Ce@H1/G(Cu) Ce₂O₃ jest w bardzo dobrym kontakcie z kompozytem, dzięki czemu utlenianie połączonych HKUST-1 i rGO jest łatwiejsze. Natomiast dla próbek H1/G(Cu,Ce) inkorporacja Ce(OH)CO₃ do rzeczywistej struktury kompozytu HKUST-1/rGO jest nieco ograniczona i część fazy Ce występuje poza kompozytem (samodzielnie, w postaci prętów lub jest osadzona na odizolowanym od kompozytu rGO).

Jakościowy i ilościowy skład otrzymanych kompozytów, a także ich komponentów (Tab. 19) określono na podstawie wyników analiz termogravimetrycznych (TGA) oraz spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES). Z wyników TGA obliczono, że stężenie składnika grafenowego w kompozytach waha się od 4,5 do 7,2% wag. Większy udział materiału węglowego obserwuje się w próbkach otrzymanych w syntezie z mieszaniami (metoda B), niż w ich odpowiednikach zsyntezowanych metodą statyczną (metoda A). Jest to zgodnie z obserwacjami mikroskopowymi na podstawie których stwierdzono, że mieszanie ułatwia włączanie Cu/rGO lub (Cu,Ce)/rGO do kompozytu.

Na podstawie wyników ICP-AES (Tab. 19) stwierdzono, że w zależności od metody syntezy, stężenie Cu w kompozytach mieściło się w zakresie 18,7 – 22,2% wag. (2,94 – 3,49 mmol/gpróbki). Stężenie Ce wahało się natomiast od 2,4 do 3,7% wag.

(0,17 – 0,26 mmol/g_{próbki}). Ponadto wykazano, że stężenie ceru w obu kompozytach impregnowanych roztworem azotanu(V) ceru(III) było niemal takie samo, co świadczy o powtarzalności zastosowanej metody IWI.

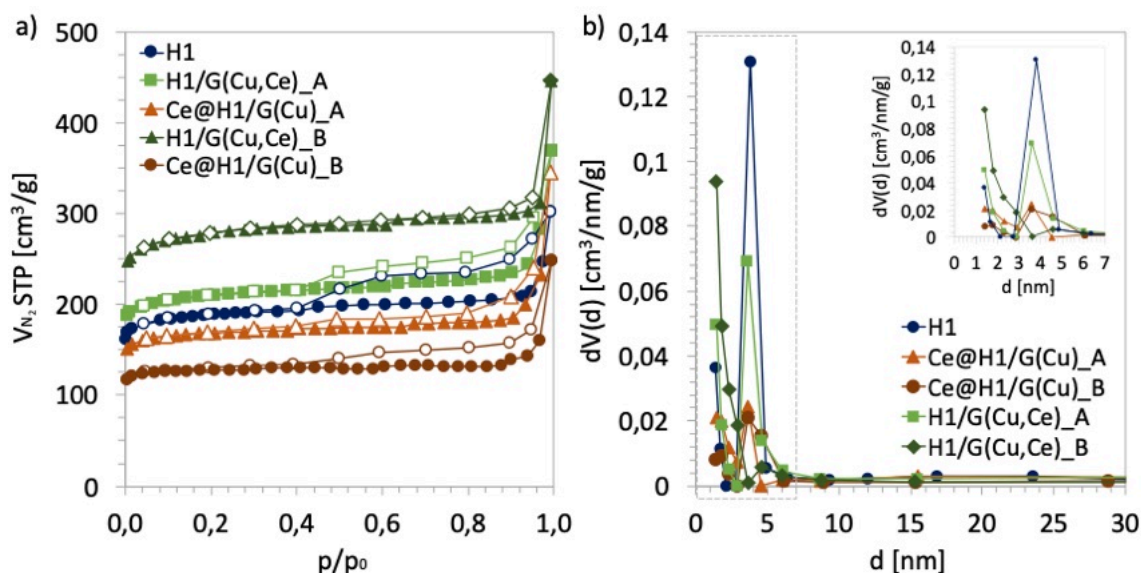
Tab. 19. Skład jakościowy i ilościowy kompozytów Ce-HKUST-1/rGO i ich składników, który określono za pomocą TGA i ICP-AES.

Próbka	Zawartość składników w próbkach						
	z TGA [% wag.]			z ICP-AES			
	linker BTC ³⁻	rGO	tlenki metali (CuO, CeO ₂)	[% wag.]		[mmol/g _{próbki}]	
			Cu	Ce	Cu	Ce	
H1	40,0	0,0	60,0	25,9		4,08	-
Cu/rGO	-	71,0	29,0	23,0	-	3,62	-
(Cu,Ce)/rGO	-	33,5	66,5	13,9	29,2	2,19	2,08
Ce@H1/G(Cu)_A	51,6	6,8	41,6	22,1	3,3	3,48	0,24
Ce@H1/G(Cu)_B	49,6	7,2	43,2	21,5	3,7	3,38	0,26
H1/G(Cu,Ce)_A	52,1	4,5	43,4	22,2	3,3	3,49	0,24
H1/G(Cu,Ce)_B	50,0	6,4	43,5	18,7	2,4	2,94	0,17

Właściwości teksturalne kompozytów Ce-HKUST-1/rGO

Wyniki niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji N₂ dla kompozytów typu HKUST-1/rGO i Ce-HKUST-1/rGO przedstawiono na Rys. 65 i w Tab. 20. Uzyskane izotermy typu I (Rys. 65 a) są typowe dla materiałów mikroporowatych (zgodnie z klasyfikacją IUPAC). Dla próbek H1, Ce@H1/G(Cu)_A, Ce@H1/G(Cu)_B i H1/G(Cu,Ce)_A obserwuje się pętle histerezy przy $p/p_0 > 0,4$ świadczące o obecności mezoporów, które można przypisać defektom w strukturze HKUST-1 oraz pustym przestrzeniom między cząstkami MOF i arkuszami rGO. Rozkład wielkości porów (Rys. 65 b) również wskazuje na obecność w próbkach zarówno mikro-, jak i mezoporów. Można zaobserwować (Tab. 20), że w wyniku naniesienia na tlenek grafenu fazy cerowej i miedziowej, powierzchnia właściwa uzyskanego (Cu,Ce)/rGO jest większa niż w przypadku Cu/rGO, co najprawdopodobniej jest związane z obecnością fazy Ce(OH)CO₃. Ponadto wartość powierzchni właściwej materiału (Cu,Ce)/rGO jest zbliżona do wartości prezentowanych w innych pracach, np. dotyczących CeO₂/rGO ($S_{\text{BET}} = 59 \text{ m}^2/\text{g}$) [358] lub Cu-CeO₂/rGO ($S_{\text{BET}} = 81 \text{ m}^2/\text{g}$) [359]. Właściwości teksturalne otrzymanych kompozytów zależą od zastosowanej metody syntezy, a w szczególności sposobu wprowadzania ceru. Generalnie kompozyty, do których cer wprowadzono metodą IWI, charakteryzują się mniejszymi wartościami S_{BET} niż kompozyty, w których jako źródło ceru wykorzystano

(Cu,Ce)/rGO. Powierzchnia właściwa kompozytów Ce@H1/G(Cu)_A i Ce@H1/G(Cu)_B jest mniejsza odpowiednio o 19 i 13% od powierzchni ich niemodyfikowanych odpowiedników (Tab. 11). Ponadto stwierdzono, że materiały cerowe otrzymane z wykorzystaniem (Cu,Ce)/rGO do charakteryzują się bardziej rozwiniętymi powierzchniami S_{BET} niż kompozyty uzyskane na drodze impregnacji azotanem ceru.



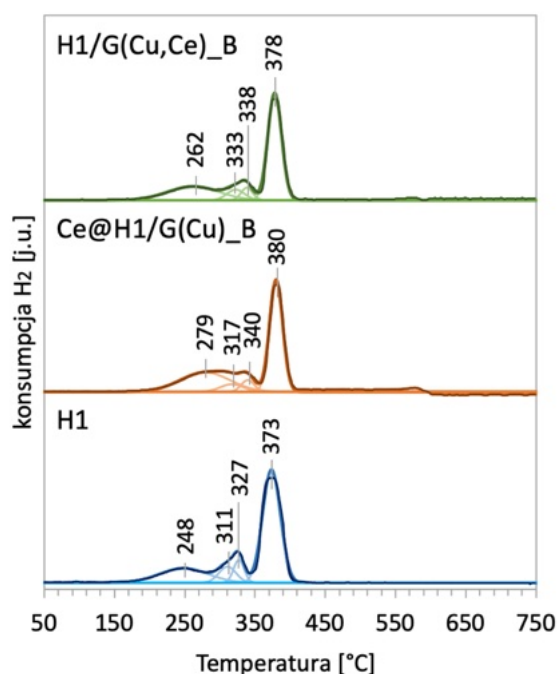
Rys. 65. Izotermy adsorpcji–desorpcji N_2 w standardowej temperaturze i ciśnieniu (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla HKUST-1 i kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem; na rys a: wypełnione symbole – adsorpcja, niewypełnione – desorpcja.

Tab. 20. Właściwości teksturalne kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO i ich składników. S_{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V_{total} – całkowita objętość porów, V_{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	V_{total} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	d [nm]
H1 [roz. 4, podroz. 1.2]	666	0,46	0,26	2,8
Cu/rGO [roz. 4, podroz. 1.2]	19	0,12	0,01	24,1
(Cu,Ce)/rGO	58	0,33	0,00	22,4
H1/G(Cu)_A [roz. 4, podroz. 1.2]	738	0,45	0,32	2,4
H1/G(Cu)_B [roz. 4, podroz. 1.2]	520	0,44	0,18	4,5
Ce@H1/G(Cu)_A	596	0,53	0,24	3,6
Ce@H1/G(Cu)_B	450	0,38	0,19	3,4
H1/G(Cu,Ce)_A	746	0,57	0,29	3,0
H1/G(Cu,Ce)_B	983	0,69	0,40	2,8

Redukowalność kompozytów Ce-HKUST-1/rGO

Krzywe H₂-TPR dla próbek H1, Ce@H1/G(Cu)_B i H1/G(Cu,Ce)_B przedstawiono na Rys. 66. Pozycje pików oraz ilość skonsumowanego H₂ przedstawiono natomiast w Tab. 21. Na krzywej H₂-TPR zarejestrowanej dla próbki H1 obecne są cztery piki. Ten z maksimum w 248°C można przypisać redukcji wyeksponowanych jonów Cu²⁺ obecnych w szkielecie HKUST-1 [314,360]. Piki przy 311 i 327°C są związane z redukcją jonów Cu²⁺ występujących w cząstkach CuO powstałych podczas termicznego rozkładu HKUST-1. Natomiast pik przy 373°C można przypisać ewolucji gazów zarejestrowanej przez TCD podczas całkowitej degradacji struktury MOF [360]. Taki sam przebieg redukcji obserwuje się dla kompozytów, lecz maksima pików są przesunięte w kierunku wyższych temperatur, co prawdopodobnie wynika z obecności rGO w próbkach. W kompozycie wolne miejsca koordynacyjne na jonach miedzi są zajęte w wyniku połączenia ze zredukowanym tlenkiem grafenu, dzięki czemu są mniej podatne na redukcję niż MOF [361]. Największą konsumpcję H₂ zaobserwowano dla próbki H1. Z kolei najmniejszą konsumpcję H₂ odnotowano dla H1/G(Cu,Ce)_B, ponieważ stężenie miedzi i ceru w tej próbce jest najmniejsze. Całkowite zużycie H₂ w przeliczeniu na ilość Cu i Ce w kompozycie (wyznaczone za pomocą ICP-AES) jest podobne dla wszystkich próbek (Tab. 21).



Rys. 66. Krzywe H₂-TPR dla HKUST-1 i kompozytów Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B.

Tab. 21. Konsumpcja H₂ podczas H₂-TPR.

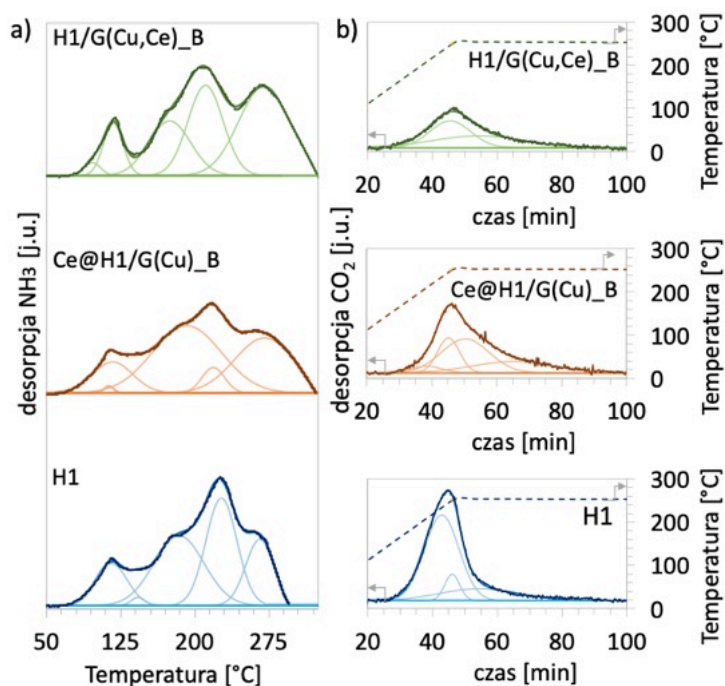
Próbka	Pik 1		Pik 2		Pik 3		Pik 4	
	T [°C]	H ₂ [μmol/g]	T [°C]	H ₂ [μmol/g]	T [°C]	H ₂ [μmol/g]	T [°C]	H ₂ [μmol/g]
H1	248	59	311	23	327	20	373	169
Ce@H1/G(Cu)_B	279	81	317	15	340	13	380	123
H1/G(Cu,Ce)_B	262	60	333	16	338	12	378	123
	Całkowita konsumpcja H ₂ [μmol/g]		Całkowita konsumpcja H ₂ na Cu		Całkowita konsumpcja H ₂ na Cu i Ce			
H1	271		271		0,067			
Ce@H1/G(Cu)_B	232		232		0,064			
H1/G(Cu,Ce)_B	211		211		0,068			

Kwasowość i zasadowość kompozytów Ce-HKUST-1/rGO

W części literaturowej podkreślono, że aktywność katalizatorów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów zależy od współlistnienia w nich centrów aktywnych o charakterze kwasowym (AS) i zasadowym (BS). Przeprowadzono zatem badania temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku (NH₃-TPD) i dwutlenku węgla (CO₂-TPD) na próbce HKUST-1 oraz kompozytach Ce@H1/G(Cu)_B i H1/G(Cu,Ce)_B. Krzywe NH₃-TPD dla H1, Cu@H1/G(Cu)_B i H1/G(Cu,Ce)_B przedstawiono na Rys. 67 a, natomiast stężenie kwasowych miejsc aktywnych w kompozytach przedstawiono w Tab. 22. Siła oddziaływań reagentów z miejscami kwasowymi określono na podstawie temperatury desorpcji NH₃. Desorpcja amoniaku w zakresie temperatur 50-100, 150-200 i 320-400°C jest zwykle przypisywana odpowiednio słabym (AS_w), średnim (AS_m) i mocnym (AS_s) miejscom kwasowym [362]. Jednak w przypadku szkieletów metalo-organicznych wykorzystuje się inną klasyfikację – jako AS_w określamy miejsca aktywne, z których NH₃ desorbuje w temperaturach 50 – 125°C, natomiast w przypadku AS_m desorpcja zachodzi w zakresie 125 – 300°C [170]. Przeprowadzenie TPD w temperaturach wyższych niż 300°C jest niemożliwe, gdyż kompozyty zaczynają się rozkładać. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że stężenie słabych miejsc kwasowych w próbkach jest znacznie mniejsze niż tych średnich mocy. Ponadto stężenie miejsc kwasowych na masę próbki dla wszystkich materiałów było podobne, natomiast znacznie różniło się w przeliczeniu na m² próbki.

Ze względu na ryzyko degradacji termicznej próbki w obecności desorbującego ditlenku węgla, analizy CO₂-TPD prowadzono przy stałym wzroście temperatury do 250°C, a następnie w warunkach izotermicznych przez 1 h, tak aby usunąć cały gaz zaadsorbowany w porach

materiałów (Rys. 67 b). Na podstawie danych przedstawionych w Tab. 22 można stwierdzić, że zarówno HKUST-1, jak i jego kompozyty charakteryzują się niskim stężeniem zasadowych miejsc aktywnych, co jest zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [170]. Największe stężenie zasadowych miejsc aktywnych (w przeliczeniu na 1 g próbki) odnotowano dla HKUST-1, natomiast najniższe dla H1/G(Cu,Ce)_B. Największym stężeniem BS (w przeliczeniu na 1 m²) charakteryzuje się Ce@H1/G(Cu)_B.



Rys. 67. Krzywe NH₃-TPD (a) i CO₂-TPD (b) dla H1 i kompozytów Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B.

Tab. 22. Stężenie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) miejsc aktywnych obliczone na podstawie NH₃-TPD i CO₂-TPD dla H1 i kompozytów Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B.

Próbka	Stężenie miejsc aktywnych					
	z NH ₃ -TPD				z CO ₂ -TPD	
	AS _w	AS _m	suma AS		BS	
	[mmol/g]	[mmol/g]	[mmol/g]	[μmol/m ²]	[mmol/g]	[μmol/m ²]
H1	1,01	6,78	7,79	11,70	0,032	0,048
Ce@H1/G(Cu)_B	1,00	6,55	7,55	16,80	0,027	0,059
H1/G(Cu,Ce)_B	0,96	7,69	7,95	8,81	0,016	0,016

2.3. Aktywność otrzymanych kompozytów Ce-HKUST-1/rGO w reakcji cykloaddykcji CO₂ do tlenku styrenu

Kompozyty typu Ce-HKUST-1/rGO oraz ich komponenty zostały zbadane w reakcji cykloaddykcji CO₂ do tlenku styrenu (SO). Ponadto materiał wykazujący największą aktywność

katalityczną został poddany serii testów w warunkach zmiennej temperatury, ciśnienia, czasu, masy katalizatora, typu kokatalizatora i jego ilości w stosunku do SO. Po testach katalitycznych materiały zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej obejmującej analizy XRD, SEM, TEM, FTIR i niskotemperaturową sorpcję N₂ celem oceny ich stabilności i tym samym – określenia optymalnych warunków prowadzonych reakcji.

Wydajność węgla styrenu (SC) oraz TOF podczas reakcji cykloaddycji CO₂ do SO w obecności samego kokatalizatora (TBAB) i katalizatorów (HKUST-1, Cu/rGO, (Cu,Ce)/rGO oraz kompozytów Ce@H1/G(Cu) i H1/G(Cu,Ce)) przedstawiono w Tab. 23. Wydajność SC w reakcji prowadzonej jedynie w obecności TBAB (ślepa próba) wynosi 34% i znacznie wzrasta (maksymalnie do 68%) po wprowadzeniu stałych katalizatorów – zarówno HKUST-1, Cu/rGO, (Cu,Ce)/rGO, jak i kompozytów. Ich aktywność wynika z obecności centrów kwasowych Lewisa tj. metali i ich jonów w kompozytach i ich składnikach, które są zdolne do aktywowania epoksydu [50]. Ze względu na różne stężenia metali i ich jonów w badanych materiałach (Tab. 19), TOF jest znacznie lepszym kryterium porównawczym ich aktywności katalitycznej. Z Tab. 23 wynika, że wartość TOF jest większa dla (Cu,Ce)/rGO niż dla Cu/rGO, co dowodzi pozytywnemu wpływowi ceru na reakcję. Sam HKUST-1 również wykazuje aktywność w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO, a jego połączenie z (Cu,Ce)/rGO lub z Cu/rGO i późniejsza impregnacja kompozytu roztworem Ce(NO₃)₃·6H₂O pozytywnie wpływa na wydajność SC oraz wartości TOF. Wydajność SC dla wszystkich kompozytów nie różni się znacząco, ale można zauważyć, że zastosowanie mieszania podczas syntezy (próbki oznaczone symbolem B) zwiększa wydajność SC i TOF w porównaniu z materiałami otrzymanymi w warunkach statycznych (oznaczone jako A). Prawdopodobnie wynika to z różnic w ich morfologii – jak wykazano za pomocą obrazowania TEM (sekcja 2.2), zastosowanie mieszania podczas syntezy zwiększa stopień wbudowania Cu/rGO lub (Cu,Ce)/rGO do kompozytu z HKUST-1. Ze względu na to, że hybrydy wykazują wyższe wartości TOF niż ich komponenty, większy udział fazy kompozytowej w próbce powinien skutkować większą aktywnością całego katalizatora. Kluczową rolę stopnia wbudowania rGO można dostrzec analizując aktywność Ce@H1/G(Cu)_A i Ce@H1/G(Cu)_B. Oba materiały mają podobne składy i wykazują bardzo dobrą dystrybucję fazy Ce₂O₃, jednakże Ce@H1/G(Cu)_B jest bardziej aktywny, mimo znacznie mniejszego rozwinięcia powierzchni S_{BET} (Tab. 20). Większa aktywność tego kompozytu prawdopodobnie wynika z mniejszego udziału wolnej fazy Cu/rGO, która wykazuje stosunkowo słabą aktywność w syntezie SC. Analizując wartości TOF, spośród badanych kompozytów najbardziej aktywnym katalizatorem jest H1/G(Cu,Ce)_B, który charakteryzuje się największą powierzchnią S_{BET}, jednorodną strukturą

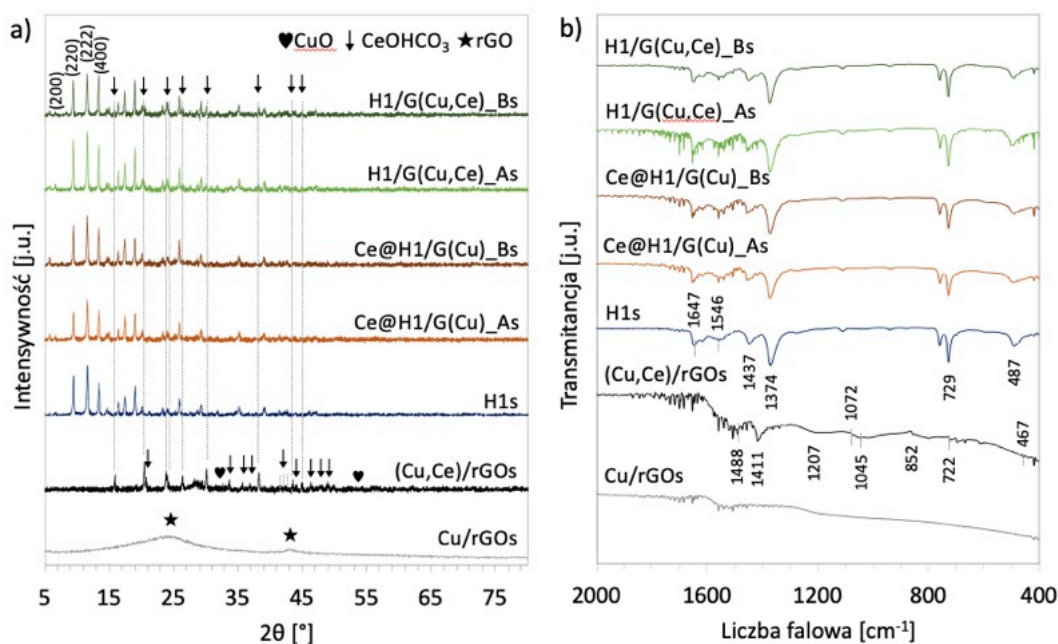
o dużym stopniu wbudowania rGO, a także dobrą dyspersją fazy cerowej. Ponadto, jak wykazano na podstawie analizy SAED, fazy Cu i Ce w (Cu,Ce)/rGO, a w konsekwencji w kompozycie, występują blisko siebie, co może mieć pozytywny wpływ na aktywację SO. Dodatkowo z badań NH₃-TPD wiadomo, że omawiana próbka charakteryzuje się największym stężeniem AS (w przeliczeniu na masę próbki, Tab. 22).

Tab. 23. Wydajność SC oraz TOF reakcji cykloaddycji CO₂ do SO prowadzonej w obecności TBAB, kompozytów i ich składników ($p_{CO_2} = 2$ bary, $t = 24$ h).

Katalizator	T [°C]	TBAB/SO [% mol.]	wydajność [%]	TOF [1/h]
TBAB (ślepa próba) [roz. 4, podroz. 1.3]	60	5	34	-
H1 [roz. 4, podroz. 1.3]	60	5	58	4,28
Cu/rGO [roz. 4, podroz. 1.3]	60	5	44	3,64
(Cu,Ce)/rGO	60	5	68	4,76
Ce@H1/G(Cu)_A	60	5	60	4,83
Ce@H1/G(Cu)_B	60	5	63	5,19
H1/G(Cu,Ce)_A	60	5	65	5,22
H1/G(Cu,Ce)_B	60	5	67	6,41
H1/G(Cu,Ce)_B	80	10	98	9,41

Katalizatory po reakcjach katalitycznych zostały poddane analizom XRD, SEM, TEM oraz niskotemperaturowej sorpcji N₂ w celu oceny ich stabilności w warunkach reakcji oraz możliwości ich ponownego wykorzystania. Stwierdzono, że kompozyty zachowały swoją strukturę krystaliczną typową dla HKUST-1 (Rys. 68 a), natomiast średnia wielkość krystalitów MOF, a także Ce(OH)CO₃ była nieco mniejsza niż dla świeżych katalizatorów (Tab. 24), co może wskazywać na ich nieznaczne zniszczenie. Nie zaobserwowano zmian w chemii powierzchni kompozytów (Rys. 68 b). Obserwacje SEM i TEM kompozytów po reakcji (Rys. 69) nie wykazały żadnych znaczących różnic w ich morfologii w porównaniu ze świeżymi próbkami. Analizując mapy Ce i Cu (Rys. 70) wykonane dla Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B można uznać, że fazy te są dobrze zdyspergowane i nie doszło do ich aglomeracji podczas reakcji cykloaddycji CO₂ do SO. Z drugiej strony obecność Br w próbkach wskazuje na niecałkowite usunięcie kokatalizatora TBAB podczas oczyszczania kompozytów po oddzieleniu od mieszaniny reakcyjnej. Istotnej zmianie uległy także właściwości teksturalne materiałów – powierzchnie S_{BET} próbek H1, Ce@H1/G(Cu)_A, Ce@H1/G(Cu)_B i H1/G(Cu,Ce)_A zmniejszyły się istotnie (kolejno o 65%, 59%, 44% i 60%). Mniejszy spadek wartości S_{BET} odnotowano dla (Cu,Ce)rGO (o 22%) oraz H1/G(Cu,Ce)_B (o 11%). Gorsze właściwości teksturalne próbek po reakcji mogą wynikać zarówno z częściowego zniszczenia

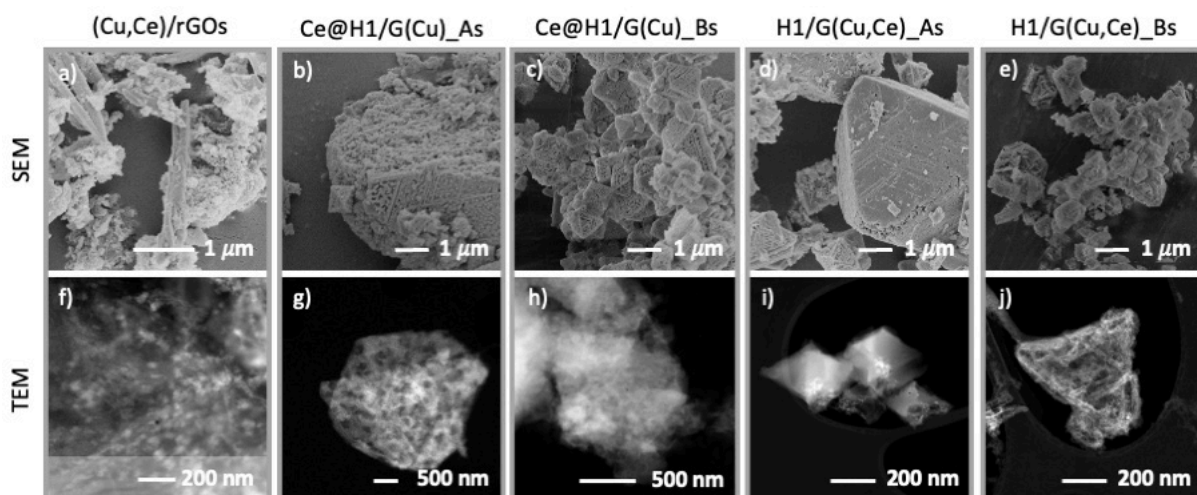
struktury, jak i nieskutecznego usunięcia reagentów lub kokatalizatora z porów materiałów. Biorąc pod uwagę właściwości fizykochemiczne kompozytów po reakcji cykloaddycji CO₂ do SO można stwierdzić, że ich stabilność jest dobra. Kompozyt H1/G(Cu,Ce)_B charakteryzuje się największą aktywnością katalityczną i najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi po teście, dlatego został on poddany dalszym badaniom pozwalającym na określenie wpływu warunków reakcji na wydajność SC oraz stabilności katalizatora.



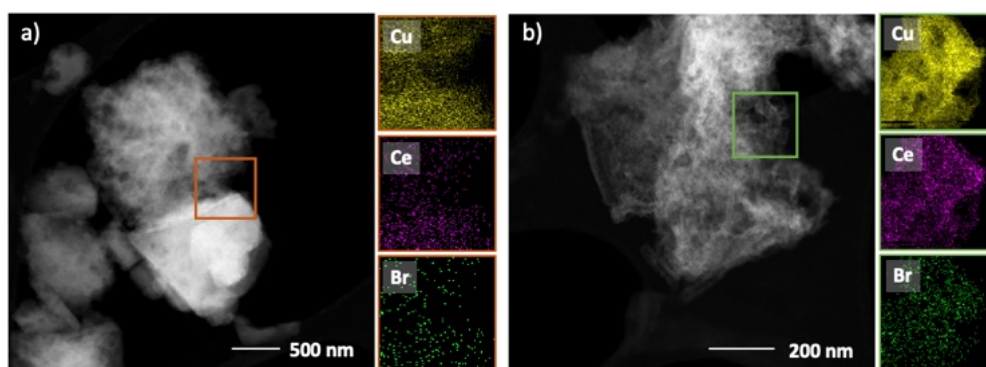
Rys. 68. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) dla kompozytów Ce-HKUST-1/rGO i ich komponentów wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO. Warunki reakcji: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$, $p = 2\text{ bary}$, 25 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.

Tab. 24. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 i Ce(OH)CO₃ w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (200) i (012) oraz właściwości teksturalne H1s, (Cu,Ce)/rGOs i kompozytów wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO. Warunki reakcji: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$, $p = 2\text{ bary}$, 25 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.

Próbka	HKUST-1 D ₍₂₀₀₎ [nm]	Ce(OH)CO ₃ D ₍₀₁₂₎ [nm]	S _{BET} [m ² /g]	V _{total} [cm ³ /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	d [nm]
H1s	41,9	-	234	0,38	0,08	6,5
(Cu,Ce)/rGOs	-	46,3	45	0,35	0,00	30,8
Ce@H1/G(Cu)_As	35,6	-	244	0,30	0,07	5,4
Ce@H1/G(Cu)_Bs	-	-	254	0,43	0,08	6,8
H1/G(Cu,Ce)_As	52,0	-	296	0,48	0,10	6,5
H1/G(Cu,Ce)_Bs	45,7	-	873	0,67	0,34	3,1



Rys. 69. Obrazy mikroskopowe SEM (a-e) i TEM (f-j) materiałów (Cu,Ce)/rGOs (a,f), Ce@H1/G(Cu)_As (b,g), Ce@H1/G(Cu)_Bs (c,h), H1/G(Cu,Ce)_As (d,i) i H1/G(Cu,Ce)_Bs (e,j) po reakcji syntezy SC w warunkach: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$, $p = 2\text{ bar}$, 25 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.



Rys. 70. Obrazy HAADF-STEM Ce@H1/G(Cu)_Bs (a) i H1/G(Cu,Ce)_Bs (b) wraz z mapami rozmieszczenia Cu, Ce i Br.

Kompozyt, który charakteryzował się najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi oraz największą aktywnością w reakcji cykloaddycji CO_2 do SO tj. H1/G(Cu,Ce)_B, został przebadany w tej samej reakcji, ale prowadzonej w różnych warunkach - sprawdzono wpływ temperatury, czasu, ciśnienia, masy katalizatora, obecności kokatalizatorów i ich rodzaju, a także ilości użytego TBAB na wydajność SC (Rys. 71).

Testy katalityczne przeprowadzone w 25, 40, 60 i 80°C wykazały, że wydajność SC wzrasta wraz ze wzrostem temperatury mieszaniny reakcyjnej (Rys. 71 a), co wynika ze zwiększenia się szybkości reakcji. Najbardziej znaczący wzrost wydajności SC obserwuje się, gdy temperatura wzrasta od 40 do 60°C . Na podstawie rezultatów dyfraktometrii rentgenowskiej oraz spektroskopii FTIR próbki po teście prowadzonym w temperaturze 80°C (Rys. 72, s4) stwierdzono, że jej struktura krystalograficzna i chemia powierzchni nie uległa istotnym zmianom, jednakże odnotowano niewielki spadek średniej wielkości krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200). Zaobserwowano także zmianę

właściwości teksturalnych (Tab. 25, s4) – w porównaniu ze świeżą próbką, powierzchnia S_{BET} zmniejszyła się z 973 do 590 m^2/g , spadła także całkowita objętość porów (V_{total}) i objętość mikroporów (V_{micro}) oraz wzrosła średnia wielkość porów.

Innym czynnikiem, który ma wpływ na wydajność SC jest ciśnienie CO_2 . Jak przedstawiono na Rys. 71 b, zwiększenie ciśnienia CO_2 z 1 do 2 barów spowodowało zwiększenie wydajności SC z 48 do 69%. Z drugiej jednak strony dalszy wzrost ciśnienia powoduje nieznaczny spadek wydajności SC (do 61%). Prawdopodobnie wynika to ze zmniejszenia średniej wielkości krystalitów HKUST-1, co jest spowodowane ich częściowym zniszczeniem (Tab. 25, s5). Odnotowano także spadek wielkości powierzchni właściwej próbki z 983 do 730 m^2/g .

Ze względu na to, że wydajność procesu katalitycznego jest proporcjonalna do stężenia centrów aktywnych zdecydowano się zbadać wpływ stężenia katalizatora w mieszaninie reakcyjnej na wydajność SC. Testy katalityczne przeprowadzono wykorzystując stałą objętość reagentów oraz trzy naważki katalizatorów, tj. 10, 25 i 50 mg (Rys. 71 c). Znaczący wzrost wydajności SC zaobserwowano po zwiększeniu masy wprowadzonego katalizatora z 10 do 25 mg, natomiast dalsze jej zwiększenie do 50 mg skutkowało niewielką poprawą wydajności tworzenia produktu, co może być spowodowane ograniczeniami przenoszenia masy. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku katalizatorów HKUST-1/rGO (podrozdział 1.3).

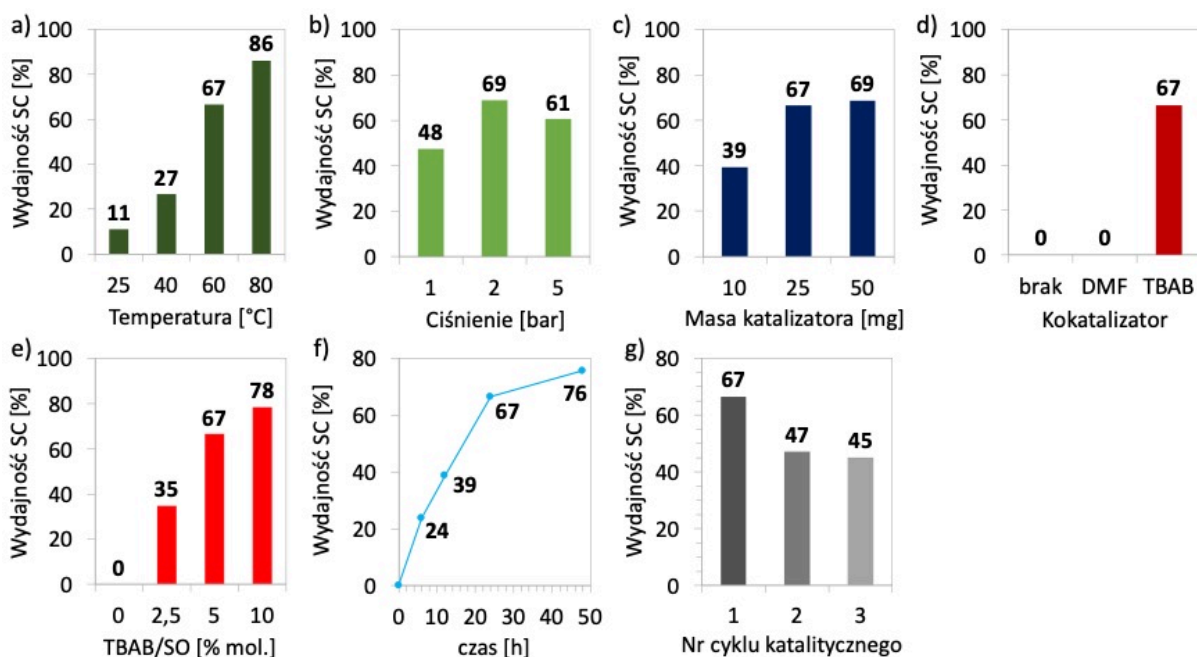
Na podstawie rezultatów badania CO_2 -TPD stwierdzono, że stężenie centrów zasadowych Lewisa w $\text{H1/G}(\text{Cu,Ce})_B$ jest bardzo małe, dlatego prawdopodobnie konieczne jest wykorzystanie jonowego kokatalizatora. Aby potwierdzić to założenie, cykloaddycję CO_2 do SO prowadzono bez użycia kokatalizatora, a także w obecności DMF lub TBAB. Jak przedstawiono na Rys. 71 d, $\text{H1/G}(\text{Cu,Ce})_B$ nie wykazuje aktywności katalitycznej w reakcji prowadzonej bez kokatalizatora. Zastosowanie DMF jako rozpuszczalnika teoretycznie może zwiększyć aktywność katalizatora dzięki obecności atomów azotu zdolnych do aktywacji CO_2 [363]. Jednakże w omawianym przypadku nie odnotowano pozytywnego wpływu obecności DMF na wydajność reakcji. Jedynie jonowy kokatalizator TBAB może skutecznie zaatakować pierścień epoksydowy i w konsekwencji przekształcić go w SC. Ponadto stwierdzono, że wydajność syntezy SC wzrastała wraz ze wzrostem stosunku molowego TBAB/SO (Rys. 71 e) osiągając wartość 78%. Katalizator wykorzystany w testach przeprowadzonych przy stosunku molowym TBAB/SO wynoszącym 10% pozostał niezmienny pod względem struktury krystalograficznej i chemii powierzchni (Rys. 72, s7), jednakże jego właściwości teksturalne uległy znacznej zmianie – wielkość powierzchni właściwej spadła do 109 m^2/g , natomiast

średnia wielkość porów wzrosła do 22 nm (Tab. 25, s7). Sugeruje to, iż pewna ilość kokatalizatora pozostała na powierzchni kompozytu po jego odzyskaniu z roztworu reakcyjnego i zablokowała jego mikropory.

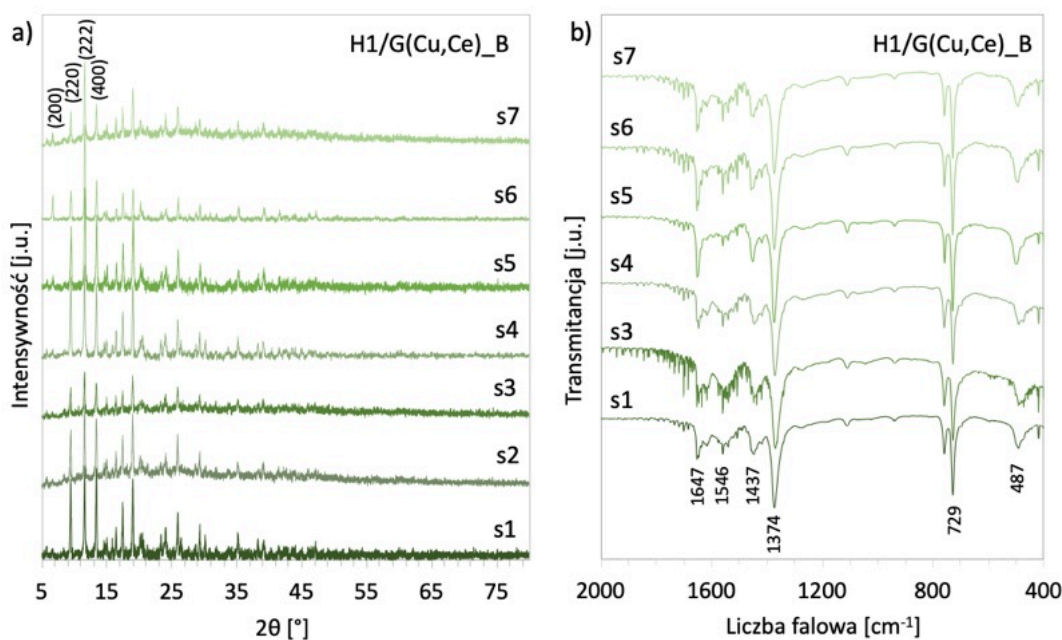
Zbadano także wpływ czasu prowadzenia reakcji na wydajność SC (Rys. 71 f). Wydłużenie czasu reakcji w ciągu pierwszych 24 h w znacznym stopniu wpłynęło na wzrost wydajności SC (szczególnie w ciągu pierwszych 6 h reakcji). Jednakże wydłużenie czasu reakcji z 24 do 48 godzin spowodowało wzrost wydajności syntezy SC jedynie o 9 p.p. Katalizator wykorzystany w trwającym 48 h teście zachował swoją strukturę krystalograficzną. Istotnej zmianie nie uległa także chemia powierzchni kompozytu, w przeciwieństwie do jego właściwości teksturalnych – powierzchnia S_{BET} próbki zmalała z 983 do 370 m^2/g (Tab. 25, s6).

Analizując uzyskane wyniki, wybrano optymalne warunki prowadzenia reakcji, które mogłyby pozwolić na uzyskanie zadowalającej wydajności syntezy SC. W teście katalitycznym prowadzonym w temperaturze 80°C, pod ciśnieniem CO_2 równym 2 bary przez 24 h, wykorzystując 25 mg H1/G(Cu,Ce)_B i kokatalizator TBAB (TBAB/SO = 10%) uzyskano doskonałą wydajność SC na poziomie 98% (TOF = 9,41 1/h) (Tab. 23). Opisywany katalizator może być zatem bardzo aktywnym katalizatorem w cykloaddycji CO_2 do SO, mimo bardzo niskiego stężenia centrów zasadowych.

Możliwość ponownego wykorzystania katalizatora i jego aktywność w kolejnych testach katalitycznych jest jednym z najważniejszych aspektów jego potencjalnego zastosowania, dlatego też H1/G(Cu,Ce)_B został przetestowany w trzech kolejnych doświadczeniach prowadzonych w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem CO_2 równym 2 bary przez 24 h. Stosunek TBAB/SO wynosił 5% mol. Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 71 g można zaobserwować spadek wydajności SC z 69 do 47% w drugim teście i niewielki spadek (o 2 p.p.) w trzecim cyklu. Analizując dyfraktometry rentgenowskie (Rys. 72 a) i rezultaty zawarte w Tab. 25 (s1 – s3), po drugim i trzecim teście zaobserwowano zmniejszenie stopnia krystaliczności próbki i spadek średniej wielkości krystalitów HKUST-1. Odnotowano także drastyczny spadek wielkości powierzchni właściwej próbki po 3. reakcji (do 39 m^2/g). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki wydajności SC, a także jego charakterystykę, można stwierdzić, że w każdym cyklu reakcji zmieniają się właściwości fizykochemiczne katalizatora, co negatywnie wpływa na jego efektywność w reakcji cykloaddycji CO_2 do SO.



Rys. 71. Wydajność SC w reakcji cykloaddycji CO_2 do SO na H1/G(Cu,Ce)_B w funkcji temperatury (a), ciśnienia (b), masy katalizatora (c), obecności i typu kokatalizatora (d), stosunku molowego TBAB/SO (e), czasu trwania reakcji (f), numeru cyklu katalitycznego (g).



Rys. 72. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) katalizatora H1/G(Cu,Ce)_B po testach syntezy SC: po 1., 2. i 3. teście (s1-s3), po testach prowadzonych w temperaturze 60 i 80°C (s1 i s4), po testach prowadzonych przy ciśnieniu 1 i 2 bary (s1 i s5), po testach trwających 24 i 48 h (s1 i s6), po testach prowadzonych przy stosunku molowym TBAB/SO wynoszącym 5 i 10% (s1 i s7). W każdym teście użyto 25 mg katalizatora i nie zastosowano rozpuszczalnika.

Tab. 25. Średnia wielkość kryształitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1/G(Cu,Ce)_B wykorzystanego w kolejnych testach katalitycznych (s1-s3) lub prowadzonych w różnych warunkach temperatury (s1 i s4), ciśnienia (s1 i s5), czasu trwania reakcji (s1 i s6) i stosunku molowym TBAB/SO (s1 i s7). We wszystkich testach użyto 25 mg katalizatora i nie zastosowano rozpuszczalnika.

Nr reakcji	Nr cyklu kat.	T [°C]	p [bar]	t [h]	TBAB/SO [% mol.]	D ₍₂₀₀₎ [nm]	S _{BET} [m ² /g]	V _{total} [cm ³ /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	d [nm]
1	1	60	2	24	5	45,7	873	0,67	0,34	3,1
2	2	60	2	24	5	31,7	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
3	3	60	2	24	5	29,9	39	0,82	0,00	4
4	1	80	2	24	5	39,3	590	0,50	0,23	3,4
5	1	60	5	24	5	35,0	730	0,49	0,28	2,7
6	1	60	2	48	5	45,7	370	0,49	0,14	5,3
7	1	60	2	24	10	45,2	109	0,60	0,02	22,2

2.4. Podsumowanie i wnioski

Otrzymano cztery kompozyty typu Ce-HKUST-1/rGO, które po raz pierwszy przetestowano cykloaddycji CO₂ do SO. Hybrydy otrzymano wykorzystując impregnację pierwszej wilgotności (zaimpregnowano próbki H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B), a także zsyntezowano kompozyty HKUST-1 z rGO modyfikowanym Cu, Cu₂O, CuO oraz Ce(OH)CO₃. Syntezy prowadzono metodą solwotermalną w warunkach statycznych lub stosując ciągle mieszanie.

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że:

- Procedura syntezy kompozytów (w tym wprowadzenie ceru) miała niewielki wpływ na ich morfologię, natomiast znacząco oddziaływała na właściwości teksturalne otrzymanych próbek oraz częściowo na stopień inkorporacji rGO.
- Zredukowany tlenek grafenu modyfikowany Cu, Cu₂O, CuO oraz Ce(OH)CO₃ został wbudowany w strukturę kompozytu w nieco większym stopniu niż Cu/rGO.
- Kompozyty H1/G(Cu,Ce) charakteryzowały się większą powierzchnią właściwą S_{BET} niż Ce@H1/G(Cu), co prawdopodobnie wynika z obecności Ce(OH)CO₃ na powierzchni rGO. Zaobserwowano także pozytywny wpływ mieszania roztworu reakcyjnego na właściwości teksturalne otrzymanych hybryd.
- Kompozyt H1/G(Cu,Ce)_B wykazał największą aktywność w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO, prawdopodobnie ze względu na jego największą powierzchnię właściwą (983 m²/g), najbardziej efektywną inkorporację rGO oraz najwyższe stężenie centrów kwasowych o średniej sile wśród wszystkich otrzymanych materiałów. Znaczenie ma także wykorzystanie rGO modyfikowanego związkami miedzi i ceru – w otrzymanym

kompozycie HKUST-1/rGO(Cu,Ce) Cu, Cu₂O, CuO i Ce(OH)CO₃ występowały w bezpośrednim sąsiedztwie, co prawdopodobnie przyczyniło się do poprawy aktywności katalitycznej materiału w syntezie SC.

- Badając wpływ warunków reakcji na wydajność SC w obecności H1/G(Cu,Ce)_B stwierdzono, że pozytywny wpływ na aktywność katalizatora ma w szczególności wzrost temperatury i ilości zastosowanego kokatalizatora. Znakomitą wydajność SC (98%) uzyskano, gdy test prowadzono w 80°C i z użyciem 10% mol. TBAB w stosunku do SO, co potwierdza, że badany katalizator może być bardzo aktywny w cykloaddycji CO₂ do SO.
- Po testach katalitycznych, kompozyty zachowały swoją strukturę krystaliczną i morfologię, ale utrata powierzchni właściwej w każdym przypadku była znacząca. Wpływ wzrostu ciśnienia na właściwości teksturalne H1/G(Cu,Ce)_B był mniejszy niż wpływ temperatury. Istotne zmniejszenie wielkości S_{BET} odnotowano także gdy wydłużono czas trwania reakcji do 48 h. Z przeprowadzonych badań wynika również, że zwiększenie stężenia TBAB w mieszaninie reakcyjnej zwiększa wydajność SC, ale może również pogorszyć właściwości teksturalne katalizatora w wyniku zatkania jego porów.
- Po odzyskaniu H1/G(Cu,Ce)_B z mieszaniny reakcyjnej i ponownym jego użyciu zaobserwowano spadek wydajności SC. Ponadto po wykorzystaniu materiału w dwóch kolejnych cyklach zaobserwowano spadek wielkości krystalitów oraz drastyczny spadek powierzchni S_{BET} (z 983 do 39 m²/g). Na tej podstawie można wnioskować, że badany kompozyt nie jest wystarczająco stabilny, aby można go było używać wielokrotnie.

3. Modyfikowane MIL-100(Fe) do syntezy cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów

3.1. Wprowadzenie

Kluczowymi właściwościami MOF w kontekście aktywności w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów, obok obecności wolnych kwasowych i zasadowych centrów aktywnych Lewisa, są pory i okna materiału umożliwiające swobodną dyfuzję reagentów [56,247]. Interesującym kandydatem do pełnienia roli katalizatora syntezy cyklicznych węglanów (OCs) jest szkielet metalo-organiczny o akronimie MIL-100, który nie tylko posiada dostępne metaliczne węzły, ale także charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą [364], hierarchicznymi porami o rozmiarach 25 i 29 Å, do których prowadzą okna o średnicach ~4,7–5,5 Å oraz ~8,6 Å [197] oraz dużą stabilnością chemiczną i termiczną [193,364]. Pomimo

licznych zalet, MIL-100 zawierający węzły żelazowe nie wykazuje spodziewanej wysokiej aktywności w syntezie cyklicznych węglanów. Zgodnie z przywołaną wcześniej pracą Taherimehra i innych [164], wydajności reakcji syntezy SC prowadzonej w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem CO₂ równym 80 barów przez 3 h z wykorzystaniem układu MIL-100(Fe)/TBAB lub TBAI sięgnęły zaledwie kilkunastu procent.

Modyfikacja MIL-100(Fe), np. poprzez wprowadzenie drugiego metalu [227], pozwala na zwiększenie jego aktywności katalitycznej w reakcji syntezy cyklicznych węglanów przy jednoczesnym zachowaniu struktury mezoporowatej. Wprowadzenie dodatkowych centrów metalicznych podczas syntezy MIL-100 korzystając z odpowiednich prekursorów metalicznych w formie soli bywa nieskuteczne, dlatego opracowywane są nowe ścieżki otrzymywania bimetalicznych struktur MIL-100. Przykładem takiej syntezy jest wykorzystanie metalicznego żelaza i octanu drugiego metalu [175] lub zastosowanie modyfikowanych prekursorów linkerów [198]. Inną możliwością zwiększenia aktywności MIL-100 w reakcji syntezy OCs jest wprowadzenie do struktury cząsteczek zawierających zasady Lewisa (np. na drodze koordynowania ich w metalicznych węzłach), co pozwala na prowadzenie reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów bez konieczności stosowania kokatalizatora [174].

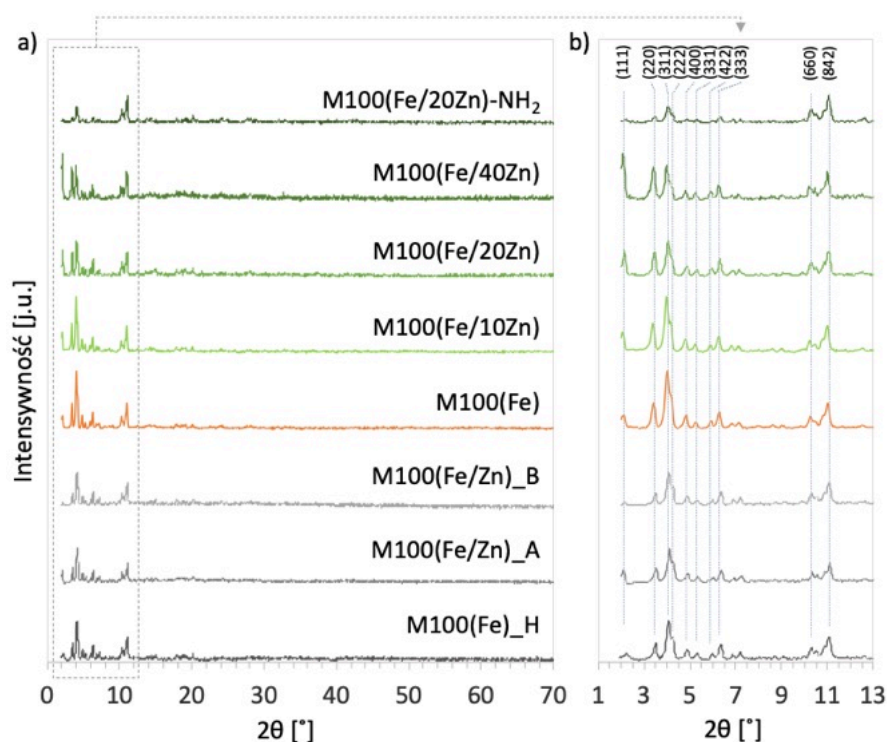
W niniejszym rozdziale zaproponowano syntezę bimetalicznych szkieletów MIL-100 zawierających w węzłach jony żelaza i cynku. Jako prekursor jonów cynkowych wykorzystano Zn(NO₃)₂·6H₂O. W niniejszej pracy zsyntezowano bimetaliczne materiały MIL-100(Fe/Zn) o nominalnym stosunku Fe/Zn wynoszącym 10/90, 20/80 oraz 40/60% mol. (po raz pierwszy o stosunku Fe/Zn = 10/90 i 40/60% mol.). Po raz pierwszy sfunkcjonalizowano też MIL-100(Fe/20Zn) 2-aminopirydyną. Ponadto, zaprezentowane niżej wyniki badań są pierwszą próbą wykorzystania bimetalicznych katalizatorów o topologii MIL-100 w syntezie cyklicznych węglanów.

3.2. Charakterystyka fizykochemiczna

Struktura krystalograficzna szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

Dyfraktogramy rentgenowskie M100(Fe)_H, M100(Fe) i jego analogów modyfikowanych cynkiem (M100(Fe/Zn)_A, M100(Fe/Zn)_B, M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/40Zn), a także 2-aminopirydyną (M100(Fe/20Zn)-NH₂) przedstawiono na Rys. 73. Na dyfraktogramach wszystkich próbek obserwujemy typowe dla MIL-100 refleksy przy kątach 2θ = 2,3; 3,5; 4,1; 4,2; 4,9; 5,3; 6,1; 6,4; 10,3; oraz 11,1°, które odpowiadają płaszczyznom krystalograficznym (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422),

(333), (660) i (842) [365]. Nie obserwuje się refleksów, które mogłyby wskazywać na obecność w próbkach tlenku cynku [366], Zn-BTC [367] lub podobnych zanieczyszczeń [198]. Z drugiej strony, wzrost stężenia prekursora cynku w mieszaninie reakcyjnej powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności próbek otrzymanych zarówno metodą hydrotermalną, jak i w konwencjonalnej syntezie z mieszanem w temperaturze pokojowej. Mniejszy stopień krystaliczności M100(Fe/20Zn) zaobserwowano także po funkcjonalizacji 2-aminopirydyną.



Rys. 73. Dyfraktogramy rentgenowskie MOF o topologii MIL-100 w zakresie $2\theta = 0-70^\circ$ (a) i $2\theta = 1-13^\circ$ (b).

Średnie rozmiary krystalitów MIL-100(Fe) oraz jego analogów obliczonych z wykorzystaniem równania Scherrera (6) zebrano w Tab. 26. Stwierdzono, że w próbce M100(Fe)_H oraz M100(Fe) średnie rozmiary krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (220) wynoszą odpowiednio 49,8 oraz 48,1 nm, a więc metoda syntezy MIL-100(Fe) nie ma istotnego wpływu na wielkości jego krystalitów. Wprowadzenie Zn do struktury MIL-100 również nie wpływa na średni rozmiar krystalitów. Obserwuje się jednak nieznaczny wzrost ich wielkości podczas impregnacji MIL-100(Fe/20Zn) 2-aminopirydyną, co może sugerować, iż w wyniku takiej modyfikacji krystality tego MOF ulegają aglomeracji.

Tab. 26. Średni rozmiar krystalitów szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (220). Skład ilościowy próbek określony metodą ICP-AES.

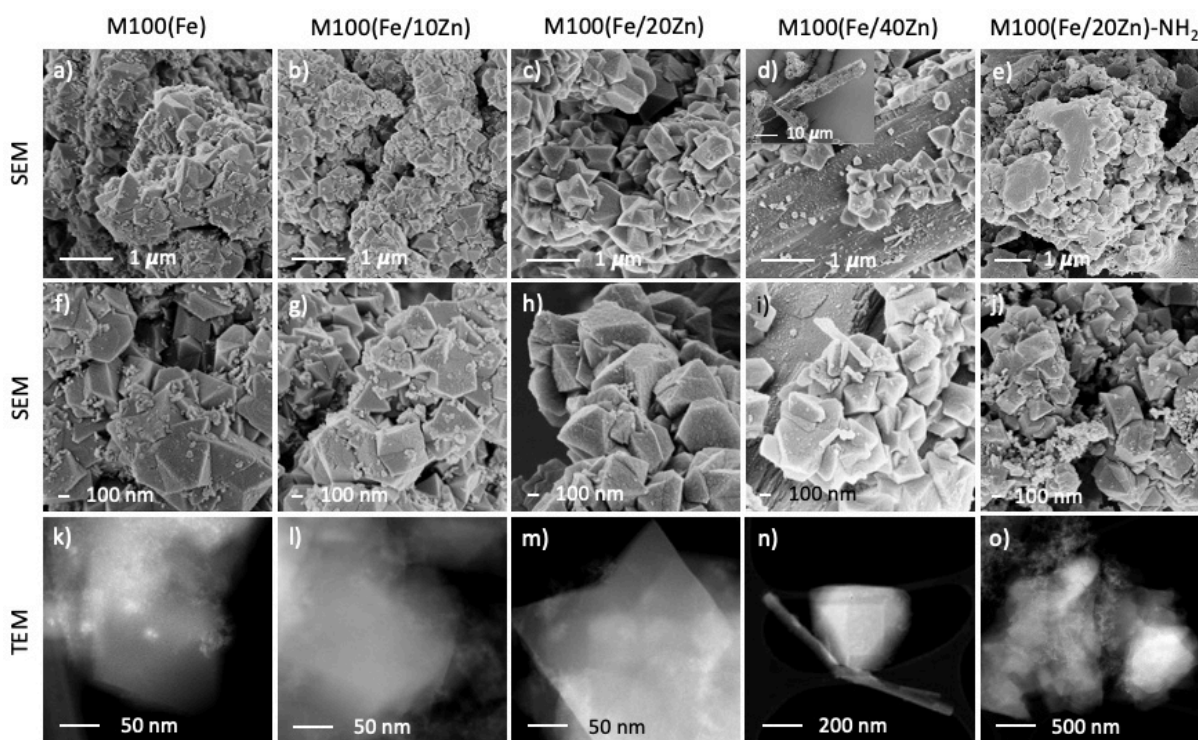
Próbka	wielkość krystalitów		skład chemiczny próbek [z ICP-AES]			
	D ₍₂₂₀₎	Fe	Fe	Zn	Zn	Zn/M
	[nm]	[% wag.]	[mmol/g _{próbki}]	[% wag.]	[mmol/g _{próbki}]	[%]
M100(Fe)_H	49,8	b.d.	b.d.	-	-	-
M100(Fe/Zn)_A	49,9	17,0	3,0	<0,024	0,004	0,1
M100(Fe/Zn)_B	49,9	16,3	2,9	0,032	0,005	0,2
M100(Fe)	48,1	b.d.	b.d.	-	-	-
M100(Fe/10Zn)	47,2	15,3	2,7	0,960	0,147	5,1
M100(Fe/20Zn)	46,4	14,7	2,6	1,810	0,277	9,5
M100(Fe/40Zn)	48,9	15,7	2,9	5,570	0,852	23,2
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	50,0	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

Skład ilościowy bimetalicznych szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

Zanim przystąpiono do dalszego charakteryzowania właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, określono zawartość żelaza i cynku w otrzymanych próbkach za pomocą ICP-AES (Tab. 26). Stwierdzono, że w przypadku wykorzystania syntezy hydrotermalnej, niezależnie od zastosowanego stosunku prekursorów metali, uzyskane stężenie cynku w próbkach jest niewielkie – wynosi 0,004 i 0,005 mmol/g_{próbki} (<0,024 - 0,032% wag.), odpowiednio dla M100(Fe/Zn)_A oraz M100(Fe/Zn)_B. Z kolei w materiałach bimetalicznych otrzymanych w konwencjonalnej syntezie z mieszanym stężeniem Zn jest znacznie większe (w M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn) i M100(Fe/40Zn) wynosi kolejno 0,147; 0,277 oraz 0,852 mmol/g_{próbki}, co odpowiada odpowiednio 0,960; 1,110 i 5,570% wag.). Ponadto wykazano, że zawartość cynku w stosunku do wszystkich metali obecnych w próbkach jest około dwa razy mniejsza niż zakładano i wynosi 5,1; 9,5 oraz 23,2% (odpowiednio dla M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/40Zn)), co jest spójne z obserwacjami Steenhauta i współpracowników [198]. Oceniając wpływ zastosowanej metody otrzymywania na zawartość cynku w MIL-100(Fe/Zn), stwierdzono, że ścieżką syntezy pozwalającą uzyskać materiały bimetaliczne o znaczącej zawartości Zn jest reakcja prekursorów metali z Na₃BTC w łagodnych warunkach. Ze względu na niewielkie stężenie cynku w materiałach M100(Fe)_H, M100(Fe/Zn)_A otrzymanych w syntezie hydrotermalnej, badanie wpływu Zn na ich aktywność katalityczną w reakcji syntezy OCs jest bezzasadne. W związku z tym próbki te nie były poddane dalszej charakterystyce fizykochemicznej.

Morfologia szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

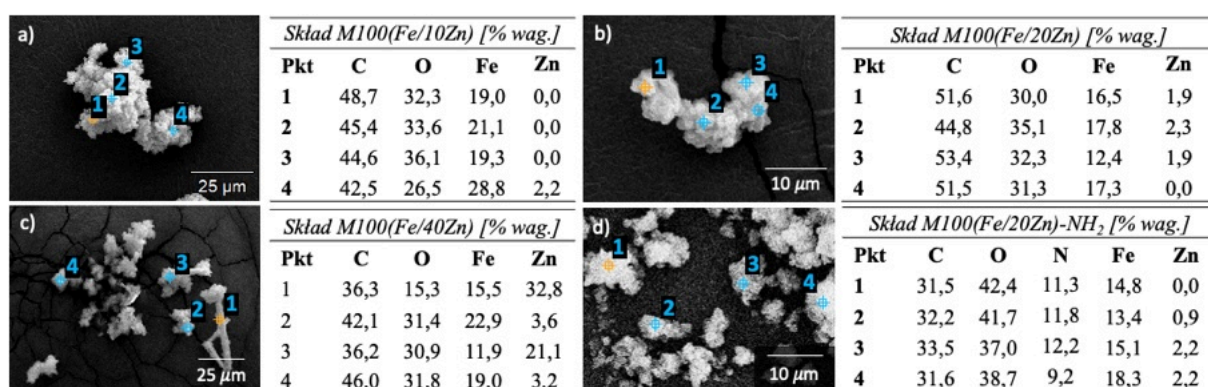
Morfologię MIL-100(Fe) i jego analogów modyfikowanych cynkiem zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Na Rys. 74 a,f,k widać ziarna o średnicy od 150 do 700 nm. Obecność oktaedrycznych cząstek jest typowe dla MIL-100. Morfologie próbek M100(Fe/10Zn) (Rys. 74 b,g,l) i M100(Fe/20Zn) (Rys. 74 c,h,m) są podobne do M100(Fe), lecz w przypadku M100(Fe/40Zn), obserwuje się obecność prętów o długości dochodzącej nawet do 60 μm i średnicy 8 μm (Rys. 74 d,i,n). Na dyfraktogramie rentgenowskim M100(Fe/40Zn) nie obserwuje się refleksów innych niż od MIL-100, zatem można założyć, że zawartość tej fazy w próbce jest niewielka (<5% wag.). Na podstawie obrazów mikroskopowych SEM M100(Fe/20Zn)-NH₂ (Rys. 74 e,j,o) można wnioskować, że funkcjonalizacja M100(Fe/20Zn) 2-aminopirydyną w podwyższonej temperaturze prowadzi do częściowej aglomeracji krystalitów MOF.



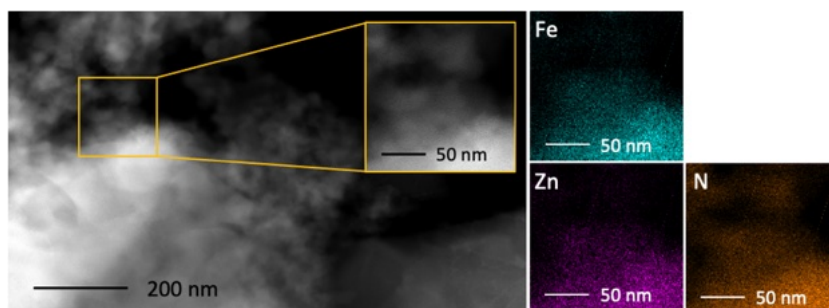
Rys. 74. Obrazy mikroskopowe SEM (a–j) i TEM (k–o) szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100: M100(Fe) (a,f,k), M100(Fe/10Zn) (b,g,l), M100(Fe/20Zn) (c,h,m), M100(Fe/40Zn) (d,i,n) i M100(Fe/20Zn)-NH₂ (e,j,o).

W celu oceny jednorodności otrzymanych próbek pod kątem ich składu pierwiastkowego wykonano analizę EDS w wybranych punktach (Rys. 75). Obecność Zn na powierzchni M100(Fe/10Zn) stwierdzono tylko w jednym punkcie z czterech poddanych

analizie. Zawartość Zn jest w nim wyższa niż wynika to z analizy ICP-AES. Dyspersja Zn w próbce M100(Fe/20Zn) jest lepsza niż w M100(Fe/10Zn). Z kolei w próbce M100(Fe/40Zn) obserwuje się obszary o znacznym nagromadzeniu fazy Zn oraz takie, gdzie tego metalu jest niewiele. Może to być związane z występowaniem dwóch faz krystalicznych (potwierdzone za pomocą obrazowania SEM i TEM - Rys. 74 d,i,n). Analiza EDS próbki M100(Fe/20Zn)-NH₂ wskazuje na porównywalną z M100(Fe/20Zn) dyspersję fazy Zn. Równomierne rozmieszczenie faz w próbce dodatkowo potwierdzono za pomocą TEM z mapowaniem Fe, Zn oraz N (Rys. 76). Można zatem stwierdzić, że faza Zn i Fe znajdują się bezpośrednim sąsiedztwie, co może mieć pozytywny wpływ na aktywność katalityczną M100(Fe/20Zn)-NH₂.



Rys. 75. Skład szkieletów metalo-organicznych M100(Fe/10Zn) (a), M100(Fe/20Zn) (b), M100(Fe/40Zn) (c) i M100(Fe/20Zn)-NH₂ (d) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.

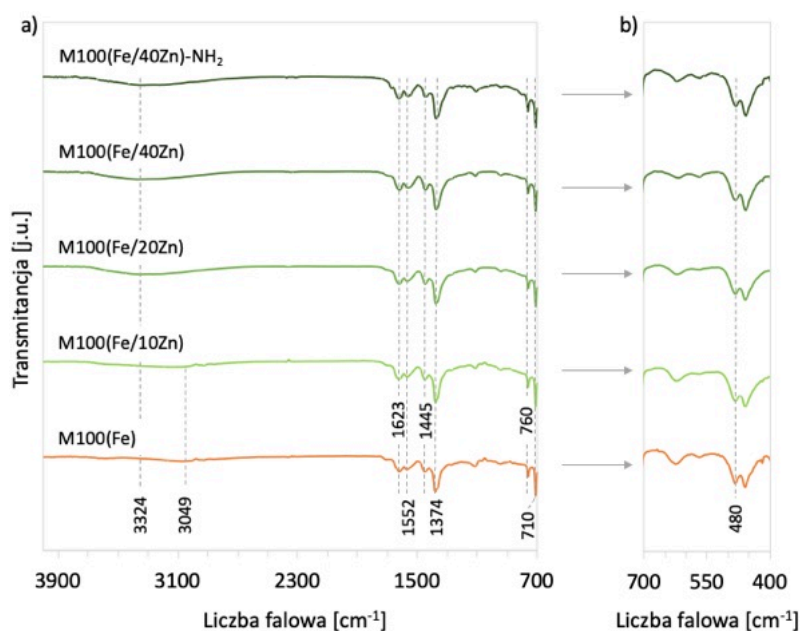


Rys. 76. Obraz mikroskopowy TEM próbki M100(Fe/20Zn)-NH₂ z mapami EDS pierwiastków Fe, Zn i N.

Chemia powierzchni szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

Na widmach FTIR materiałów na bazie MIL-100(Fe) (Rys. 77) widoczne są pasma o częstotliwościach drgań typowych dla wiązań chemicznych w MIL-100 [365,368]. Szerokie pasma przy liczbach falowych ok. 3324 oraz 3049 cm⁻¹ pochodzą od drgań rozciągających grup -OH w cząsteczkach wody zaadsorbowanych w węzłach metalicznych MOF. Pasma przy 1623 i 1552 cm⁻¹ oraz 1445 i 1374 cm⁻¹ odpowiadają asymetrycznym i symetrycznym drganiom

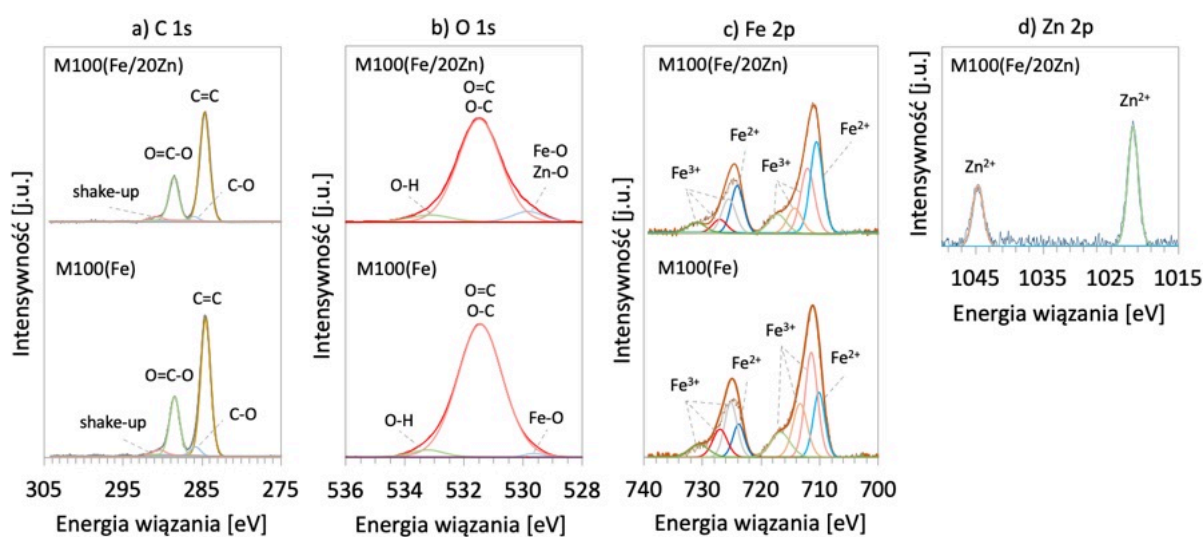
rozciągającym wiązań C-O [369]. Pasma przy 1552 cm^{-1} można także przypisać drganiom rozciągającym wiązań C=C, natomiast te przy 760 i 710 cm^{-1} są charakterystyczne dla wiązań C-H w linkerach BTC^{3-} . Pasma przy 480 cm^{-1} odpowiada zaś drganiom rozciągającym wiązań Fe-O [368]. Na widmach FTIR materiałów modyfikowanych, tj. M100(Fe/10Zn) , M100(Fe/20Zn) , M100(Fe/40Zn) oraz $\text{M100(Fe/20Zn)-NH}_2$, nie obserwuje się pasm świadczących o obecności cynku czy 2-aminopirydyny, co może wynikać ze stosunkowo małego stężenia tych komponentów w tych próbkach.



Rys. 77. Widma FTIR MIL-100(Fe) i jego analogów zebrane w zakresie $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (w FEUP) (a) oraz $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (w PWIR) (b).

Właściwości elektronowe powierzchni próbek M100(Fe) oraz M100(Fe/20Zn) zostały zbadane za pomocą spektroskopii fotoelektronów (XPS). Widma C 1s, O 1s, Fe 2p i Zn 2p o wysokiej rozdzielczości przedstawiono na Rys. 78, natomiast wyniki analiz ilościowych zaprezentowano w Tab. 27. Na widmach C 1s (Rys. 78 a) obserwuje się trzy piki przy energiach wiązania ok. $284,6$; $286,0$ i $288,5\text{ eV}$ odpowiadające kolejno wiązaniom C=C, C-O oraz O=C-O występującym w cząsteczkach linkera BTC^{3-} [370]. Na obu widmach nie obserwuje się pasma przy ok. $289,4\text{ eV}$, zatem w badanych próbkach nie ma wolnych grup karboksylowych. Widoczny jest natomiast pik typowy dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ występujący przy ok. $290,4\text{ eV}$, który potwierdza aromatyczny charakter próbek [347]. Na widmach O 1s (Rys. 78 b) widoczne są pasma przy energiach wiązań ok. $531,5$ i $533,2\text{ eV}$, które są charakterystyczne odpowiednio dla grup O=C/O-C oraz -OH. Pik przy $531,5\text{ eV}$ wskazuje zaś na obecność połączeń tlenu z metalami, tj. żelazem w M100(Fe) lub żelazem i cynkiem

w M100(Fe/20Zn) [371]. Porównując wielkości powierzchni pod pikami zdekonwolucjonowanego widma O 1s dla M100(Fe) i M100(Fe/20Zn) można zauważyć większe stężenie wiązań C-O-H w próbce modyfikowanej cynkiem. Sugeruje to, że w wyniku wprowadzenia niewielkich ilości cynku do MIL-100 (jak wskazują wyniki ICP-AES) stopień koordynacji cząsteczek linkera do węzłów metalicznych maleje. Piki zaobserwowane na widmach Fe 2p (Rys. 78 c) potwierdzają obecność zarówno jonów Fe^{3+} (pasma przy energiach wiązań 711,5; 713,4; 716,7; 725,2; 727,0 oraz 730,5 eV), jak i Fe^{2+} (pasma przy energiach wiązań 710,2 oraz 723,8 eV), a tym samym właściwości redox obu próbek [372]. Stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w M100(Fe/20Zn) jest wyższy niż w M100(Fe), zatem wprowadzenie cynku do struktury MIL-100 korzystnie wpływa na stężenie Fe^{2+} . Pasma widoczne na widmie Zn 2p (Rys. 78 d) potwierdzają obecność jonów Zn^{2+} w M100(Fe/20Zn) [373]. Ich powierzchniowe stężenie oceniono na ok. 4,4% wag. Jest to wartość większa niż wynika z analizy ICP-AES, co sugeruje, iż jony cynku nie są rozmieszczone w próbkach równomiernie, np. z powodu utrudnionego wbudowywania się w strukturę MIL-100 i być może są ulokowane w powierzchniowych warstwach materiału.



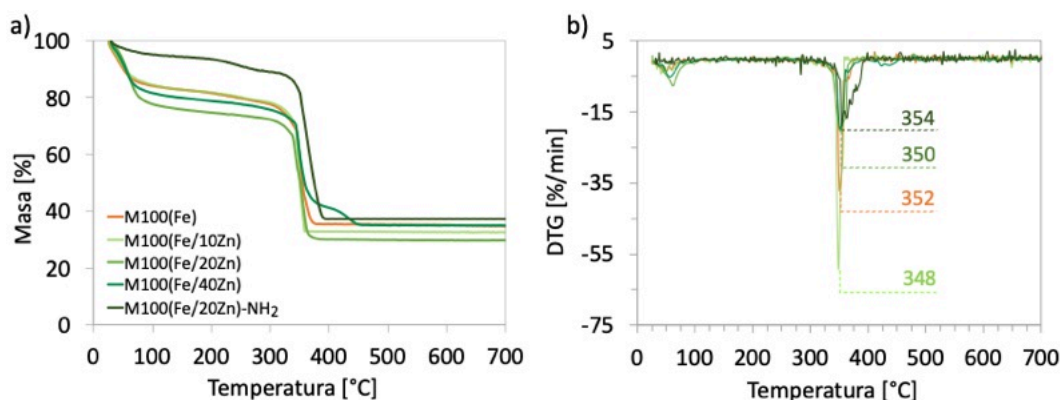
Rys. 78. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b), Fe 2p (c) i Zn 2p (d) dla M100(Fe) oraz M100(Fe/20Zn).

Tab. 27. Udział wiązań, stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oraz zawartość jonów Zn^{2+} w próbkach M100(Fe) i M100(Fe/20Zn), obliczone z powierzchni pod pikami widm XPS C 1s, O 1s, Fe 2p i Zn 2p.

Próbka	z C 1s			z O 1s			z Fe 2p	z Zn 2p	
	Udział wiązań [%]						$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Udział Zn^{2+}	
	C=C	C-O	O-C=O	Fe-O Zn-O	O=C O-C	C-O-H		[% at.]	[% wag.]
M100(Fe)	59,9	11,7	25,3	8,9	80,0	10,3	0,4	-	-
M100(Fe/20Zn)	61,6	10,0	25,6	11,3	72,9	15,1	0,6	1,1	4,4

Stabilność termiczna szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

MIL-100(Fe) i jego odpowiedniki modyfikowane cynkiem lub cynkiem oraz 2-aminopirydyną poddano analizie termogravimetrycznej (TGA) w celu określenia ich stabilności termicznej i wagowego składu fazowego. Na podstawie krzywych TG i DTG (Rys. 79 a,b) można stwierdzić, że wszystkie otrzymane materiały ulegają rozkładowi termicznemu w trzech etapach. Pierwszy spadek masy do temperatury ok. 100°C był spowodowany usunięciem z porów próbek cząsteczek niskowrzących rozpuszczalników. Drugi, powolny spadek masy w temperaturach ok. 100-300°C wynika z usuwania cząsteczek rozpuszczalników oddziaływujących z materiałem przez wiązania o charakterze fizycznym bądź chemicznym, m.in. toluenu w przypadku M100(Fe/20Zn)-NH₂. Szybka utrata masy próbek w temperaturach powyżej 300°C jest natomiast związana utlenianiem ligandów organicznych czego konsekwencją jest zniszczenie szkieletu MIL-100. Należy zwrócić uwagę, że rozkład składników organicznych M100(Fe/40Zn) następuje w dwóch etapach i kończy się w temperaturze 452°C, co potwierdza, że badana próbka nie jest jednorodna. Na podstawie wykresów DTG przedstawionych na Rys. 79 b można stwierdzić, że zarówno MIL-100(Fe), jak i jego modyfikowane analogi są stabilne do temperatury około 350°C, a wprowadzenie cynku i 2-aminopirydyny nie wpływa na stabilność termiczną badanych szkieletów metalo-organicznych.



Rys. 79. Zbiorcze wykresy przedstawiające krzywe TG (a) i DTG (b) dla M100(Fe), M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn), M100(Fe/40Zn) i M100(Fe/20Zn)-NH₂.

W Tab. 28 przedstawiono zestawienie składu jakościowego otrzymanych materiałów obliczonego na podstawie rezultatów analizy termogravimetrycznej. Na podstawie krzywych DTG (Rys. 79 b) można stwierdzić, że masa szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100 zmniejsza się przy ich ogrzewaniu do ok. 350°C, co jak już zaznaczono, jest związane

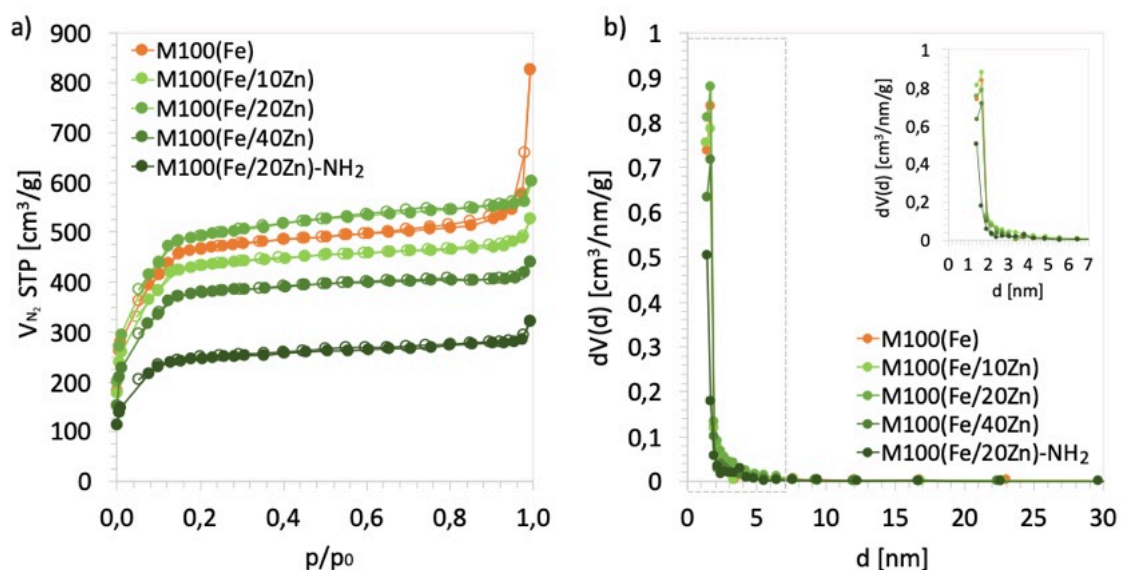
z utlenianiem ligandów organicznych. Z wykresów TG i DTG obliczono, że stężenie BTC³⁻ w próbkach M100(Fe/xZn) waha się od 40,5 do 42,2% wag. Większy udział składników organicznych obserwuje się dla M100(Fe/20Zn)-NH₂ (49,3%), co prawdopodobnie wynika z obecności 2-aminopirydyny w materiale. Udział tlenków Fe₂O₃ i ZnO pozostałych po spalaniu badanych próbek wynosi od 29,7 do 32,2% wag.

Tab. 28. Skład ilościowy szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100 określony za pomocą TGA.

Próbka	linker BTC ³⁻ (* i 2-aminopirydyna)	tlenki metali (Fe ₂ O ₃ , ZnO)
	[% wag.]	[% wag.]
M100(Fe)	41,1	35,2
M100(Fe/10Zn)	42,2	32,6
M100(Fe/20Zn)	40,9	29,7
M100(Fe/40Zn)	40,5	35,1
M100(Fe/20Zn)-NH ₂ *	49,3	37,2

Właściwości teksturalne szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

Właściwości teksturalne M100(Fe), M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn), M100(Fe/40Zn) oraz M100(Fe/20Zn)-NH₂ określono za pomocą adsorpcji/desorpcji N₂ w 77 K. Dla MIL-100 i jego analogów modyfikowanych cynkiem zarejestrowano izotermy typu mieszanego (Rys. 80 a), będące połączeniem izoterm typu I i II – przy $p/p_0 = 0,12$ dochodzi do wtórnej adsorpcji N₂, typowej dla szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100 [193]. Wspomniany kształt izoterm potwierdza dualny, mikro-mezoporowaty charakter materiałów. W przypadku M100(Fe/20Zn)-NH₂ zarejestrowano izotermę typu I charakterystyczną dla materiałów mikroporowatych. Rozkład wielkości porów (Rys. 80 b) wskazuje na obecność mikro- i mezoporów we wszystkich badanych próbkach. Powierzchnia właściwa BET (S_{BET}) MIL-100(Fe) wynosi 1697 m²/g (Tab. 29) i mieści się w zakresie wartości opisywanych przez innych badaczy (1090-2558 m²/g [175,197,374–376]). Wielkość powierzchni właściwej odnotowana dla M100(Fe/10Zn) jest nieznacznie mniejsza od wartości S_{BET} dla M100(Fe), co prawdopodobnie jest związane z niewielkim stężeniem fazy Zn w próbce (~1% wag.). W przypadku M100(Fe/20Zn) zawierającego ok. 4,4% wag. Zn obserwuje się zaś wzrost powierzchni właściwej w stosunku do monometalicznego MIL-100(Fe) (o ok. 150 m²/g).



Rys. 80. Izotermy adsorpcji–desorpcji N_2 w standardowej temperaturze i ciśnieniu (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla materiałów na bazie MIL-100; na rys. a: wypełnione symbole – adsorpcja, niewypełnione – desorpcja.

Tab. 29. Właściwości teksturalne szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100. S_{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V_{total} – całkowita objętość porów, V_{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.

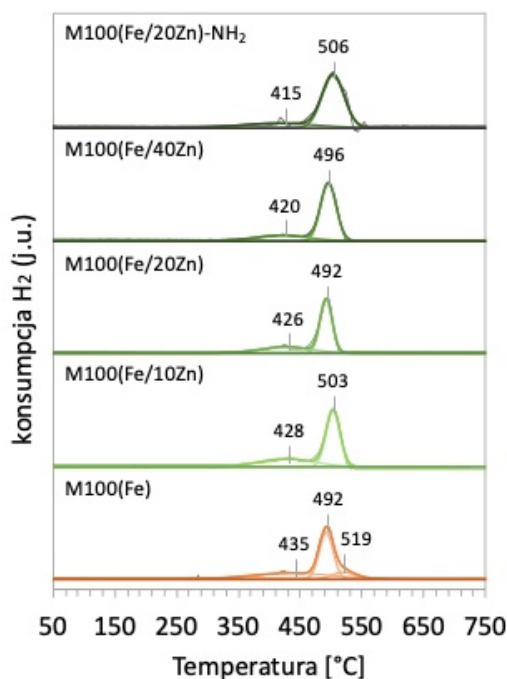
Próbka	S_{BET} [m^2/g]	V_{total} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	d [nm]
M100(Fe)	1697	1,27	0,52	3,0
M100(Fe/10Zn)	1620	0,81	0,54	2,0
M100(Fe/20Zn)	1850	0,93	0,61	2,0
M100(Fe/40Zn)	1430	0,68	0,48	1,9
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	935	0,49	0,31	2,1

Podobne zjawisko opisują także Steenhaut i współpracownicy [198] – powierzchnia właściwa otrzymanego przez nich MIL-100(Fe/Zn) (charakteryzującego się podobnym stężeniem Zn) jest większy od MIL-100(Fe) o ok. $180 m^2/g$. Badacze tłumaczą to łatwiejszym niż w przypadku MIL-100 usuwaniem labilnych ligandów – dzięki obecności jednego dwuwartościowego jonu metalu w węzle MOF nie ma konieczności balansowania ładunku trudnymi do usunięcia jonami OH^- , jak ma to miejsce w przypadku struktur monometalicznych. Usunięcie wszystkich labilnych ligandów umożliwia otrzymanie MOF o większym stężeniu wolnych miejsc koordynacyjnych, a tym samym zwiększa pojemność sorpcyjną materiału [198,377]. Z drugiej strony powierzchnia BET próbki M100(Fe/40Zn) jest niemal o $200 m^2/g$ mniejsza od niemodyfikowanego materiału. Jak stwierdzono na podstawie obrazów mikroskopowych SEM (Rys. 74) oraz rezultatów TGA (Rys. 79) dla M100(Fe/40Zn), w omawianej próbce, obok MIL-100(Fe/Zn), występuje druga faza krystaliczna, która prawdopodobnie charakteryzuje się mniejszą powierzchnią właściwą niż sam MOF. Istotny spadek wielkości powierzchni

właściwej materiału oraz całkowitej objętości porów, w tym mikroporów, odnotowano także po zmodyfikowaniu M100(Fe/20Zn) 2-aminopirydyną, co prawdopodobnie wynika z częściowego zajęcia porów MOF przez wprowadzany związek. Średnia średnica porów wszystkich otrzymanych materiałów waha się w granicach 1,9-3,0 nm, co umożliwia dyfuzję reagentów przez pory katalizatorów.

Redukowalność szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

Krzywe H_2 -TPR dla MIL-100(Fe) i jego modyfikowanych analogów przedstawiono na Rys. 81. Pozycje pików, ilość skonsumowanego H_2 oraz ilość jonów Fe^{3+} zredukowanych w temperaturze 415-435°C przedstawiono natomiast w Tab. 30. Na krzywej H_2 -TPR zarejestrowanej dla próbki M100(Fe) widoczne są trzy piki: ten przy 435°C można przypisać redukcji jonów Fe^{3+} obecnych w szkielecie MIL-100 do Fe^{2+} , natomiast piki przy 492 i 519°C świadczą o redukcji jonów Fe^{2+} do Fe^0 oraz całkowitej degradacji struktury MOF [204,360]. Podobny przebieg redukcji obserwuje się dla M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn), M100(Fe/40Zn) i M100(Fe/20Zn)- NH_2 , jednakże we wszystkich przypadkach nie zarejestrowano trzeciego z wymienionych pików.



Rys. 81. Krzywe H_2 -TPR dla MIL-100(Fe) i jego modyfikowanych analogów.

Całkowita konsumpcja H_2 dla M100(Fe), M100(Fe/10Zn) oraz M100(Fe/40Zn) jest zbliżona i wynosi od 131 do 139 $\mu\text{mol/g}$. Mniejsze zużycie wodoru (103 $\mu\text{mol/g}$) odnotowano

dla M100(Fe/20Zn), co może wynikać z rozwiniętej powierzchni właściwej próbki i obecności otwartych miejsc koordynacyjnych. Największą konsumpcję H₂ zarejestrowano natomiast dla M100(Fe/20Zn)-NH₂, prawdopodobnie ze względu na mniejszą powierzchnię właściwą S_{BET} i utrudniony dostęp do węzłów metalicznych spowodowany przez aglomerację krystalitów MOF. Na podstawie krzywych H₂-TPR obliczono, że ilość jonów Fe³⁺, które ulegają redukcji w pierwszym etapie procesu to 26,7; 23,9; 16,7; 17,0 i 19,1 μmol/g, odpowiednio dla M100(Fe), M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn), M100(Fe/40Zn) oraz M100(Fe/20Zn)-NH₂. Biorąc pod uwagę rezultaty analiz ICP-AES (Tab. 26) i XPS (Tab. 27) dla próbki M100(Fe/20Zn) można stwierdzić, że w temperaturze 426°C redukcji ulegają tylko najbardziej wyeksponowane jony Fe³⁺.

Tab. 30. Konsumpcja H₂ podczas testów H₂-TPR próbek MIL-100(Fe) i jego modyfikowanych analogów.

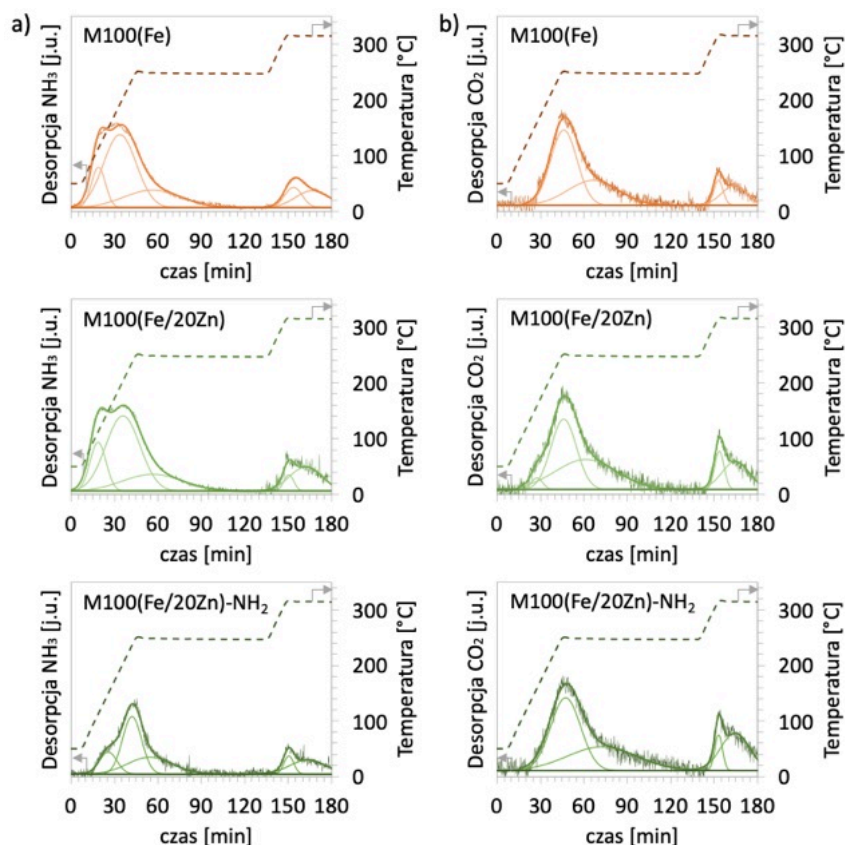
Próbka	Pik 1		Pik 2		Pik 3	
	T [°C]	H ₂ [μmol/g]	T [°C]	H ₂ [μmol/g]	T [°C]	H ₂ [μmol/g]
M100(Fe)	435	53	492	69	519	17
M100(Fe/10Zn)	428	48	503	84	-	-
M100(Fe/20Zn)	426	33	492	69	-	-
M100(Fe/40Zn)	420	34	496	97	-	-
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	415	38	503	124	-	-
	Calkowita konsumpcja H ₂ [μmol/g]		n(Fe ³⁺ → Fe ²⁺) [μmol/g]		Calkowita konsumpcja H ₂ na Fe i Zn	
M100(Fe)	139		26,7		b.d.	
M100(Fe/10Zn)	132		23,9		0,046	
M100(Fe/20Zn)	103		16,7		0,035	
M100(Fe/40Zn)	131		17,0		0,036	
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	163		19,1		b.d.	

Określanie kwasowości i zasadowości szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100

Jak zaznaczono we wcześniejszych rozdziałach, współistnienie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) centrów aktywnych w materiałach ma kluczowe znaczenie dla ich aktywności w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów. W związku z tym jedną istotnych metod charakterystyki katalizatorów jest ocena ich właściwości kwasowo-zasadowych z wykorzystaniem temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku (NH₃-TPD) i dwutlenku węgla (CO₂-TPD). Krzywe NH₃-TPD dla MIL-100(Fe), MIL-100(Fe/20Zn) oraz MIL-100(Fe/20Zn)-NH₂ przedstawiono na Rys. 82 a, natomiast stężenie kwasowych

miejsc aktywnych w kompozytach przedstawiono w Tab. 31. Uzyskane wyniki zinterpretowano w oparciu o pracę Kim i współpracowników [170], którzy zaproponowali podział kwasowych miejsc aktywnych na (i) słabe i średniej mocy (desorpcja NH_3 z tych centrów zachodzi w temperaturach z przedziału $50\text{-}320^\circ\text{C}$) oraz (ii) mocne (desorpcja NH_3 z tych miejsc zachodzi w temperaturach z przedziału $320\text{-}400^\circ\text{C}$). Jednakże ze względu na temperaturę, w której zachodzi rozkład termiczny MIL-100(Fe) i jego analogów, analizy NH_3 -TPD prowadzono w dwóch etapach, tj. (i) przy liniowym naroście temperatury od 50 do 250°C a następnie utrzymywaniu tej temperatury przez 90 min, oraz (ii) przy liniowym wzroście temperatury do 315°C i dalszym wygrzewaniu katalizatora w tej temperaturze przez 30 min. Przyjęto następującą klasyfikację mocy kwasowych miejsc aktywnych w zależności od temperatury desorpcji amoniaku: AS słabe (AS_w) – desorpcja NH_3 w $50\text{-}125^\circ\text{C}$, AS średniej mocy (AS_m) – desorpcja NH_3 w $125\text{-}250^\circ\text{C}$, AS mocne (AS_s) – desorpcja NH_3 w $250\text{-}315^\circ\text{C}$. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stężenie AS średniej mocy w badanych materiałach jest większe niż stężenie AS słabych i mocnych. Ponadto stężenie kwasowych miejsc aktywnych w M100(Fe) i M100(Fe/20Zn), w tym w przeliczeniu na m^2 próbki, jest zbliżone. Znacznie niższym stężeniem AS charakteryzuje się M100(Fe/20Zn)- NH_2 , co może być związane modyfikacją 2-aminopirydyną, gdyż zgodnie z sugerowanym mechanizmem [174] wprowadzone cząsteczki koordynują w węzłach metalicznych, zmniejszając tym samym dostępność kwasowych miejsc aktywnych.

Klasyfikacja zasadowych miejsc aktywnych (BS) jest następująca: centra słabe to takie, z których desorpcja CO_2 zachodzi w zakresie $50\text{-}177^\circ\text{C}$, natomiast z centrów mocnych CO_2 desorbuje w temperaturach $177\text{-}400^\circ\text{C}$ [170]. Jednakże, ze względu na zastosowanie w tej pracy dwuetapowego ogrzewania próbek bardziej adekwatnym wydaje się być podział na zasadowe centra aktywne średniej mocy (BS_m) i mocne (BS_s), dla których rejestruje się desorpcję CO_2 odpowiednio w temperaturach z zakresu $125\text{-}250^\circ\text{C}$ oraz $250\text{-}315^\circ\text{C}$. Stężenie zasadowych miejsc aktywnych (Rys. 82 a, Tab. 31) w badanych próbkach jest podobne – przeważają BS_m . Stężenie BS w przeliczeniu na m^2 jest największe dla M100(Fe/20Zn)- NH_2 . Ponadto można zauważyć, że stężenie kwasowych centrów aktywnych w próbkach jest znacznie wyższe niż zasadowych – w próbkach M100(Fe) i M100(Fe/20Zn) stężenie AS jest ponad czterdziestokrotnie większe niż stężenie BS, natomiast w M100(Fe/20Zn)- NH_2 przewaga AS w stosunku do BS jest ponad dziesięciokrotna.



Rys. 82. Krzywe NH₃-TPD (a) i CO₂-TPD (b) dla M100(Fe), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/20Zn)-NH₂.

Tab. 31. Stężenie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) miejsc aktywnych obliczone na podstawie NH₃-TPD i CO₂-TPD dla M100(Fe), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/20Zn)-NH₂.

Próbka	Stężenie miejsc aktywnych				
	z NH ₃ -TPD				
	AS _w [mmol/g]	AS _m [mmol/g]	AS _s [mmol/g]	AS [mmol/g]	AS [mmol/g]
M100(Fe)	0,12	0,69	0,19	1,00	0,59
M100(Fe/20Zn)	0,16	0,73	0,20	1,09	0,59
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	0,03	0,16	0,06	0,25	0,26
Próbka	z CO ₂ -TPD				
	BS _m [mmol/g]	BS _s [mmol/g]	BS [mmol/g]	BS [μmol/m ²]	
M100(Fe)	0,019	0,004	0,024	0,014	
M100(Fe/20Zn)	0,017	0,005	0,023	0,012	
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	0,017	0,006	0,024	0,025	

3.3. Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku propylenu i tlenku styrenu.

Szkielety metalo-organiczne o topologii MIL-100 zostały zbadane pod kątem ich aktywności w reakcjach cykloaddycji CO₂ do tlenku propylenu i tlenku styrenu w obecności kokatalizatora TBAB. Wydajność reakcji, a także wydajność węgla propylenu i styrenu na ilość żelazowych i cynkowych centrów aktywnych w czasie (TOF), obliczone z wykorzystaniem równań 8 i 9, przedstawiono w Tab. 32. W pierwszej kolejności zbadano aktywność M100(Fe) (oraz jego analogów modyfikowanych cynkiem) w syntezie PC. Po wprowadzeniu do roztworu reakcyjnego stałych katalizatorów zaobserwowano wzrost wydajności reakcji, jednakże w przypadku zastosowania żelazowego MIL-100 jedynie o 5 p.p. (z 26 do 31%). Wykorzystanie bimetalicznych MOF pozwoliło na znaczne zwiększenie wydajności syntezy PC – o 27, 66 i 52 p.p., odpowiednio dla M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/40Zn). Na tej podstawie można wnioskować, że już niewielkie stężenie cynku, jak w próbce M100(Fe/10Zn), tj. 0,96% wag., powoduje istotny wzrost aktywności katalizacyjnej materiału. Prawdopodobnie przyczyną zwiększonej wydajności PC w reakcjach katalizowanych przez bimetaliczne MIL-100 jest obecność jonów Zn²⁺, a co za tym idzie wzrost kwasowości MOF, a także synergiczne działanie Zn²⁺ i Fe³⁺ (np. w przypadku wykorzystania Zn/Mg-MOF-74 zaobserwowano o 89 p.p. większą wydajność PC niż przy zastosowaniu Mg-MOF-74 oraz o ok. 23 p.p. niż używając tylko Zn-MOF-74) [227]. Ponadto dzięki wprowadzeniu metali dwuwartościowych do węzłów metalicznych w MIL-100 nie ma konieczności kompensowania ładunku w sieci jonami OH⁻ – zamiast anionów wodorotlenkowych do Zn²⁺ koordynują łatwe do usunięcia cząsteczki wody [198]. W konsekwencji modyfikowane szkielety metalo-organiczne po dehydratacji charakteryzują się większym stężeniem wolnych miejsc koordynacyjnych, niż monometaliczny MIL-100(Fe). Kluczowy wpływ obecności cynku na aktywność materiału w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO potwierdzają rezultaty otrzymane z wykorzystaniem MIL100(Fe/20Zn), który charakteryzuje się dwukrotnie większą zawartością cynku (1,81% wag.) niż M100(Fe/10Zn). Wzrost wydajności PC do 92% można tłumaczyć nie tylko wzrostem kwasowości MOF i synergicznym działaniem centrów metalicznych, ale także większą dostępnością wolnych miejsc koordynacyjnych, na co wskazuje wzrost wartości S_{BET} w porównaniu do M100(Fe) i M100(Fe/10Zn). Z drugiej strony należy pamiętać, że korzystny wpływ zwiększania zawartości Zn²⁺ w próbce obserwuje się, gdy jony te występują w strukturze MOF. W przypadku M100(Fe/40Zn) zawierającego dwie fazy krystaliczne (MIL-100

i niezidentyfikowaną, różniące się składem ilościowym), zaobserwowano mniejszą wydajność reakcji niż dla M100(Fe/20Zn), co prawdopodobnie wynika z mniejszej dostępności otwartych centrów aktywnych, zarówno Fe^{3+} , jak i Zn^{2+} (ze względu na obecność drugiej fazy krystalicznej i mniejszą powierzchnię właściwą S_{BET} próbki).

Tab. 32. Wydajność węgla cyklicznego (OCs = PC lub SC) oraz TOF reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów prowadzonej w obecności MIL-100(Fe) lub jego analogów i TBAB ($T = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 3$ bary, TBAB/epoksyd = 5%).

Katalizator	Nr cyklu kat.	epoksyd	t [h]	wydajność OCs [%]	TOF [1/h]
TBAB (ślepa próba)	1	PO	5	26	-
M100(Fe)	1	PO	5	31	b.d.
M100(Fe/10Zn)	1	PO	5	53	13,13
M100(Fe/20Zn)	1	PO	5	92	22,87
M100(Fe/40Zn)	1	PO	5	78	15,40
TBAB (ślepa próba)	1	SO	24	35	-
M100(Fe)	1	SO	24	54	b.d.
M100(Fe/10Zn)	1	SO	24	76	3,84
M100(Fe/20Zn)	1	SO	24	80	4,01
M100(Fe/40Zn)	1	SO	24	58	2,29
M100(Fe/20Zn)	2	SO	24	77	3,94
M100(Fe/20Zn)	3	SO	24	46	2,35

Podobne obserwacje poczyniono w przypadku reakcji cykloaddycji CO_2 do SO prowadzonej z wykorzystaniem tych samych katalizatorów w analogicznych warunkach (względem na mniejszą reaktywność SO niż PO [337], zwiększono czas reakcji z 5 do 24 h). Po wprowadzeniu M100(Fe) do roztworu reakcyjnego po 24 h reakcji uzyskano SC z wydajnością 54% (bez użycia stałego katalizatora a jedynie TBAB, wydajność SC sięga 35%). Wykorzystując M100(Fe/10Zn) osiągnięto wydajność SC równą 76%, natomiast M100(Fe/20Zn) – 80%. Można zatem stwierdzić, że wzrost stężenia jonów Zn^{2+} w materiale ma pozytywny wpływ na jego aktywność katalityczną w reakcji syntezy SC, jednakże nie jest on tak znaczący jak podczas otrzymywania PC. Prawdopodobnie wynika to z utrudnionej desorpcji reagentów z miejsc aktywnych katalizatora w warunkach reakcji (zagadnienie zostanie poruszone później). Ponadto, podobnie jak w przypadku syntezy PC, cykloaddycja CO_2 do SO na M100(Fe/40Zn) zaszła z mniejszą wydajnością niż na M100(Fe/20Zn).

Jak zaznaczono w ramach przeglądu literaturowego, w cykloaddycji CO_2 do epoksydów, obok układów katalitycznych składających się z MOF i nukleofilowego kokatalizatora, możliwe jest także zastosowanie dwufunkcyjnych katalizatorów

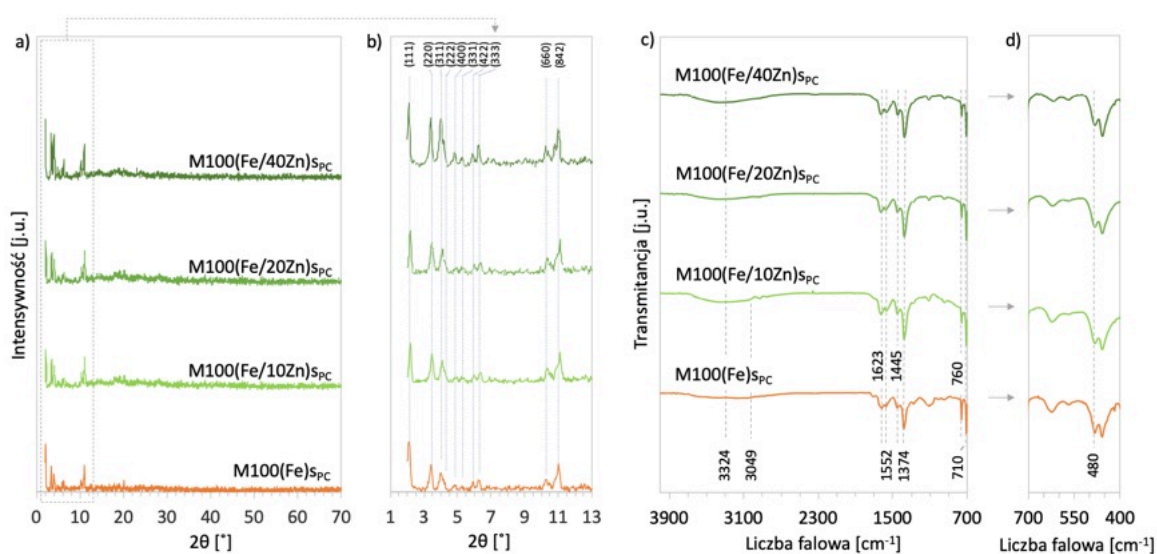
heterogenicznych opartych na szkieletach metalo-organicznych, które zawierają kwasowe oraz zasadowe centra aktywne [56]. Do grupy materiałów zawierających oba typy centrów aktywnych należą otrzymane w niniejszej pracy materiały M100(Fe) i M100(Fe/20Zn), co potwierdzono za pomocą NH₃-TPD oraz CO₂-TPD. Dodatkowo, aby zwiększyć stężenie zasadowych miejsc aktywnych materiał M100(Fe/20Zn) zmodyfikowano wykorzystując 2-aminopirydynę zawierającą ugrupowania -NH₂. Otrzymany katalizator (M100(Fe/20Zn)-NH₂) zbadano w reakcji syntezy SC prowadzonej w temperaturze 60°C, pod ciśnieniem CO₂ równym 3 bary przez 24 h i bez udziału TBAB, a otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 33. Stwierdzono, że M100(Fe/20Zn)-NH₂ nie jest aktywny w wymienionych wyżej warunkach (wydajność SC = 0%). Po podniesieniu temperatury i zwiększeniu ciśnienia (T = 120°C, p_{CO2} = 6 bar) wydajność SC na tym katalizatorze wyniosła zaledwie 1%. Z kolei na katalizatorze M100(Fe/20Zn) reakcja nie zaszła. Niewielka wydajność reakcji cykloaddycji CO₂ do SO prawdopodobnie wynikają z bardzo niskiego stężenia dostępnych zasadowych centrów aktywnych, które mogłyby zwiększać nukleofilowy charakter CO₂, a w konsekwencji umożliwić otwarcie pierścienia epoksydu [227]. Niestety nawet po modyfikacji 2-aminopirydyną, zawartość BS w M100(Fe/20Zn)-NH₂ pozostaje niska (wzrasta o 0,001 mmol/g w stosunku do stężenia BS w M100(Fe/20Zn)). Jednakże ze względu na śladową obecność pożądanego produktu otrzymanego w reakcji katalizowanej przez M100(Fe/20Zn)-NH₂, w stosunku do jego braku stosując M100(Fe/20Zn) można przypuszczać, że modyfikowanie szkieletów metalo-organicznych związkami zawierającymi centra nukleofilowe jest obiecującym kierunkiem rozwoju katalizatorów, które nie będą wymagały stosowania dodatkowych kokatalizatorów. Konieczne jest jednak umiejętne dobranie składników materiału, tak aby otrzymany produkt charakteryzował się m.in. wysokim stężeniem kwasowych i zasadowych miejsc aktywnych, rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz stabilnością w warunkach reakcji.

Tab. 33. Wydajność SC oraz TOF reakcji cykloaddycji CO₂ do SO prowadzonej w obecności M100(Fe/20Zn) lub M100(Fe/20Zn)-NH₂ (t = 24 h, reakcje prowadzono bez obecności kokatalizatora).

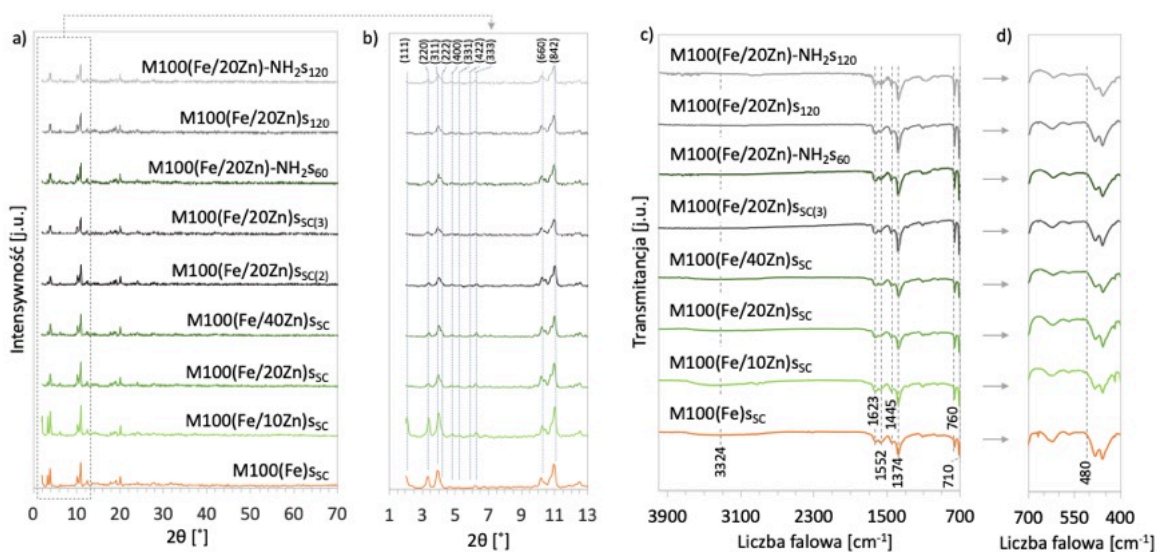
Katalizator	T [°C]	p _{CO2} [bar]	wydajność [%]	TOF [1/h]
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	60	3	0	0
M100(Fe/20Zn)	120	6	0	0
M100(Fe/20Zn)-NH ₂	120	6	1	0,08

Katalizatory po reakcjach syntezy PC i SC zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej. Analizy XRD wykazały, że wszystkie materiały zachowały strukturę

krystaliczną typową dla MIL-100 (Rys. 83 a,b; Rys. 84 a,b) zarówno po testach cykloaddycji CO₂ do PO, jak i do SO (jedynie w przypadku M100(Fe/20Zn), M100(Fe/40Zn) i M100(Fe/20Zn)-NH₂ po syntezie SC nie obserwuje się refleksu pochodzącego od płaszczyzn krystalograficznych (111)). Średnia wielkość krystalitów MOF po syntezie PC była nieco większa niż dla świeżych katalizatorów (Tab. 34), co może wskazywać na ich aglomerację w warunkach reakcji. W przypadku syntezy SC zaobserwowano natomiast spadek wielkości krystalitów sugerujący, że podczas reakcji mogło dojść do ich częściowego zniszczenia. Chemia powierzchni wszystkich badanych katalizatorów pozostała niezmienną (Rys. 83 c,d, Rys. 84 c,d).



Rys. 83. Dyfraktogramy rentgenowskie zebrane w zakresie $2\theta = 0-70^\circ$ (a) i $2\theta = 1-13^\circ$ (b) oraz widma FTIR zebrane w zakresie $400-700\text{ cm}^{-1}$ (c), $700-400\text{ cm}^{-1}$ (d) dla MOF o topologii MIL-100 po reakcji cykloaddycji CO₂ do PO.

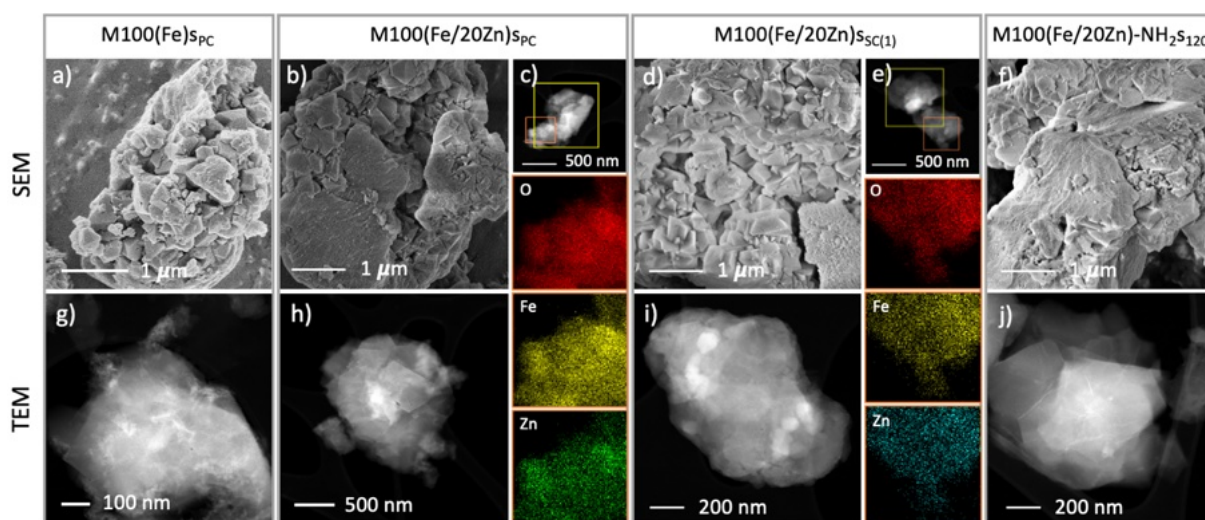


Rys. 84. Dyfraktogramy rentgenowskie zebrane w zakresie $2\theta = 0-70^\circ$ (a) i $2\theta = 1-13^\circ$ (b) oraz widma FTIR zebrane w zakresie $4000-700\text{ cm}^{-1}$ (c), $700-400\text{ cm}^{-1}$ (d) dla MOF o topologii MIL-100 po reakcji cykloaddycji CO₂ do SO.

Tab. 34. Średnia wielkość krystalitów MIL-100 w kierunku prostopadłym płaszczyzny (220) oraz właściwości teksturalne MIL-100(Fe) i jego analogów wykorzystanych w reakcji cykloaddycji CO₂ do PO lub SO prowadzonej w różnych warunkach temperatury, ciśnienia, czasu trwania reakcji, stosunku molowym TBAB/epoksyd, a także w kolejnych testach katalitycznych. We wszystkich testach użyto 50 mg katalizatora i nie zastosowano rozpuszczalnika.

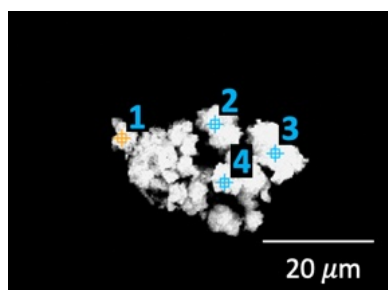
Próbka	epoksyd	TBAB/ epoksyd [%]	T [°C]	pCO ₂ [bar]	t [h]	D ₍₂₂₀₎ [nm]	S _{BET} [m ² /g]	V _{total} [cm ³ /g]	V _{micro} [cm ³ /g]	d [nm]
M100(Fe) _{SPC}	PO	5	60	3	5	50,2	12	0,06	0,00	20,5
M100(Fe/10Zn) _{SPC}	PO	5	60	3	5	54,2	1435	0,77	0,45	2,2
M100(Fe/20Zn) _{SPC}	PO	5	60	3	5	46,5	1373	0,71	0,43	2,1
M100(Fe/40Zn) _{SPC}	PO	5	60	3	5	55,2	1308	0,70	0,40	2,1
M100(Fe) _{SSC}	SO	5	60	3	24	52,4	17	0,08	0,00	20,2
M100(Fe/10Zn) _{SSC}	SO	5	60	3	24	48,5	16	0,08	0,00	21,3
M100(Fe/20Zn) _{SSC}	SO	5	60	3	24	42,9	8	0,07	0,00	36,8
M100(Fe/40Zn) _{SSC(1)}	SO	5	60	3	24	45,6	6	0,04	0,00	24,2
M100(Fe/20Zn) _{SSC(1E)}	SO	5	60	3	24	42,9	511	0,39	0,20	3,1
M100(Fe/20Zn) _{SSC(2)}	SO	5	60	3	24	41,2	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
M100(Fe/20Zn) _{SSC(3)}	SO	5	60	3	24	42,4	1	0,07	0,00	240,5
M100(Fe/20Zn)-NH ₂ S ₆₀	SO	0	60	3	24	41,6	7	0,10	0,00	56,4
M100(Fe/20Zn) _{S120}	SO	0	120	6	24	43,1	4	0,06	0,00	63,8
M100(Fe/20Zn)-NH ₂ S ₁₂₀	SO	0	120	6	24	49,8	7	0,08	0,00	44,8

Na podstawie obserwacji SEM i TEM wybranych materiałów po reakcji (Rys. 85) można stwierdzić nieznaczne zmiany w ich morfologii w porównaniu ze świeżymi próbkami. Analizując mapy O, Fe i Zn (Rys. 85 c i e) wykonane dla $M100(Fe/20Zn)_{SPC}$ oraz $M100(Fe/20Zn)_{SSC(1)}$ można uznać, że wymienione pierwiastki są dobrze zdyspergowane. Ponadto w obu badanych próbkach nie zarejestrowano obecności N i Br, co sugeruje, iż TBAB został skutecznie usunięty podczas separacji MOF od mieszaniny reakcyjnej po testach katalitycznych.



Rys. 85. Obrazy mikroskopowe SEM (a,b,d,f) i TEM (g,h,i,j) oraz mapy O, Fe i Zn (c,d): $M100(Fe)_{SPC}$ (a,g), $M100(Fe/20Zn)_{SPC}$ (b,c,h), $M100(Fe/20Zn)_{SSC(1)}$ (d,e,i), i $M100(Fe/20Zn)-NH_2S_{120}$ (e,j). Warunki reakcji $T = 60^\circ C$, $t = 5$ lub 24 h, $p = 3$ lub 6 bar, 50 mg katalizatora, $0,9$ mmol TBAB, 18 mmol PO lub SO, brak rozpuszczalnika.

Na podstawie analizy EDS dla $M100(Fe/20Zn)-NH_2S_{120}$ (Rys. 86) można stwierdzić, że 2-aminopirydyna nie została usunięta z próbki podczas reakcji katalitycznej, co potwierdza, iż wybrany sposób modyfikacji MIL-100 umożliwia otrzymanie trwałych związków.



Skład $M100(Fe/20Zn)-NH_2S_{120}$ [% wag.]					
punkt	C	O	N	Fe	Zn
1	37,3	35,6	15,2	10,4	1,4
2	36,0	38,0	13,3	12,2	0,5
3	34,4	36,9	14,4	13,1	1,2
4	34,6	35,3	14,0	15,0	1,1

Rys. 86. Skład $M100(Fe/20Zn)-NH_2S_{120}$ określony za pomocą EDS w wybranych punktach. Warunki reakcji $T = 120^\circ C$, $t = 24$ h, $p = 6$ bar, 50 mg katalizatora, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.

Istotnej zmianie uległy także właściwości teksturalne materiałów (Tab. 34). W przypadku próbek wykorzystanych jako katalizatory reakcji cykloaddycji CO_2 do PO

drastyczny spadek wartości S_{BET} zaobserwowano dla M100(Fe) (o 99%), natomiast wielkość powierzchni właściwej M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/40Zn) zmniejszyła się odpowiednio o 11, 26 i 9%. Dla wszystkich MOF wykorzystanych w syntezie SC odnotowano natomiast spadek wartości S_{BET} o 99%. Gorsze właściwości teksturalne próbek po reakcji mogą wynikać z częściowego zniszczenia ich struktury, jak i nieskutecznego usunięcia kokatalizatora lub reagentów z porów materiałów. Biorąc pod uwagę wyniki XRD, FTIR oraz mikroskopii elektronowej można stwierdzić, że podczas reakcji katalitycznych nie zaszły żadne istotne zmiany w strukturze krystalicznej, składzie chemicznym i morfologii badanych szkieletów metalo-organicznych. Ponadto, ze względu na wysokie temperatury wrzenia SO, PC i SC (przekraczające 190°C [378,379]) i mniejsze niż wskazywałyby na to stechiometria reakcji stężenie SO w supernatancie, prawdopodobnym jest, iż reagenty nie są usuwane podczas oczyszczania katalizatorów po reakcji w dostatecznym stopniu. Aby potwierdzić te przypuszczenia M100(Fe/20Zn)_{SSC} po reakcji katalitycznej został poddany trzystopniowemu oczyszczaniu polegającemu na (i) wirowaniu z octanem etylu, (ii) dwukrotnej wymianie rozpuszczalnika na etanol (próbkę zdyspergowano w 50 cm^3 etanolu i pozostawiono na 48 h, a następnie oddzielono za pomocą sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem) i (iii) wysuszeniu otrzymanego ciała stałego w temperaturze 80°C przez 12 h. Następnie zbadano właściwości teksturalne uzyskanego w ten sposób M100(Fe/20Zn)_{SSC(E)} i stwierdzono, że charakteryzuje się on dużo większą powierzchnią właściwą, objętością porów oraz mikroporów niż przed trzystopniowym oczyszczaniem. Na tej podstawie można wnioskować, że spadek wielkości powierzchni właściwej o 99% odnotowany dla MOF katalizujących syntezę SC nie wynika z trwałej utraty porowatej struktury materiału podczas reakcji, a jedynie z niedostatecznego usunięcia reagentów z jego porów. Biorąc pod uwagę właściwości fizykochemiczne kompozytów po reakcji cykloaddycji CO_2 do epoksydów można stwierdzić, że ich stabilność jest zadowalająca.

Katalizator M100(Fe/20Zn), który wykazał się największą aktywnością w reakcjach cykloaddycji CO_2 do PO i SO (w obecności TBAB) oceniono pod kątem możliwości jego wielokrotnego wykorzystania. W tym celu materiał został przetestowany w trzech kolejnych syntezach SC prowadzonych w temperaturze 60°C , pod ciśnieniem CO_2 równym 3 bary przez 24 h. Stosunek TBAB/SO wynosił 5% mol. Na podstawie otrzymanych wyników (Tab. 32) stwierdzono, że wydajność SC w drugim teście spada nieznacznie, tj. o 3 p.p., natomiast w trzecim cyklu o kolejne 31 p.p. Analizując dyfraktometri rentgenowskie (Rys. 84 a,b) oraz rezultaty zawarte w Tab. 34 ($s_{\text{SC}(1)}-s_{\text{SC}(3)}$) można stwierdzić, że po drugim i trzecim teście

zaobserwowano niewielkie zmniejszenie stopnia krystaliczności próbki i spadek średniej wielkości krystalitów MIL-100. Odnotowano także drastyczny spadek wielkości powierzchni właściwej próbki po 3. reakcji (do $1 \text{ m}^2/\text{g}$ po jednoetapowym oczyszczaniu MOF). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki wydajności SC, a także charakterystykę $\text{M100}(\text{Fe}/20\text{Zn})_{\text{SSC}}$, można stwierdzić, że materiał ten prawdopodobnie może być wykorzystany wielokrotnie. Jednakże, aby potwierdzić to przypuszczenie należy opracować metodę skutecznego oczyszczania MOF po reakcji katalitycznej, a następnie przetestować oczyszczane w ten sposób materiały w wielu cyklach.

3.4. Podsumowanie i wnioski

Otrzymano (różnymi metodami) dwie serie szkieletów metalo-organiczych o topologii MIL-100 zawierające żelazo lub żelazo i cynk. Określono właściwości fizykochemiczne uzyskanych materiałów i podjęto próbę modyfikacji jednego z materiałów 2-aminopirydyną. Próbki charakteryzujące się zadowalającą zawartością jonów Zn^{2+} (tzn. min. $\sim 1\%$ wag.) przetestowano (po raz pierwszy) w syntezie PC i SC.

Analizując uzyskane rezultaty stwierdzono, że:

- Zastosowana metoda syntezy MIL-100 (hydrotermalna lub synteza w roztworze z mieszanym) nie miała istotnego wpływu na strukturę MOF, ale znacząco oddziaływała na stężenie cynku w próbkach – zadowalające stężenie cynku ($\geq 0,96\%$ wag.) można otrzymać stosując konwencjonalną syntezę z mieszanym z wykorzystaniem modyfikowanych prekursorów linkerów.
- Z sukcesem otrzymano bimetaliczne materiały MIL-100(Fe/Zn) wykorzystując prekursory żelaza i cynku w stosunku molowym 9:1 oraz 4:1 o jednorodnej morfologii. Zastosowanie soli żelaza i cynku w stosunku 3:2 prowadziło do uzyskania próbki niejednorodnej pod względem morfologii oraz dystrybucji pierwiastków chemicznych ze względu na zbyt wysokie stężenie Zn^{2+} w stosunku do Fe^{2+} w mieszaninie reakcyjnej uniemożliwiającej wzrost homogenicznych kryształów MIL-100(Fe/Zn).
- Największą powierzchnią właściwą S_{BET} charakteryzował się $\text{M100}(\text{Fe}/20\text{Zn})$, co prawdopodobnie wynika ze znacznego stężenia jonów Zn^{2+} w strukturze MOF, a w konsekwencji znacznego stężenia łatwych do usunięcia cząsteczek wody zamiast jonów OH^- .

- Z powodzeniem zmodyfikowano materiał M100(Fe/20Zn) przez wprowadzenie do niego 2-aminopirydyny. Otrzymany produkt charakteryzował się dobrą dyspersją azotu w próbce.
- Wprowadzenie jonów Zn^{2+} do MIL-100(Fe) pozytywnie wpływa na aktywność materiału MIL-100(Fe/Zn) w syntezie węglanów propylenu i styrenu, co prawdopodobnie jest spowodowane wzrostem kwasowości MOF.
- M100(Fe/20Zn) wykazał największą aktywność w reakcji cykloaddycji CO_2 do PO i SO z wykorzystaniem kokatalizatora, co prawdopodobnie wynika z: (i) wzrostu kwasowości MOF, (ii) synergicznego działania jonów Fe^{3+} i Zn^{2+} oraz (iii) większej niż w przypadku M100(Fe) i M100(Fe/10Zn) dostępności centrów kwasowych Lewisa.
- M100(Fe/20Zn) nie wykazywał aktywności w reakcji cykloaddycji CO_2 do SO bez obecności kokatalizatora. Nieznaczną aktywność tego materiału zaobserwowano po wprowadzeniu centrów zasadowych Lewisa (tj. w wyniku modyfikacji 2-aminopirydyną).
- Wszystkie materiały zachowały swoją strukturę krystaliczną, skład chemiczny i morfologię po testach katalitycznych. Istotnej zmianie uległy natomiast właściwości teksturalne badanych próbek. W przypadku syntezy PC powierzchnia właściwa próbek modyfikowanych cynkiem uległa zmniejszeniu o 9-26%, natomiast po syntezie SC powierzchnia S_{BET} MOF zmniejszyła się o 99%. Stwierdzono, że znaczny spadek wielkości S_{BET} próbek po reakcji cykloaddycji CO_2 do SO nie wynika z trwałej utraty porowatości, a jedynie z trudności w usunięciu reagentów z porów materiału.
- Po odzyskaniu M100(Fe/20Zn) z mieszaniny reakcyjnej i ponownym jego użyciu nie zaobserwowano istotnego spadku aktywności materiału w reakcji cykloaddycji CO_2 do SO. Znaczący spadek wydajności SC odnotowano w kolejnym (trzecim) cyklu katalitycznym. Badany szkielet metalo-organiczny zachował strukturę krystaliczną i skład chemiczny typowy dla MIL-100 po testach katalitycznych, jednakże zaobserwowano drastyczny spadek wartości S_{BET} . Aby potwierdzić możliwość wielokrotnego wykorzystania M100(Fe/20Zn) konieczne jest przeprowadzenie pogłębionych badań.

4. Szkielety metalo-organiczne o topologii PCN-222 jako katalizatory reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu

4.1. Wprowadzenie

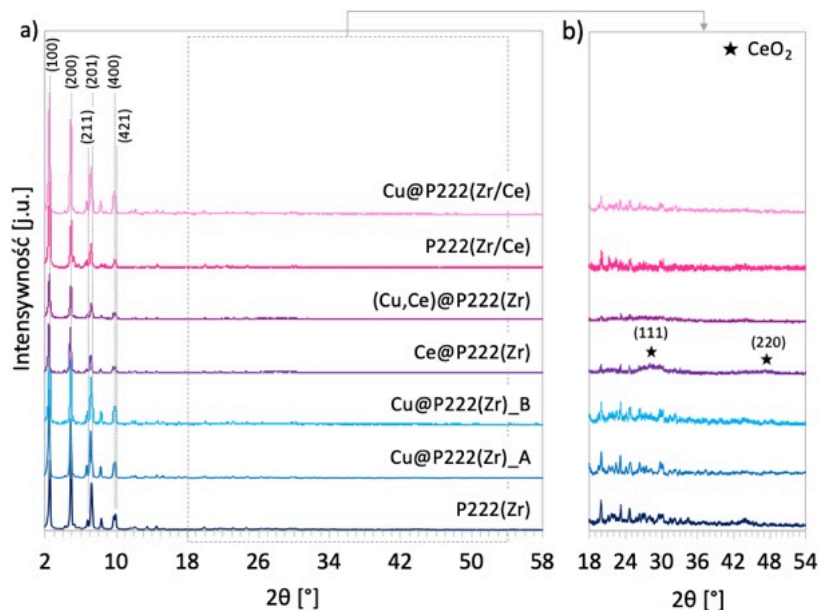
W części literaturowej niniejszej pracy opisano zalety i wady katalizatorów reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu (zarówno tych komercyjnych, jak i badanych przez różne zespoły naukowców). Alternatywą dla nich może być – wykorzystany w tej reakcji po raz pierwszy – szkielet metalo-organiczny o akronimie PCN-222.

PCN-222 to wysokoporowaty i bardzo stabilny MOF zawierający cyrkonowe węzły połączone anionami tetrakis(4-karboksyfenyl)porfiryny [209,211,220]. Ze względu na dotychczasowe doniesienia o korzystnym wpływie ceru na wydajność metanolu [282,283], podjęto próbę wprowadzenia Ce⁴⁺ do węzłów MOF podczas syntezy, a także podczas jego postsyntetycznej modyfikacji (na drodze mokrej impregnacji roztworem soli ceru(IV)). Materiały zostały także zmodyfikowane przez wprowadzenie miedzi metodą mokrej impregnacji.

4.2. Charakterystyka fizykochemiczna

Struktura krystalograficzna i skład szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222

Dyfraktogramy rentgenowskie P222(Zr) i jego analogów modyfikowanych cerem lub/i miedzią przedstawiono na Rys. 87. Na dyfraktogramach wszystkich próbek obecne są charakterystyczne dla PCN-222 refleksy przy kątach $2\theta = 2,5; 4,9; 6,8; 7,2; 9,7$ oraz $9,9^\circ$, które odpowiadają płaszczyznom krystalograficznym (100), (200), (211), (201), (400) i (421) [211,380]. Nie obserwuje się refleksów, które mogłyby wskazywać na krystalizację innej struktury MOF. W próbce Ce@P222(Zr) widoczne są piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 28,6$ oraz $47,5^\circ$, które są charakterystyczne dla fazy CeO₂ (karta JCDPS nr 00-004-0593). Ich obecność potwierdza skuteczną modyfikację PCN-222 cerem. Nie obserwuje się tych refleksów na dyfraktogramie próbki (Cu,Ce)@P222(Zr). Na dyfraktogramach materiałów modyfikowanych miedzią (Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, (Cu,Ce)@P222(Zr) i Cu@P222(Zr/Ce)) brak refleksów pochodzących od miedzi i jej związków.



Rys. 87. Dyfraktogramy rentgenowskie szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 w zakresie $2\theta = 2-58^\circ$ (a) i $18-54^\circ$ (b).

Analizy ICP-AES (Tab. 35) wykazały, że wprowadzenie miedzi do PCN-222(Zr) metodą impregnacji mokrej zakończyło się powodzeniem. Jednakże zastosowanie roztworów impreguracyjnych o różnych stężeniach $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tj. 0,01 M i 0,003 M) ma wpływ zarówno na stężenie miedzi, jak i cyrkonu w obu próbkach. Obserwuje się bowiem, że w próbce $\text{Cu}@P222(\text{Zr})_B$ stężenie Cu i Zr jest mniejsze niż w próbce $\text{Cu}@P222(\text{Zr})_A$. Mniejsze stężenie miedzi jest konsekwencją przygotowania materiału wykorzystując 0,003 M roztwór $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, natomiast mniejsza zawartość cyrkonu prawdopodobnie wynika z wmywania jonów tegoż metalu z metalicznych węzłów MOF podczas jego impregnacji. Sukcesem zakończyło się równoczesne wprowadzenie miedzi i ceru do PCN-222(Zr) metodą impregnacji mokrej, jednakże pomimo zastosowania równomolowego roztworu prekursorów miedzi i ceru podczas impregnacji, stężenie Cu wyrażone w $\text{mmol/g}_{\text{próbki}}$ jest czterokrotnie wyższe niż Ce. Niepowodzeniem zakończyła się natomiast próba wprowadzenia ceru podczas syntezy MOF – choć uzyskano materiał o strukturze krystalicznej typowej dla PCN-222 (Rys. 87), zawartość ceru w P222(Zr/Ce) jest mniejsza niż 0,2% wag. Dodatkowo próbka $\text{Cu}@P222(\text{Zr}/\text{Ce})$ po zaimpregnowaniu 0,01 M roztworem octanu miedzi(II) charakteryzuje się mniejszą zawartością cyrkonu niż przed impregnacją, co może wskazywać na wmywanie jonów Zr^{4+} .

Tab. 35. Skład ilościowy próbek o topologii PCN-222 określony metodą ICP-AES.

Próbka	Skład pierwiastkowy próbek					
	Zr	Ce	Cu	Zr	Ce	Cu
	[% wag.]			[mmol/g _{próbki}]		
Cu@P222(Zr)_A	17,9	-	3,7	2,7	-	0,6
Cu@P222(Zr)_B	16,2	-	2,6	2,5	-	0,4
(Cu,Ce)@P222(Zr)	13,3	2,0	2,5	2,0	0,1	0,4
P222(Zr/Ce)	19,3	<0,2	-	3,0	0,0	-
Cu@P222(Zr/Ce)	15,4	<0,2	3,1	2,4	0,0	0,5

Średnie rozmiary krystalitów PCN-222 i jego analogów (D) obliczone z wykorzystaniem równania Scherrera (6) zebrano w Tab. 36. Porównując rozmiary krystalitów PCN-222(Zr) z PCN-222(Zr/Ce) można zaobserwować spadek ich wielkości w wyniku syntezy prowadzonej z użyciem mieszaniny prekursorów Zr i Ce. Analizy ICP-AES wykazały, że pomimo zastosowania w syntezie równomolowych ilości soli cyrkonu i ceru, ilość Ce w uzyskanej próbce była bardzo mała (<0,2% wag.). Zatem można wywnioskować, że obecność soli ceru w mieszaninie reakcyjnej hamuje proces narostu kryształów PCN-222, i w niewielkim tylko stopniu prowadzi do uzyskania struktury bimetalicznej. Ponadto można zaobserwować niewielki wzrost średniego rozmiaru krystalitów PCN-222 po impregnacji roztworami soli miedzi i ceru.

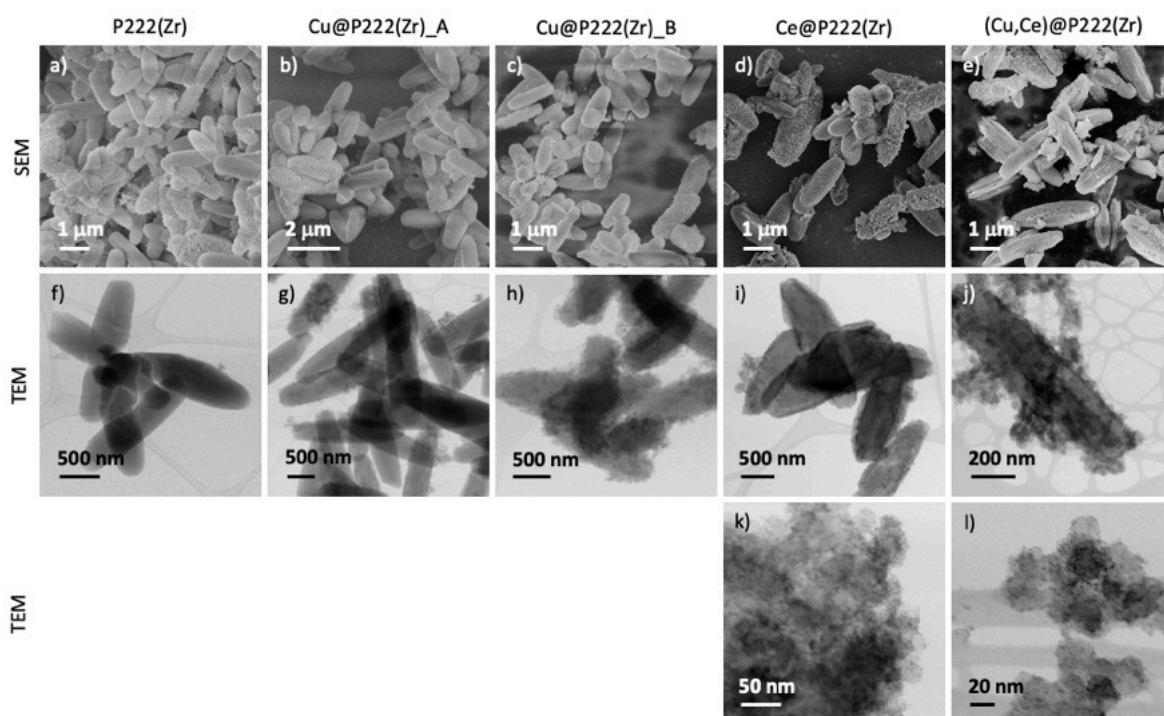
Tab. 36. Średni rozmiar krystalitów szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) i (200).

Próbka	PCN-222	
	D ₍₁₀₀₎ [nm]	D ₍₂₀₀₎ [nm]
P222(Zr)	51,5	55,7
Cu@P222(Zr)_A	52,0	55,4
Cu@P222(Zr)_B	53,9	57,0
Ce@P222(Zr)	56,2	61,2
(Cu,Ce)@P222(Zr)	51,9	59,8
P222(Zr/Ce)	45,6	46,8
Cu@P222(Zr/Ce)	51,2	52,9

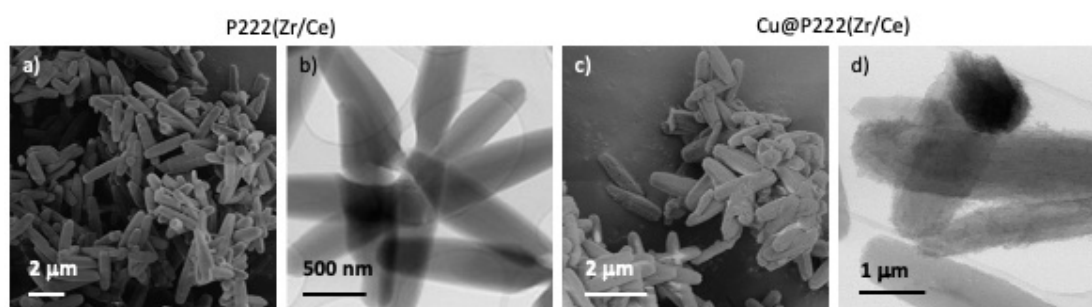
Morfologia szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222

Jak wskazują zdjęcia wykonane technikami SEM i TEM (Rys. 88 a,f; Rys. 89 a,b), cząstki materiału P222(Zr) i P222(Zr/Ce) mają wrzecionowaty kształt. Ich długość wynosi ok.

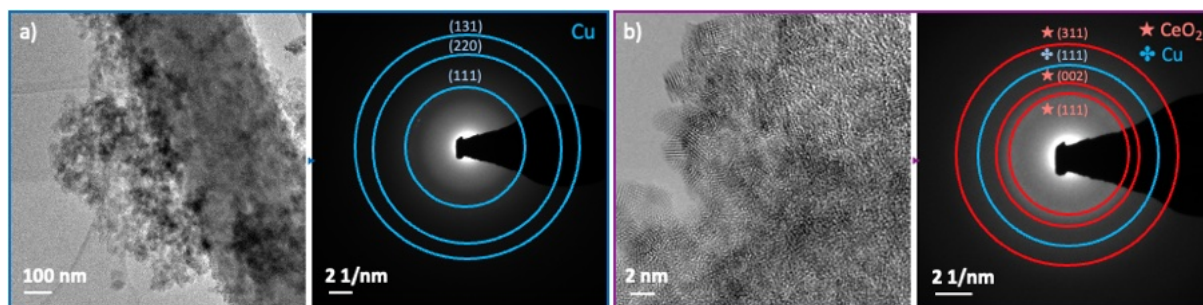
1,5-2 μm a szerokość ok. 0,5 μm [381]. Impregnacja tych materiałów roztworami prekursorów miedzi lub ceru skutkuje natomiast pojawieniem się dodatkowych faz o nieregularnej morfologii i mniejszej gęstości (Rys. 88 b-e,g-l; Rys. 89 c,d). Na podstawie analiz SEAD stwierdzono, że w próbce Cu@P222(Zr)_A występuje metaliczna miedź (Rys. 90 a). W wyniku modyfikacji postsyntetycznej do węzłów cyrkonowych w PCN-222 przyłączają się jony Cu^{2+} tworząc klastry. W obecności mrówczanów, które są produktem rozkładu DMF stosowanego podczas syntezy, a także oczyszczania PCN-222 [382] i koordynują w węzłach metalicznych MOF, w atmosferze obojętnej dochodzi do redukcji znajdujących się w pobliżu jonów Cu^{2+} do Cu^0 . Analiza SAED materiału (Cu,Ce)@P222(Zr) wskazuje zaś na obecność w próbce faz CeO_2 i Cu (Rys. 90 b).



Rys. 88. Obrazy mikroskopowe SEM (a–e) i TEM (f–m) MOF o topologii PCN-222: P222(Zr) (a,f), Cu@P222(Zr)_A (b,g), Cu@P222(Zr)_B (c,h), Ce@P222(Zr) (d,i,k) i (Cu,Ce)@P222(Zr) (e,j,l).

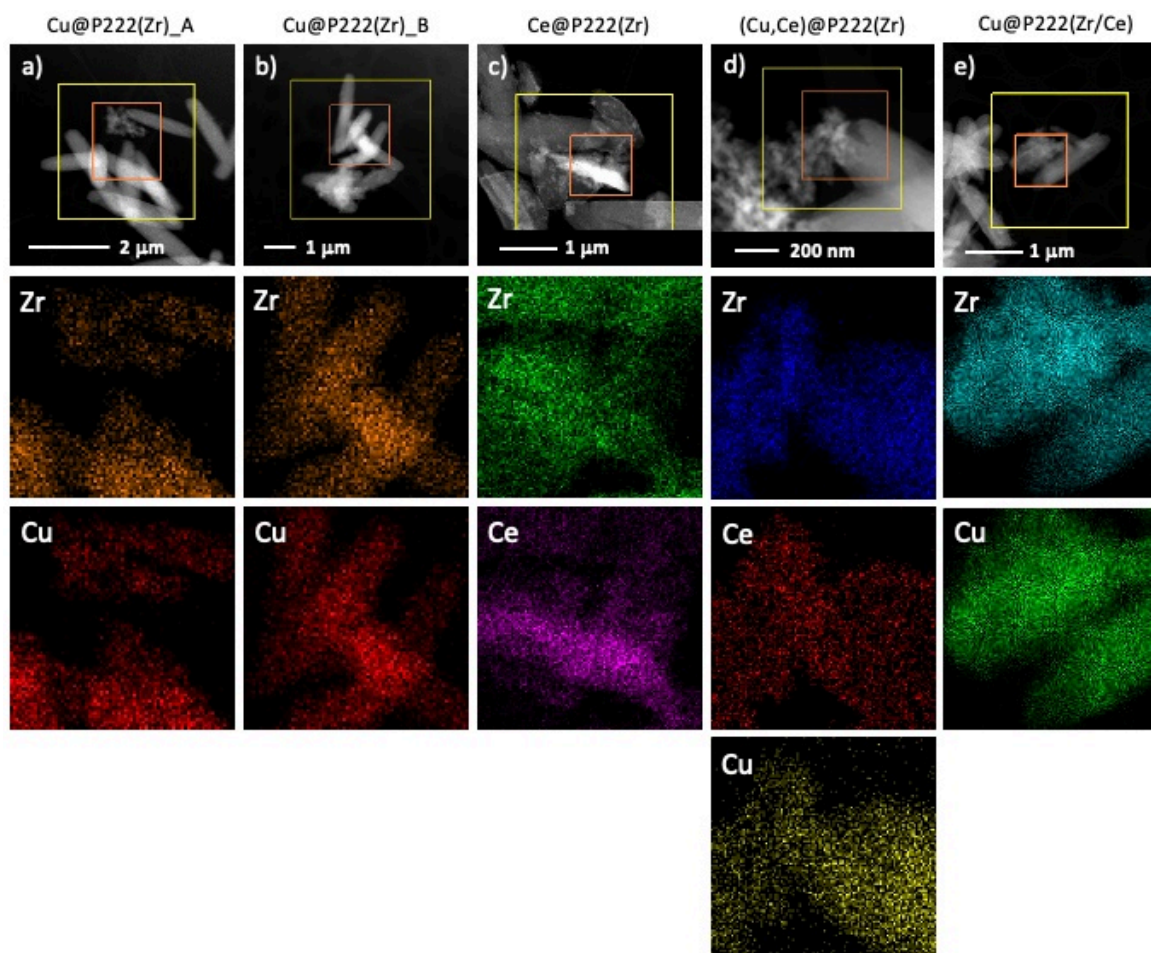


Rys. 89 Obrazy mikroskopowe SEM (a,c) i TEM (b,d) MOF o topologii PCN-222: P222(Zr/Ce) (a,b) i Cu@P222(Zr/Ce) (c,d).



Rys. 90. Obrazy mikroskopowe TEM Cu@P222(Zr)_A (a) i (Cu,Ce)@P222(Zr) (b) wraz z analizami SAED potwierdzającymi obecność Cu i CeO₂ w próbkach.

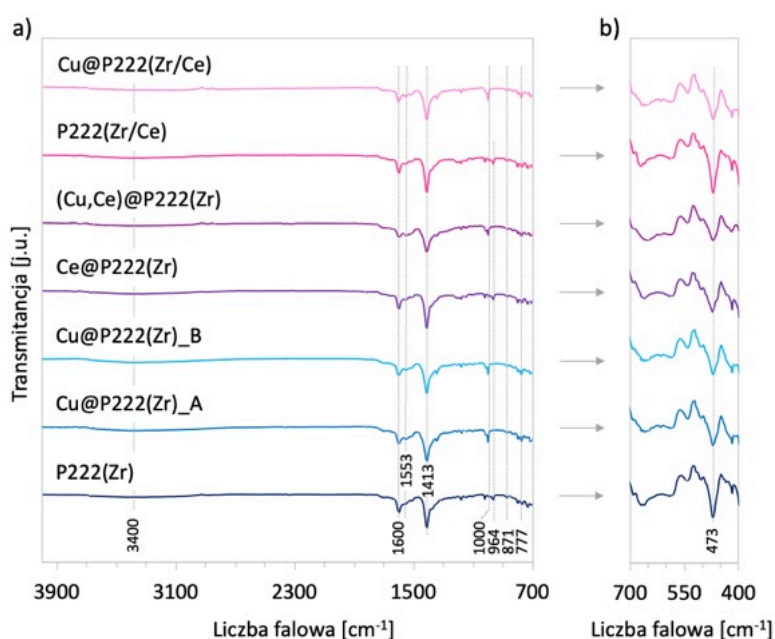
Obrazowanie TEM wraz z mapowaniem pierwiastkowym próbek Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (Rys. 91) potwierdziło dobrą dyspersję naniesionych na drodze impregnacji faz (miedziowej oraz cerowej). Można zatem założyć dobre oddziaływanie tych faz ze składnikami PCN-222.



Rys. 91. Obrazy mikroskopowe TEM próbek o topologii PCN-222 z mapami EDS pierwiastków Zr, Ce i Cu: Cu@P222(Zr)_A (a), Cu@P222(Zr)_B (b), Ce@P222(Zr) (c), (Cu,Ce)@P222(Zr) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).

Chemia powierzchni szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222

Na widmach FTIR wszystkich badanych materiałów na bazie PCN-222 (Rys. 92) widoczne są pasma o częstotliwościach typowych dla wiązań chemicznych obecnych w tymże szkielecie metalo-organicznym [383,384]. Szerokie pasmo przy liczbie falowej ok. 3450 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających grup -OH w metalicznych węzłach MOF. Pasma przy 1600 i 1413 cm^{-1} są charakterystyczne dla ugrupowań $-(\text{O}-\text{C}-\text{O})-$, natomiast pik przy 1553 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających wiązań C=C [385]. Pasma przy 964 cm^{-1} może być przypisane do drgań rozciągających wiązań N-H, natomiast te przy 871 i 777 cm^{-1} odpowiadają wiązaniom C-H w pierścieniach benzenowych w linkerach. Pasma przy 473 cm^{-1} potwierdza obecność wiązań Zr-O w materiałach [383,384]. Ponadto, na widmach próbek otrzymanych metodą mokrej impregnacji z wykorzystaniem octanu miedzi można zaobserwować zanikanie pasma przy 964 cm^{-1} (pochodzącego od wiązania N-H) i pojawienie się ostrego pik przy 1000 cm^{-1} , który świadczy o obecności wiązań N-Cu [386]. Na tej podstawie można stwierdzić, że podczas mokrej impregnacji PCN-222 dochodzi do podstawienia atomów wodoru w pierścieniu porfirynowym miedzią.

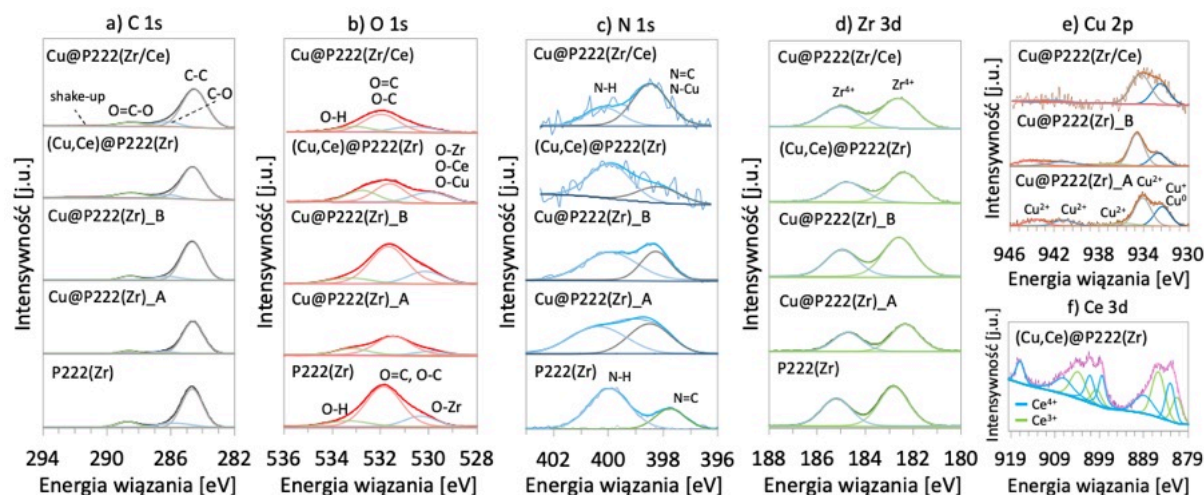


Rys. 92. Widma FTIR materiałów na bazie PCN-222 zebrane w zakresie $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (w FEUP) (a) oraz $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (w PWr) (b).

Szczegółowe widma XPS C 1s, O 1s, N 1s, Cu 2p i Ce 3d (Rys. 93) pozwoliły na określenie chemizmu powierzchni materiałów na bazie PCN-222. Na widmach C 1s (Rys. 93 a) można zaobserwować cztery piki przy energiach wiązań ok. $284,6$; $285,5$ i $286,8\text{ eV}$

odpowiadające kolejno wiązaniom C-C w linkerach organicznych, wiązaniom C-O i C-N, oraz ugrupowaniom O=C-O [312,380]. Z kolei obecność pasma przy 288,7 eV wynika z aromatycznego charakteru próbki (jest typowe dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$) [347].

Na widmie O 1s (Rys. 93 b) zidentyfikowano pasma świadczące o obecności ugrupowań -OH lub cząsteczek H₂O w próbkach (530,3 eV) oraz tlenu w grupach karboksylowych i karboksylanowych (531,9 eV). O obecności wiązań Zr-O w próbce P222(Zr) świadczy obecność pasma przy energii wiązań 533,3 eV [380]. Maksimum tego pasma jest przesunięte 0,3 i 0,4 eV w stronę niższych energii odpowiednio dla Cu@P222(Zr)_A i Cu@P222(Zr)_B, i o 0,1 eV dla próbki (Cu,Ce)@P222(Zr). Przesunięcie to świadczy o obecności wiązań Ce-O lub/i Cu-O [350,387]. Na widmie N 1s próbki P222(Zr) (Rys. 93 c) widoczne są pasma przy energiach wiązań 397,7 i 400,0 eV, które można przypisać odpowiednio wiązaniom N=C oraz N-H. W przypadku materiałów modyfikowanych obserwuje się przesunięcie maksimum pierwszego z wymienionych pików w stronę wyższych wartości co potwierdza obecność wiązań N-Cu w próbkach [388]. Ponadto udział wiązań N-H w tych próbkach jest mniejszy niż w materiale wyjściowym P222(Zr) (Tab. 37), co sugeruje, że w wyniku jego impregnacji solą miedzi doszło do podstawienia atomów wodoru atomami miedzi. Na widmach Zr 3d (Rys. 93 d) zarejestrowanych dla wszystkich badanych materiałów znajdują się pasma charakterystyczne dla stanów orbitalnych Zr 3d_{5/2} i Zr 3d_{3/2} (przy wartościach ok. 182,8 oraz 185,0 eV), potwierdzające obecność jonów Zr⁴⁺ [389]. Pik przy energii wiązań ok. 932,3 eV widoczny na widmach Cu 2p (Rys. 93 e) próbek impregnowanych octanem miedzi może świadczyć o obecności jonów Cu⁺ lub metalicznej miedzi (różnica między energiami wiązań dla Cu⁰ i Cu⁺ jest bardzo mała - wynosi ok. 0,1-0,2 eV). Jednakże analiza SAED próbki Cu@P222(Zr)_A (Rys. 90 a) potwierdziła obecność Cu⁰. Pasma przy 934,1; 935,9; 941,2 i 943,7 eV pochodzą zaś od jonów Cu²⁺ [350,351]. Warto zauważyć, że w badanych próbkach modyfikowanych roztworem Cu(Ac)₂·H₂O zaobserwowano dominację jonów Cu²⁺ nad Cu⁰ (lub Cu⁺) (Tab. 37). Piki świadczące o występowaniu w strukturach ceru zarejestrowano tylko w przypadku próbki (Cu,Ce)@P222(Zr). Z kolei materiały modyfikowane cerem podczas syntezy MOF, tj. P222(Zr/Ce) i Cu@P222(Zr/Ce) zawierają śladowe ilości tego pierwiastka. Na widmie Ce 3d próbki (Cu,Ce)@P222(Zr) (Rys. 93 f) obserwuje się pasma odpowiadające stanom orbitalnym Ce 3d_{5/2} oraz Ce 3d_{3/2}, które są typowe dla jonów Ce⁴⁺ (883,1; 889,9; 898,5; 901,6; 907,3 i 917,0 eV) i Ce³⁺ (881,6; 885,8; 899,7 i 903,5 eV) [390].



Rys. 93. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c), Zr 3d (d), Cu 2p (e) i Ce 3d (f) PCN-222 i jego analogów.

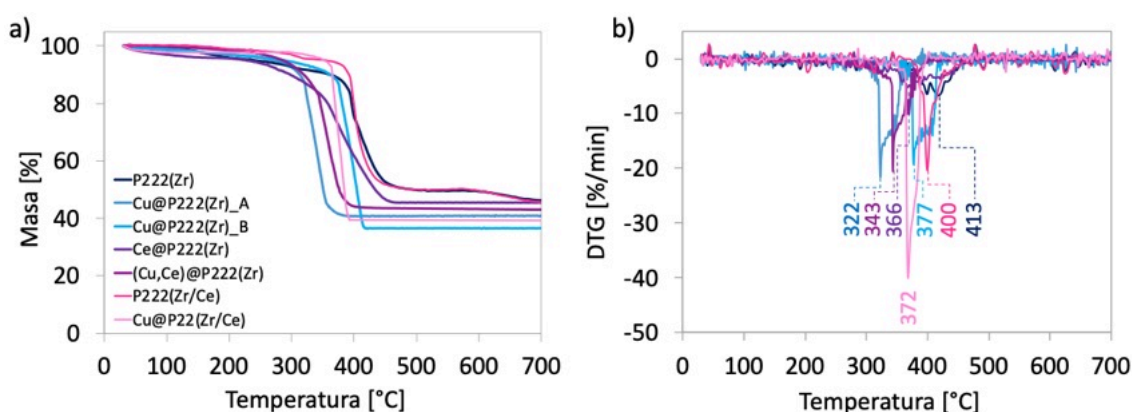
Tab. 37. Procentowy udział wiązań, stosunek $\text{Cu}^{2+}/(\text{Cu}^0 \text{ lub } \text{Cu}^+)$ oraz $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ w materiałach na bazie PCN-222 obliczone z powierzchni pod pikami zdekonwoluwanych widm XPS C 1s, O 1s, N 1s, Zr 3d, Cu 2p i Ce 3d.

Próbka	z C 1s			z O 1s			z N 1s		z Cu 2p	z Ce 3d	
	Udział wiązań [%]									$\text{Cu}^{2+}/$ ($\text{Cu}^0 \text{ lub } \text{Cu}^+$)	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$
	C-C	C-O C-N	O-C=O	O=C O-C	O-Zr O-Ce	C-O-H	N-H	N=C N-Cu			
P222(Zr)	73,1	10,4	4,9	72,5	16,5	11,1	72,9	27,1	-	-	
Cu@P222(Zr)_A	84,9	0,8	7,3	66,0	12,5	21,6	54,7	45,3	2,6	-	
Cu@P222(Zr)_B	77,5	5,9	7,8	66,2	21,3	12,5	63,4	36,6	4,2	-	
(Cu,Ce)@P222(Zr)	74,6	7,8	14,8	43,0	28,0	29,0	66,7	33,3	-	1,4	
Cu@P222(Zr/Ce)	80,4	9,8	8,2	59,8	22,7	17,5	29,6	70,4	2,0	-	

Stabilność termiczna szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222

Analiza termogravimetryczna próbek na bazie PCN-222(Zr) pozwoliła na ocenę ich stabilności termicznej oraz na określenie wagowego udziału poszczególnych faz. Krzywe TG i DTG (Rys. 94) dowodzą, że badane materiały ulegają rozkładowi termicznemu w dwóch etapach: do temperatury ok. 300°C usuwane są cząsteczki rozpuszczalników oddziałujące z materiałami przez wiązania o charakterze fizycznym lub chemicznym (obserwuje się powolny ubytek masy próbki), natomiast powyżej 300°C dochodzi do utlenienia ligandów organicznych, a w konsekwencji zniszczenia szkieletu MOF (co objawia się szybkim ubytkiem masy materiału). Ponadto można zauważyć, że rozkład części organicznej w próbkach P222(Zr) oraz P222(Zr/Ce) zachodzi stopniowo. Tego zjawiska nie obserwujemy dla materiałów modyfikowanych na drodze impregnacji, co może wynikać z obecności w nich utleniaczy – tlenku ceru(IV) i tlenku miedzi(II), które ułatwiają degradację ligandów. Na podstawie wykresów DTG (Rys. 94 b) można stwierdzić, że największą stabilnością termiczną

– do ok. 413 i 400°C – wykazują się próbki, kolejno, P222(Zr) i P222(Zr/Ce). Z kolei materiały otrzymane na drodze impregnacji charakteryzują się mniejszą stabilnością termiczną. Temperatury rozkładu Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr) oraz Cu@P222(Zr/Ce) wynoszą odpowiednio 322, 377, 366, 343 i 372°C. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że stabilność termiczna wymienionych materiałów w powietrzu zależy od ich składu jakościowego oraz stężenia wprowadzonych metali lub ich związków. W Tab. 38 przedstawiono zestawienie składu jakościowego P222(Zr) i jego modyfikowanych odpowiedników obliczone na podstawie rezultatów analizy termogravimetrycznej. Na podstawie krzywych TG i DTG określono, że stężenie składników organicznych w próbkach waha się od ok. 45 do 56% wag., natomiast udział pozostałości po utlenianiu MOF wynosi od 36,4 do 45,7% wag. Mały udział metali w całkowitej masie próbek impregnowanych w porównaniu z P222(Zr) i P222(Zr/Ce) pozwala przypuszczać, iż podczas impregnacji mokrej dochodzi do wymycia części jonów Zr^{4+} (i Ce^{4+}) z metalicznych węzłów MOF.



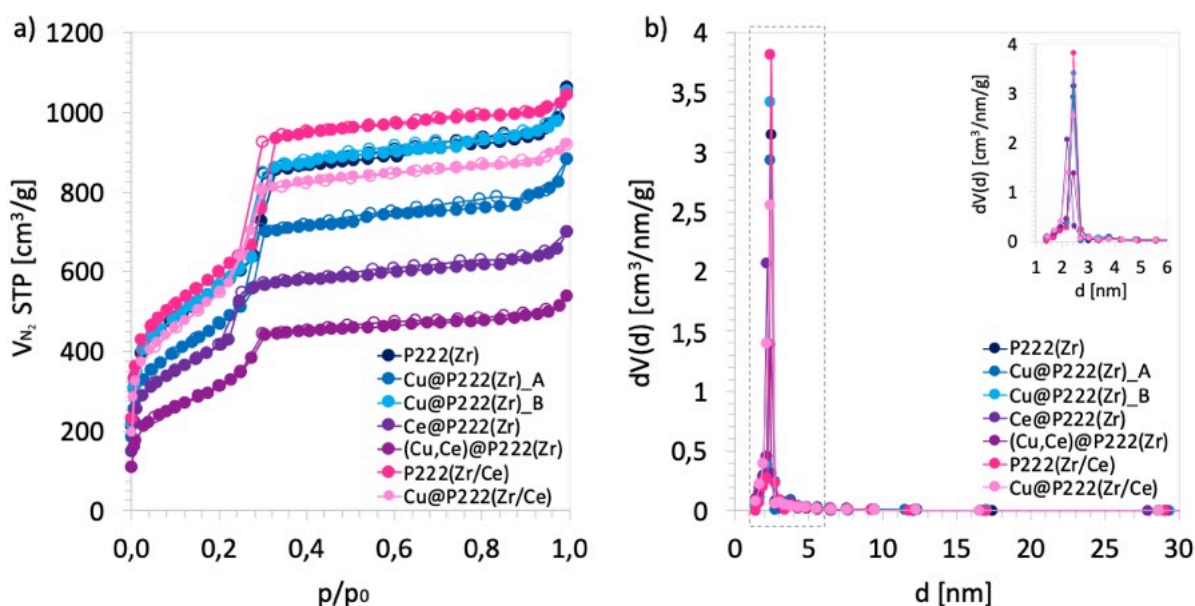
Rys. 94. Zbiorec wykresy przedstawiające krzywe TG (a) i DTG (b) dla P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) i Cu@P222(Zr/Ce).

Tab. 38. Skład jakościowy szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 określony za pomocą TGA.

Próbka	Składniki organiczne (w tym linker TCPP ⁴⁻) [% wag.]	Tlenki metali (ZrO ₂ , CeO ₂ , CuO) [% wag.]
P222(Zr)	44,7	45,7
Cu@P222(Zr)_A	46,8	40,6
Cu@P222(Zr)_B	51,7	36,4
Ce@P222(Zr)	46,5	45,6
(Cu,Ce)@P222(Zr)	50,4	42,8
P222(Zr/Ce)	50,0	45,1
Cu@P222(Zr/Ce)	56,0	39,0

Właściwości teksturalne szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222

Właściwości teksturalne czystego i modyfikowanego PCN-222(Zr) określono za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji N_2 . Wszystkie z badanych materiałów charakteryzują się izotermami typu IV z gwałtownym wzrostem objętości zaadsorbowanego N_2 przy $p/p_0 = 0,3$ (Rys. 95 a), co wskazuje na ich mezoporowaty charakter [211]. Rozkład wielkości porów (Rys. 95 b) potwierdza obecność zarówno mikro-, jak i mezoporów we wszystkich badanych próbkach.



Rys. 95. Izotermi adsorpcji–desorpcji N_2 w standardowej temperaturze i ciśnieniu (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222; na rys. a: wypełnione symbole – adsorpcja, niewypełnione – desorpcja.

Powierzchnia właściwa BET próbki P222(Zr) wynosi 1983 m²/g (Tab. 39) i mieści się w zakresie wartości opisywanych w literaturze, tj. 1914–2400 m²/g [380,391]. W przypadku materiałów uzyskanych na drodze mokrej impregnacji z wykorzystaniem 0,01 M roztworów prekursorów metali, tj. Cu@P222(Zr)_A, Ce@P222(Zr) oraz (Cu,Ce)@P222(Zr) odnotowano spadek wielkości S_{BET} odpowiednio o 16,3, 26,8 i 44,4%, co najprawdopodobniej wynika z częściowego zablokowania porów MOF. Dla Cu@P222(Zr)_B zaobserwowano zaś nieznaczny wzrost powierzchni właściwej S_{BET} (o 0,8%) prawdopodobnie spowodowany obecnością jonów Cu^{2+} skoordynowanych głównie w pierścieniach porfirynowych (większą wartość S_{BET} PCN-222(Cu) z linkerami CuTCPPCl, niż PCN-222 odnotowali także Feng i inni [211]). W przypadku P222(Zr/Ce), tj. PCN-222(Zr) modyfikowanego cerem podczas syntezy, również zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej o ok. 6,3% w stosunku do P222(Zr). Podobne zjawisko opisują także Huo i współpracownicy na

przykładzie dopowanego cerem UiO-66(Zr) [392] – wartość S_{BET} otrzymanego przez nich Ce-UiO-66-1.5 jest większa od UiO-66(Zr) o ok. 25,2%. Badacze zaobserwowali korzystny wpływ obecności Ce^{4+} w próbkach na wielkość ich powierzchni właściwej o ile zostanie zachowany wysoki stopień krystaliczności MOF. Warto dodać, że średnia średnica porów wszystkich materiałów waha się w granicach 2,9-3,3 nm, co pozwala na swobodny przepływ reagentów przez pory otrzymanych struktur.

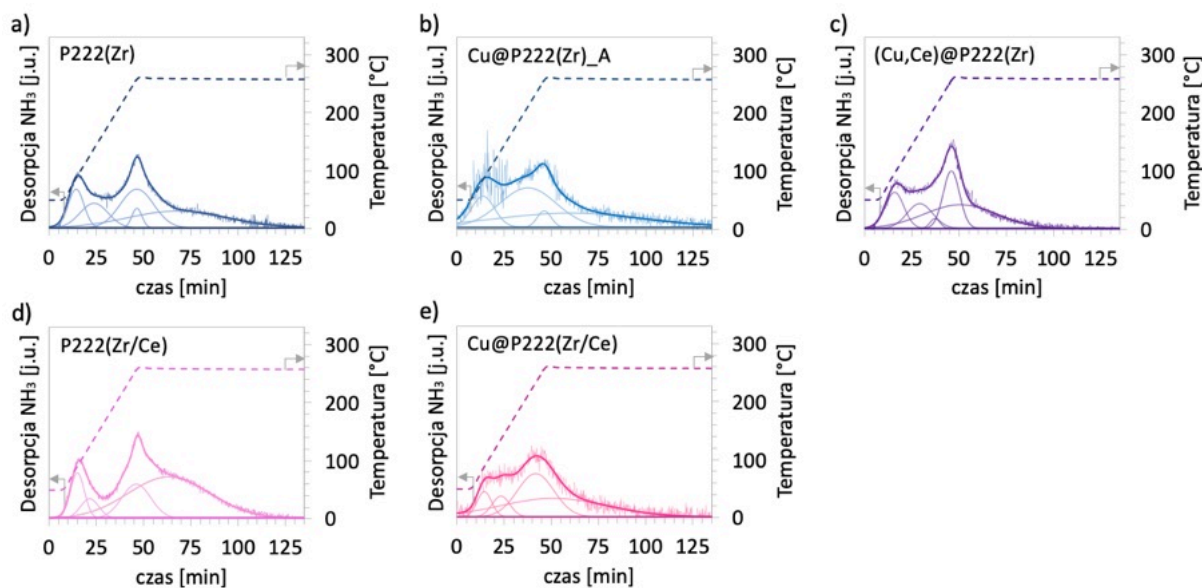
Tab. 39. Właściwości teksturalne szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222. S_{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V_{total} – całkowita objętość porów, V_{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	V_{total} [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	d [nm]
P222(Zr)	1983	1,63	0,50	3,3
Cu@P222(Zr)_A	1654	1,36	0,42	3,3
Cu@P222(Zr)_B	1998	1,62	0,50	3,2
Ce@P222(Zr)	1452	1,08	0,40	3,0
(Cu,Ce)@P222(Zr)	1102	0,83	0,28	3,0
P222(Zr/Ce)	2108	1,60	0,54	3,0
Cu@P222(Zr/Ce)	1945	1,41	0,51	2,9

Chemisorpcja NH_3 , CO_2 i H_2

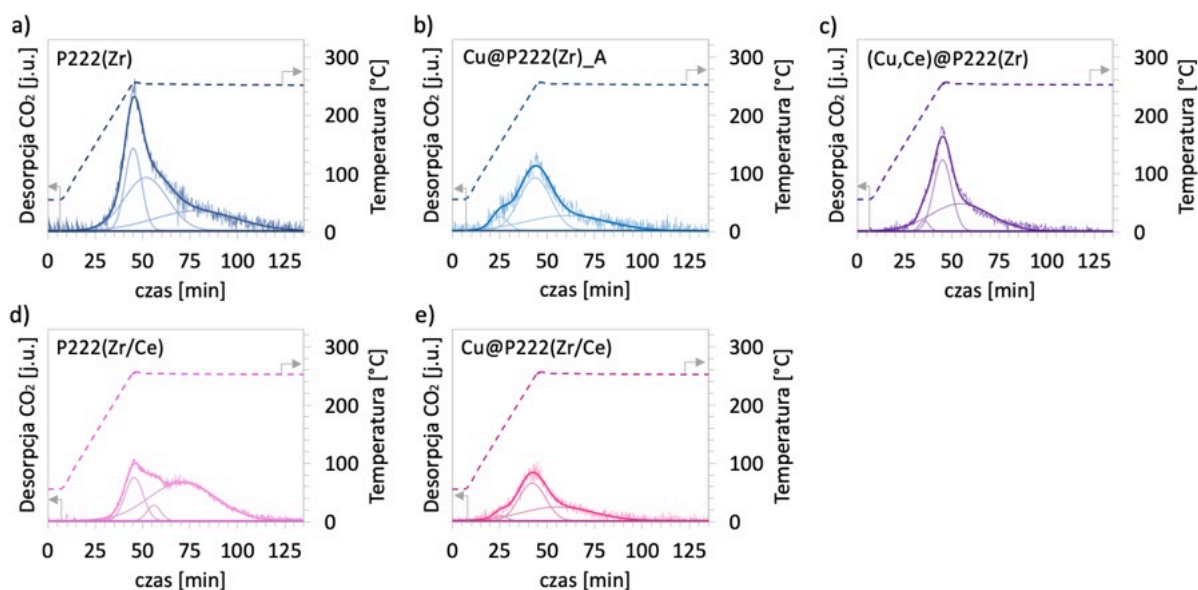
W celu oceny właściwości kwasowych otrzymanych katalizatorów wykonano testy temperaturowo programowanej desorpcji amoniaku (NH_3 -TPD) (Rys. 96 i Tab. 40). Ze względu na stosunkowo niską temperaturę rozkładu materiałów modyfikowanych miedzią lub cerem, testy prowadzono do temperatury 250°C (z etapem wygrzewania w tejże temperaturze przez 90 min). Przyjęto, że desorpcja NH_3 ze słabych centrów kwasowych (AS_w) zachodzi w zakresie od 50 do 125°C , a z centrów średniej mocy (AS_m) od 125 do 250°C . Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że stężenie AS_m jest 5-10 krotnie wyższe niż stężenie słabych centrów kwasowych. Najniższym stężeniem kwasowych miejsc aktywnych spośród badanych próbek charakteryzuje się materiał wyjściowy P222(Zr). Po wprowadzeniu do niego ceru (próbka P222(Zr/Ce)) obserwuje się wzrost kwasowości co może być wynikiem większego stężenia nieobsadzonych miejsc koordynacyjnych [393]. Impregnacja P222(Zr) solami miedzi i ceru również prowadzi do wzrostu kwasowości materiału co wynika z obecności dodatkowych centrów metalicznych (w zależności od próbki: Cu lub Cu+Ce). Inaczej jest w przypadku wprowadzenia miedzi do bimetalicznego materiału P222(Zr/Ce), co skutkuje spadkiem kwasowości MOF. Obserwowane zjawisko prawdopodobnie wynika

z wymywania znacznej części jonów Zr^{4+} i Ce^{4+} z metalicznych węzłów P222(Zr/Ce) podczas impregnacji mokrej i jest potwierdzone za pomocą ICP-AES oraz TGA.



Rys. 96. Krzywe NH_3 -TPD dla P222(Zr) (a), Cu@P222(Zr)_A (b), (Cu,Ce)@P222(Zr) (c), P222(Zr/Ce) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).

Zasadowość katalizatorów na bazie PCN-222(Zr) zbadano za pomocą CO_2 -TPD. Na krzywych desorpcji CO_2 (Rys. 97) obserwuje się maksima pików w temperaturach powyżej $125^\circ C$, które świadczą o obecności centrów zasadowych średniej mocy. Brak pików w temperaturach niższych niż $125^\circ C$ sugeruje, że w badanych materiałach nie występują słabe centra zasadowe. Największym stężeniem centrów zasadowych charakteryzuje się próbka P222(Zr) (Tab. 40), której profil CO_2 -TPD (Rys. 97 a) ujawnia trzy piki po osiągnięciu $250^\circ C$. Pierwsze dwa piki desorpcji CO_2 zarejestrowane w temperaturze $250^\circ C$ (~ 45 i 55 min pomiaru) prawdopodobnie odpowiadają adsorpcji CO_2 na nienasyconych centrach Zr w SBU [293]. Piki te są widoczne również na profilach TPD pozostałych badanych materiałów. Trzeci pik desorpcji CO_2 (ok. 80 minuty pomiaru) jest prawdopodobnie wynikiem wcześniejszej adsorpcji gazu na cząsteczkach linkera porfirynowego. Ten pik jest również obecny na krzywej CO_2 -TPD P222(Zr/Ce). Niższe stężenie zasadowych centrów aktywnych w próbkach impregnowanych roztworami prekursorów miedzi i ceru (w porównaniu z P222(Zr) lub P222(Zr/Ce)) jest spowodowane wiązaniem miedzi przez donory elektronowe. Ich obecność potwierdzono za pomocą XPS (Rys. 93).



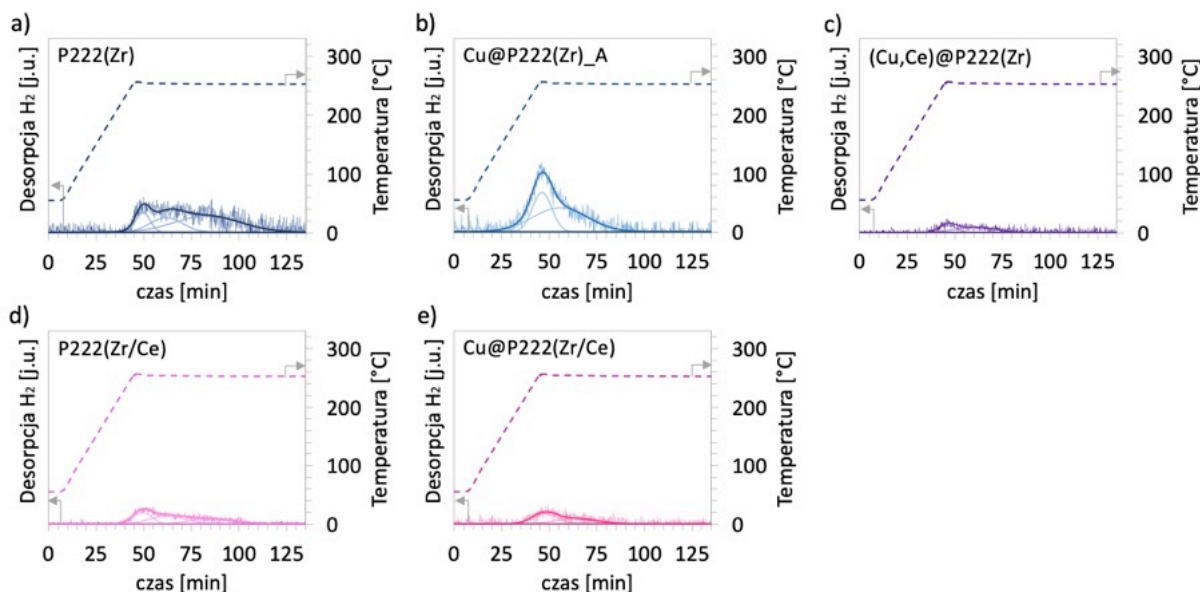
Rys. 97. Krzywe CO_2 -TPD dla P222(Zr) (a), Cu@P222(Zr)_A (b), (Cu,Ce)@P222(Zr) (c), P222(Zr/Ce) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).

Tab. 40. Stężenie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) miejsc aktywnych obliczone na podstawie NH_3 -TPD i CO_2 -TPD dla P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) oraz Cu@P222(Zr/Ce).

Próbka	Stężenie miejsc aktywnych					
	z NH_3 -TPD				z CO_2 -TPD	
	AS _w [mmol/g]	AS _m [mmol/g]	suma AS [mmol/g] [μmol/m ²]		BS _m [mmol/g] [μmol/m ²]	
P222(Zr)	0,058	0,366	0,424	0,214	0,054	0,027
Cu@P222(Zr)_A	0,109	0,689	0,798	0,483	0,033	0,020
(Cu,Ce)@P222(Zr)	0,101	0,510	0,611	0,555	0,027	0,025
P222(Zr/Ce)	0,059	0,457	0,516	0,245	0,037	0,017
Cu@P222(Zr/Ce)	0,037	0,396	0,433	0,223	0,021	0,011

Zdolności sorpcyjne P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) i Cu@P222(Zr/Ce) względem H_2 , a także stężenie miejsc zdolnych do jego aktywacji zbadano za pomocą H_2 -TPD, a zarejestrowane krzywe H_2 -TPD i ilości zdesorbowanego podczas analizy wodoru przedstawiono na Rys. 98 i w Tab. 41. Na żadnej z krzywych TPD nie zaobserwowano piku desorpcji wodoru związanego przez metaliczną miedź, gdyż proces ten zachodzi w niskich temperaturach ($\sim 50^\circ\text{C}$) [293,394], a więc poza zakresem działania urządzenia pomiarowego. Profile H_2 -TPD próbek P222(Zr) oraz P222(Zr/Ce) (Rys. 98 a,d) ujawniają trzy piki zarejestrowane w temperaturze 250°C w 49, 62 i ok. 83 minucie pomiaru, które prawdopodobnie odpowiadają desorpcji wodoru z klastrów cyrkonowych $\text{Zr}_6(\text{OH})_8$ obecnych w szkieletach PCN-222 [293]. Krzywe H_2 -TPD zarejestrowane dla próbek Cu@P222(Zr)_A,

(Cu,Ce)@P222(Zr) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (Rys. 98 b,c,e) przedstawiają tylko dwa piki (w 49 i 62 minucie analizy). Biorąc pod uwagę omawiane wcześniej rezultaty ICP-AES oraz TGA można wnioskować, że wynika to z wymycia części jonów Zr^{4+} i Ce^{4+} obecnych w metalicznych węzłach P222(Zr) oraz P222(Zr/Ce) podczas mokrej impregnacji roztworami prekursorów miedzi i ceru, a tym samym usunięcia centrów adsorpcji H_2 . Drugą z możliwości jest nasycenie części nieskoordynowanych miejsc Zr w MOF podczas impregnacji, co w konsekwencji ogranicza adsorpcję wodoru.



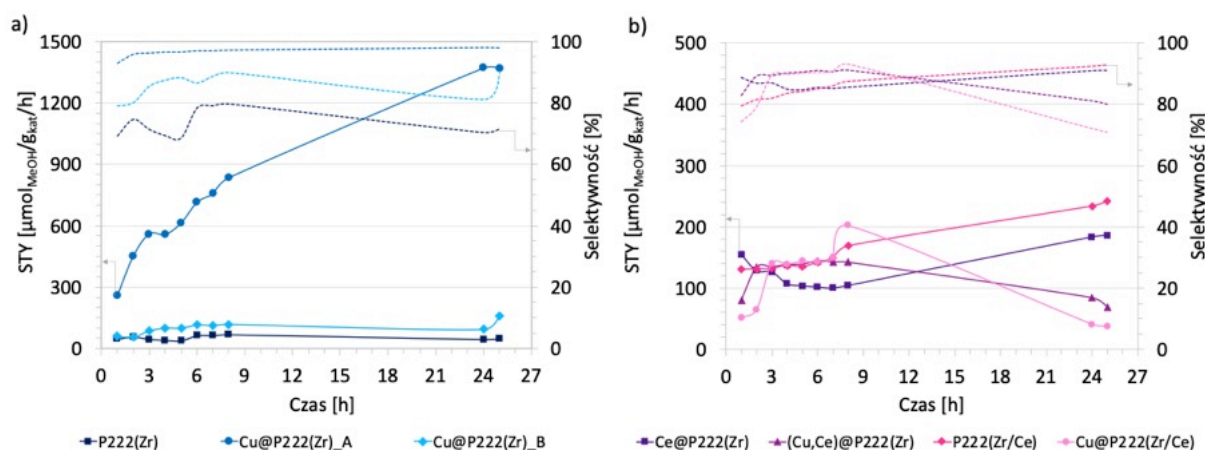
Rys. 98. Krzywe H_2 -TPD dla P222(Zr) (a), Cu@P222(Zr)_A (b), (Cu,Ce)@P222(Zr) (c), P222(Zr/Ce) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).

Tab. 41. Desorpcja H_2 podczas H_2 -TPD dla P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) oraz Cu@P222(Zr/Ce).

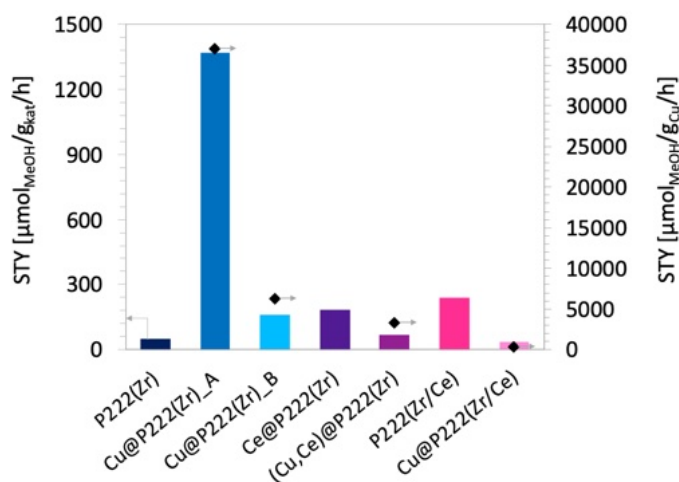
Próbka	Desorpcja H_2 (z H_2 -TPD)							
	Pik 1		Pik 2		Pik 3		Suma	
	t [min]	[$\mu\text{mol/g}$]	t [min]	[$\mu\text{mol/g}$]	t [min]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/m}^2$]
P222(Zr)	49	1,101	62	1,861	83	4,242	7,203	0,004
Cu@P222(Zr)_A	46	2,887	62	5,038	-	-	7,925	0,005
(Cu,Ce)@P222(Zr)	46	0,480	61	0,849	-	-	1,329	0,001
P222(Zr/Ce)	49	0,881	62	1,158	86	0,947	2,985	0,001
Cu@P222(Zr/Ce)	48	0,972	65	0,810	-	-	1,781	0,001

4.3. Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji syntezy metanolu

Szkielety metalo-organiczne o topologii PCN-222 zostały zbadane pod kątem aktywności w reakcji uwodornienia CO₂, a otrzymane wyniki przedstawiono na Rys. 99. i Rys. 100.



Rys. 99. STY i selektywność do CH₃OH w reakcji uwodornienia CO₂ prowadzonej na P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A i Cu@P222(Zr)_B (a) oraz Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) i Cu@P222(Zr/Ce) (b). Warunki reakcji: T = 200°C, p = 18 bar, H₂/CO₂ = 3:1, m_{kat} = 200 mg.



Rys. 100. STY i selektywność do CH₃OH w reakcji uwodornienia CO₂ prowadzonej na P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, Ce@P222(Zr) i P222(Zr/Ce), (Cu,Ce)@P222(Zr) i Cu@P222(Zr/Ce) po 25 h testu. Warunki reakcji: T = 200°C, p = 18 bar, H₂/CO₂ = 3:1, m_{kat} = 200 mg.

Przez pierwsze 6 h testu na katalizatorze P222(Zr) obserwuje się wzrost wydajności metanolu (STY) w zakresie od 38 do 63 $\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{kat}}/\text{h}$, oraz wzrost selektywności do metanolu od 69 do 79%. Następnie oba wskaźniki stabilizują się odpowiednio na poziomie $\sim 65 \mu\text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{kat}}/\text{h}$ oraz $\sim 79\%$. Po 24 h testu obserwuje się niższe wartości STY i selektywność, tj. ok. $45 \mu\text{mol}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{kat}}/\text{h}$ i 71%, co może być spowodowane częściową

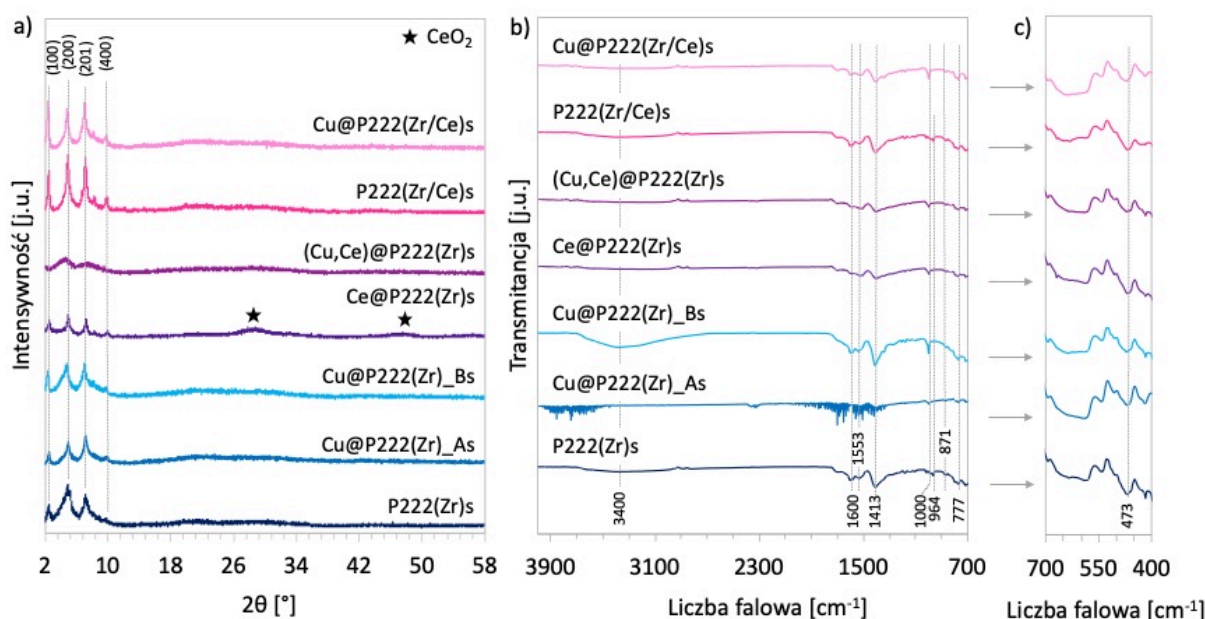
degradacją struktury MOF (np. utratą krystaliczności i spadkiem powierzchni właściwej). Poprawienie właściwości katalitycznych obserwuje się po wprowadzeniu do materiału miedzi, gdyż wydajność tworzenia metanolu na materiale Cu@P222(Zr)_A po 25 h reakcji jest ~29 razy wyższe niż dla P222(Zr). Selektywność do metanolu po wprowadzeniu miedzi rośnie do ok. 97%. Wynika to z obecności centrów Cu⁰, które umożliwiają dysocjację H₂, a następnie jego transfer do otwartych miejsc koordynacyjnych w węzłach metalicznych, gdzie dochodzi do uwodornienia zaadsorbowanego wcześniej CO₂ [293]. Należy jednak pamiętać, iż stabilne wartości STY odnotowano dopiero w 24 i 25 h testu, natomiast wcześniej wydajność tworzenia CH₃OH rosła, co może wskazywać na transformację kompozytu podczas reakcji. Z kolei dla próbki Cu@P222(Zr)_B obserwuje się nieco niższe niż dla Cu@P222(Zr)_A wydajności tworzenia CH₃OH (STY = 160 μmolMeOH/g_{katal}/h) oraz selektywność do metanolu (90%). Prawdopodobnie jest to spowodowane mniejszym stężeniem fazy miedziowej w Cu@P222(Zr)_B niż w Cu@P222(Zr)_A. Można jednak zauważyć, że wydajność tworzenia metanolu nie jest proporcjonalna do stężenia Cu w Cu@P222(Zr)_A (3,7% wag.) i w Cu@P222(Zr)_B (2,6% wag.) - STY wyrażone w ilości moli CH₃OH na masę miedzi w 25 h reakcji katalizowanej przez wymienione materiały wynosi 37052 i 6226 μmol_{MeOH}/g_{Cu}/h. To zjawisko tłumaczą m.in. Zhu i współpracownicy [45], którzy badając aktywność materiału Cu/UiO-66 w reakcji uwodornienia CO₂ udowodnili, że synteza metanolu jest bezpośrednio związana ze stężeniem miejsc kontaktu między ZrO₂ i Cu⁰, a nie z samym stężeniem fazy Cu. Kluczowe znaczenie ma też stopień utlenienia miedzi. Dowiedziono bowiem, że katalizator zawierający miedź głównie w postaci kationów związanych z cyrkonowymi węzłami MOF wykazywał znikomą szybkość tworzenia metanolu, natomiast był aktywny i selektywny w reakcji RWGS. W przypadku badanych w ramach tej pracy katalizatorów, tj. Cu@P222(Zr)_A i Cu@P222(Zr)_B, stwierdzono, że określony za pomocą XPS stosunek Cu²⁺/(Cu⁰ lub Cu⁺) wynosi odpowiednio 2,6 i 4,2 (Tab. 37). Biorąc pod uwagę stężenie miedzi w próbkach można obliczyć, że stężenie Cu⁰ lub Cu⁺ w Cu@P222(Zr)_A jest dwa razy wyższe niż w Cu@P222(Zr)_B. Można zatem przypuszczać, że większe stężenie miedzi zredukowanej w Cu@P222(Zr)_A przekłada się na zwiększone stężenie miejsc kontaktu faz ZrO₂ i Cu⁰, a w konsekwencji - zwiększenie aktywności katalizatora. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że szybkość tworzenia metanolu w reakcji katalizowanej przez Cu@P222(Zr)_A wzrastała w trakcie testu (stabilizację zaobserwowano w 24 i 25 h uwodornienia CO₂). Zaobserwowano także znaczną zmianę właściwości fizykochemicznych MOF, które można tłumaczyć silnymi oddziaływaniami Zr⁴⁺ i Cu⁰ [46].

Wskazuje to, iż Cu@P222(Zr)_A podczas testu uległ transformacji w związek, który umożliwiał otrzymywanie metanolu ze stosunkowo dużą szybkością.

Wprowadzenie ceru do P222(Zr), zarówno podczas syntezy, jak i podczas postsyntetycznej modyfikacji pozytywnie wpłynęło na wydajność reakcji oraz jej selektywność do metanolu (Rys. 99). Zarówno w przypadku Ce@P222(Zr), jak i P222(Zr/Ce) odnotowano wzrost wydajności i selektywność reakcji w 24 i 25 h testu w porównaniu do początkowych ośmiu godzin badania. Większa wydajność tworzenia metanolu na zawierającej CeO₂ próbce Ce@P222(Zr) prawdopodobnie jest spowodowana innym (niż w przypadku katalizatorów na nośniku ZrO₂) mechanizmem reakcji. Zgodnie z doniesieniami Wang i innych [395], wakacje tlenowe w CeO₂ wzmacniają adsorpcję CO₂ i stabilizują produkty pośrednie syntezy metanolu, tj. węglany, które następnie są uwodorniane do mrówczanów łatwych do przekształcenia w CH₃OH. W przypadku katalizatorów osadzonych na ZrO₂ duża liczba powierzchniowych grup -OH sprzyja tworzeniu się wodorowęglanów, które łatwo rozkładają się do CO, co skutkuje niższą selektywnością MeOH, a w konsekwencji niższą wydajnością jego syntezy niż na katalizatorach opartych na CeO₂. Większa aktywność P222(Zr/Ce) niż P222(Zr) może być zaś tłumaczona oddziaływaniami Ce-Zr, a przede wszystkim bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą [43]. Po wprowadzeniu fazy miedziowej, zarówno do Ce@P222(Zr), jak i P222(Zr/Ce), w pierwszych godzinach testu nie obserwuje się zmian w szybkości tworzenia metanolu (jedynie w przypadku Cu@P222(Zr/Ce) w 8 h testu zarejestrowano wzrost STY o ~50 μmol_{MeOH}/g_{kat}/h). Jednakże między 8 a 24 godziną dla obu katalizatorów obserwuje się spadek STY odpowiednio do 37 i 69 μmol_{MeOH}/g_{kat}/h. Zbliżone wartości STY dla katalizatorów modyfikowanych cerem oraz cerem i miedzią mogą wynikać z silnych interakcji między Ce⁴⁺ i Cu⁰, co umożliwia transfer tlenu [396], a w konsekwencji utlenienie miejsc aktywnych adsorpcji i dysocjacji H₂. Spadek szybkości tworzenia metanolu po 8 h testu wynika zaś prawdopodobnie ze znacznych zmian właściwości fizykochemicznych materiału, w tym struktury krystalicznej, morfologii, a przede wszystkim właściwości teksturalnych.

Katalizatory po reakcji uwodornienia CO₂ zostały poddane charakterystyce fizykochemicznej w celu oceny ich stabilności w warunkach reakcji. Na podstawie rezultatów dyfraktometrii rentgenowskiej (Rys. 101 a) można stwierdzić, że struktura krystaliczna materiałów uległa zmianie – m.in. nie obserwuje się refleksów pochodzących od płaszczyzn krystalograficznych (211), a w przypadku (Cu,Ce)@P222(Zr)s także piku dyfrakcyjnego świadczącego o obecności płaszczyzn (100), (400) i (421). Średnia wielkość krystalitów

wszystkich MOF wykorzystanych w syntezie metanolu (Tab. 42) była znacznie mniejsza niż świeżych katalizatorów, co wskazuje na ich znaczne zniszczenie podczas reakcji. W widmach FTIR P222(Zr)s i jego modyfikowanych odpowiedników po testach katalitycznych (Rys. 101 b) widoczne były wszystkie charakterystyczne dla PCN-222 pasma, co potwierdza obecność wiązań występujących w metalicznych klastrach i linkerach MOF. Jednakże intensywność pików jest mniejsza niż na widmach próbek przed reakcją katalityczną, co wskazuje na częściową degradację materiałów.



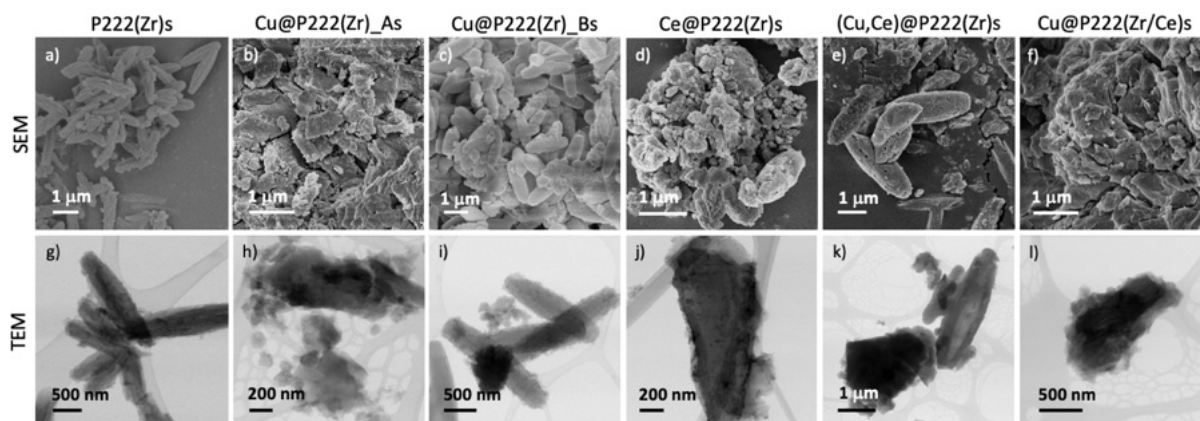
Rys. 101. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b,c) PCN-222(Zr) modyfikowanych miedzią, cerem lub miedzią i cerem wykorzystanych jako katalizatory w reakcji uwodornienia CO_2 .

Tab. 42. Średni rozmiar krystalitów PCN-222 w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) i (200) oraz właściwości teksturalne P222(Zr)s, Cu@P222(Zr)_As, Cu@P222(Zr)_Bs, Ce@P222(Zr)s, (Cu,Ce)@P222(Zr)s, P222(Zr/Ce)s oraz Cu@P222(Zr/Ce)s wykorzystanych w reakcji uwodornienia CO_2 .

Próbka	PCN-222	PCN-222	S_{BET}	V_{total}	V_{micro}	d
	$D_{(100)}$ [nm]	$D_{(200)}$ [nm]				
P222(Zr)s	18,7	6,3	242	0,28	0,06	4,7
Cu@P222(Zr)_As	30,7	11,1	237	0,22	0,06	3,7
Cu@P222(Zr)_Bs	31,7	8,0	91	0,14	0,02	6,3
Ce@P222(Zr)s	29,8	22,2	394	0,38	0,10	3,9
(Cu,Ce)@P222(Zr)s	-	3,7	3	0,03	0,01	36,6
P222(Zr/Ce)s	33,4	20,2	495	0,39	0,14	3,2
Cu@P222(Zr/Ce)s	36,3	20,6	172	0,19	0,04	4,4

Na podstawie obserwacji mikroskopowych SEM i TEM próbek P222(Zr)s, Cu@P222(Zr)_As, Cu@P222(Zr)_Bs, Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr)

oraz Cu@P222(Zr/Ce) (Rys. 102) można stwierdzić znaczące zmiany w ich morfologii w porównaniu ze świeżymi próbkami. W przypadku próbki P222(Zr)s można zauważyć, iż krystality materiału zachowały typowy dla PCN-222 wrzecionowaty kształt, jednakże ich powierzchnia mniej jednorodna niż powierzchnia P222(Zr)s. Na obrazach mikroskopowych SEM i TEM Cu@P222(Zr)_Bs oraz (Cu,Ce)@P222(Zr), obok wrzecionowatych krystalitów widoczne są także te o nieregularnym kształcie. Próbki Cu@P222(Zr)_A, Ce@P222(Zr) i Cu@P222(Zr/Ce) całkowicie zmieniły morfologię podczas testów katalitycznych.



Rys. 102. Obrazy mikroskopowe SEM (a–f) i TEM (g–l) szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 przetestowane w reakcji uwodornienia CO₂: P222(Zr)s (a,g), Cu@P222(Zr)_As (b,h), Cu@P222(Zr)_Bs (c,i), Ce@P222(Zr)s (d,j), (Cu,Ce)@P222(Zr)s (e,k) i Cu@P222(Zr/Ce)s (f,l).

Istotnej zmianie uległy także właściwości teksturalne badanych materiałów (Tab. 42) – wielkość powierzchni właściwej P222(Zr)s, Cu@P222(Zr)_As, Cu@P222(Zr)_Bs, Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) oraz Cu@P222(Zr/Ce) zmniejszyła się, odpowiednio o 87,8; 85,7; 95,4; 72,9; 99,7; 76,5 i 91,2%. Znacznie zmniejszyła się również całkowita objętość porów (w tym mikroporów) wszystkich próbek, natomiast zwiększyła się ich średnia średnica.

Na podstawie wyników XRD, FTIR, mikroskopii elektronowej oraz adsorpcji azotu w 77 K można stwierdzić, że badane katalizatory znacznie zmieniają swoje właściwości fizykochemiczne podczas reakcji uwodornienia CO₂. Ze względu na zmiany w strukturze krystalicznej, morfologii, składzie chemicznym i właściwościach teksturalnych materiałów, zmieniają się też ich właściwości katalityczne (pozytywnie lub negatywnie). Chociaż wiadomo, iż P222(Zr) i jego modyfikowane odpowiedniki nie są stabilnymi katalizatorami uwodornienia CO₂ ze względu na niszczące dla nich warunki reakcji (T = 200°C, p = 18 barów) to mogą być prekursorami bardzo aktywnych związków katalizujących syntezę metanolu, np. zaprezentowany w tej pracy materiał Cu@P222(Zr)_A.

4.4. Podsumowanie i wnioski

Otrzymano serię materiałów składającą się z PCN-222(Zr) i jego odpowiedników zawierających miedź, cer lub miedź i cer. Szkielety metalo-organiczne zawierające cer otrzymano w dwojaki sposób, tj. za pomocą klasycznej syntezy solwotermalnej wykorzystując (i) równomolową mieszaninę prekursorów cyrkonu i ceru lub (ii) modyfikując PCN-222(Zr) postsyntetycznie MOF impregnując go roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Materiały hybrydowe z miedzią uzyskano natomiast na drodze impregnacji mokrej roztworem wodnym $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Określono właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów i po raz pierwszy zbadano je w reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że:

- Zastosowana metoda syntezy bimetalicznych materiałów PCN-222(Zr/Ce) ma istotny wpływ na stężenie jonów Ce^{4+} . W syntezie solwotermalnej z wykorzystaniem mieszaniny prekursorów Zr i Ce możliwe jest uzyskanie PCN-222 o śladowej zawartości ceru (<0,2% wag.). Znacznie większe stężenie ceru w materiale można uzyskać impregnując PCN-222(Zr) wodnym roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (2,0% wag.) – wówczas cer występuje w postaci CeO_2 .
- Po wprowadzeniu do PCN-222(Zr) miedzi metodą mokrej impregnacji z wykorzystaniem wodnego roztworu $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ możliwe jest otrzymanie materiałów zawierających miedź zarówno w postaci Cu^{2+} , ale i Cu^0 lub Cu^+ . Ponadto przynajmniej część wprowadzonych do PCN-222(Zr) jonów miedzi pozostaje skoordynowana w pierścieniach porfirynowych linkerów.
- Wprowadzenie miedzi do PCN-222(Zr) ma pozytywny wpływ na aktywność materiału w reakcji uwodornienia CO_2 , ale stężenie miedzi w $\text{Cu}@PCN-222(\text{Zr})$ nie ma bezpośredniego wpływu na wydajność tworzenia metanolu i selektywność reakcji. Kluczowe znaczenie dla aktywności kompozytów w reakcji syntezy metanolu ma stężenie miedzi zredukowanej w próbkach, a także stężenie miejsc kontaktu ZrO_2 i Cu^0 , gdzie następuje dysocjacja H_2 , a następnie jego transfer do otwartych miejsc koordynacyjnych w metalicznych węzłach.
- Wprowadzenie ceru do PCN-222(Zr) również pozytywnie wpływa na wydajność tworzenia metanolu i selektywność reakcji. W przypadku $\text{Ce}@PCN-222(\text{Zr})$ zwiększona aktywność materiału wynika z obecności wakancji tlenowych w składniku kompozytu, tj. CeO_2 , które wspomagają adsorpcję CO_2 i stabilizują produkt pośredni syntezy MeOH – węglany.

Wzrost aktywności PCN-222(Zr/Ce) może wynikać z oddziaływań Ce-Zr i bardziej rozwiniętej niż w PCN-222(Zr) powierzchni właściwej.

- Wprowadzenie miedzi do związków materiałów bimetalicznych (Zr/Ce) nie zmienia znacząco aktywności materiałów w pierwszych godzinach trwania testu, czego przyczyną mogą być oddziaływania między Ce^{4+} i Cu^0 prowadzące do utlenienia metalicznej miedzi. Spadek wydajności tworzenia metanolu po 8 h reakcji prawdopodobnie ma związek ze znaczną degradacją katalizatorów podczas testów.
- PCN-222(Zr) i jego modyfikowane odpowiedniki uległy degradacji w warunkach reakcji (zmiany w strukturze krystalicznej, składzie chemicznym, morfologii i właściwościach teksturalnych). Jednakże na podstawie otrzymanych wyników STY i selektywności do metanolu można stwierdzić, iż Cu@PCN-222(Zr)_A może być prekursorem aktywnego katalizatora uwodornienia CO_2 .

Rozdział 5. Wnioski i perspektywy

W ramach przedstawionej rozprawy doktorskiej zbadano wpływ modyfikowania szkieletów metalo-organicznych na ich właściwości fizykochemiczne i aktywność katalityczną w dwóch reakcjach konwersji CO₂: (i) cykloaddycji CO₂ do epoksydów z wytworzeniem węglanów cyklicznych oraz (ii) uwodornienia CO₂ z wytworzeniem metanolu. Otrzymano trzy serie modyfikowanych MOF: (i) kompozyty HKUST-1 z materiałami grafenowymi, (ii) bimetaliczne struktury na bazie MIL-100 oraz (iii) bimetaliczne materiały o topologii PCN-222. Uzyskane w ramach niniejszej pracy materiały charakteryzowały się odmiennymi od struktur wyjściowych właściwościami fizykochemicznymi oraz aktywnością katalityczną. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano zaprezentowane niżej wnioski ogólne.

W wyniku badań nad kompozytami HKUST-1 z materiałami węglowymi stwierdzono, że:

- Właściwości fizykochemiczne kompozytów są zależne od rodzaju użytego materiału węglowego. Stwierdzono, że zastosowanie dekorowanego tlenku grafenu (Cu/rGO lub (Cu,Ce)/rGO) pozwala na otrzymanie kompozytów o homogenicznej morfologii, ponieważ osadzone na rGO nanocząstki miedzi są miejscami krystalizacji i wzrostu kryształów HKUST-1.
- W kontekście aktywności katalitycznej kompozytów w syntezie węglanów propylenu i styrenu, kluczowe znaczenie mają morfologia i właściwości teksturalne kompozytów.
- Biorąc pod uwagę warunki reakcji, największy wpływ na aktywność kompozytu w syntezie węglanu styrenu ma temperatura i ilość użytego kokatalizatora.
- Wszystkie z uzyskanych kompozytów HKUST-1 z tlenkiem grafenu zachowują strukturę krystaliczną i skład chemiczny po pierwszym użyciu w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów (w temperaturach do 80°C). Pewnej zmianie ulegają natomiast ich właściwości teksturalne, co może wynikać z utraty porowatości lub z trudności w usunięciu reagentów z porów materiału.
- Kilukrotne wykorzystanie kompozytów HKUST-1/rGO(Cu) i HKUST-1/rGO(Cu,Ce) w reakcjach syntezy cyklicznych węglanów skutkuje pogorszeniem się ich właściwości katalitycznych co wynika np. utraty porowatości lub degradacji struktury.

Badania nad bimetalicznymi strukturami MIL-100(Fe/Zn) wykazały, że:

- Materiały bimetaliczne typu MIL-100(Fe/Zn) (gdzie stężenie $Zn \geq 1\%$ wag.) można otrzymać wychodząc z $FeSO_4$ jako prekursora żelaza i Na_3BTC jako prekursora linkerów.
- Stężenie cynku w MIL-100(Fe/Zn) ma znaczący wpływ na czystość fazową i rozwinięcie powierzchni BET.
- Wprowadzenie jonów Zn^{2+} do MIL-100(Fe) powoduje wzrost kwasowości i pozytywnie wpływa na aktywność materiału MIL-100(Fe/Zn) w syntezie węglanów propylenu i styrenu.
- Po testach katalitycznych cykloaddycji CO_2 do epoksydów bimetaliczne materiały MIL-100(Fe/Zn) zachowują swoją strukturę krystaliczną, niezmienny skład chemiczny i morfologię. Pewnej zmianie ulegają natomiast ich właściwości teksturalne, co może wynikać zarówno z utraty porowatości, jak i z trudności w usunięciu reagentów z porów materiału.

Prace badawcze nad strukturami PCN-222(Zr) modyfikowanymi Cu lub/i Ce wykazały, że:

- Modyfikacja PCN-222(Zr) metodą mokrej impregnacji z wykorzystaniem wodnego roztworu $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ prowadzi do otrzymania materiałów zawierających miedź zarówno w postaci Cu^{2+} , ale i Cu^0 lub Cu^+ . Przynajmniej część wprowadzonych do PCN-222(Zr) jonów miedzi pozostaje skoordynowana w pierścieniach porfirynowych linkerów.
- Wprowadzenie miedzi do PCN-222(Zr) ma pozytywny wpływ na aktywność materiału w reakcji uwodornienia CO_2 . Stężenie miedzi w $Cu@PCN-222(Zr)$ nie ma bezpośredniego wpływu na wydajność tworzenia metanolu i selektywność reakcji. Wynika to z faktu, iż kluczowe dla aktywności katalitycznej jest zarówno stężenie Cu^0 , jak i stężenie miejsc kontaktu ZrO_2 i Cu^0 , gdzie następuje dysocjacja H_2 , a następnie jego transfer do otwartych miejsc koordynacyjnych w metalicznych węzłach.
- Wprowadzenie tlenku ceru(IV) do PCN-222(Zr) również pozytywnie wpływa na wydajność tworzenia metanolu i selektywność reakcji. Wynika to z obecności wakancji tlenowych w CeO_2 , gdyż te wspomagają adsorpcję CO_2 i stabilizują węglany, które są produktem pośrednim syntezy MeOH.

- Wprowadzenie niewielkiej ilości fazy cerowej do PCN-222(Zr) znacząco zwiększa wydajność tworzenia metanolu, co może być m.in. wynikiem oddziaływań Zr-Ce w uzyskanym PCN-222(Zr/Ce).
- Z kolei wprowadzenie miedzi do materiałów Ce@PCN-222(Zr) oraz PCN-222(Zr/Ce) negatywnie wpływa na wydajność tworzenia metanolu. Wynika to prawdopodobnie z interakcji między Ce^{4+} i Cu^0 , prowadzącej do utlenienia fazy miedziowej ($Ce^{4+} + Cu^0 \leftrightarrow Ce^{3+} + Cu^+$).
- W warunkach reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu ($T = 200^\circ C$ i $p = 18$ barów) wszystkie katalizatory na bazie PCN-222(Zr) ulegają amorfizacji i drastycznemu (w niektórych przypadkach) pogorszeniu się właściwości teksturalnych. Jednakże Cu@PCN-222(Zr) (otrzymany na drodze impregnacji PCN-222(Zr) 0,01M roztworem $Cu(Ac)_2$) może być prekursorem aktywnego katalizatora uwodornienia CO_2 .

Najważniejsze osiągnięcia wynikające z przeprowadzonych badań:

1. Opracowanie metody syntezy jednorodnych kompozytów typu HKUST-1/rGO z wykorzystaniem zredukowanego tlenku grafenu dekorowanego miedzią.
2. Zbadanie aktywności katalitycznej kompozytów HKUST-1 z materiałem grafenowym w reakcji cykloaddycji CO_2 do tlenku propylenu i tlenku styrenu.
3. Otrzymanie i zbadanie właściwości katalitycznych kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO w reakcji cykloaddycji CO_2 do tlenku styrenu.
4. Optymalizacja warunków syntezy cyklicznych węglanów na wybranych katalizatorach typu HKUST-1/rGO i Ce-HKUST-1/rGO.
5. Ocena wpływu stężenia Zn^{2+} na właściwości fizykochemiczne i aktywność katalityczną w reakcjach syntezy OCs materiałów MIL-100(Fe/Zr).
6. Zbadanie aktywności katalitycznej i stabilności katalizatorów opartych na PCN-222 w reakcji syntezy metanolu.

Wyszczególnione w punktach 2-6 rezultaty przeprowadzonych przeze mnie badań nie były do tej przedmiotem publikacji naukowych. Zrealizowane badania nie tylko pogłębiają wiedzę na temat właściwości fizykochemicznych modyfikowanych materiałów MOF i ich aktywności katalitycznej, ale mogą też wskazywać nowe ścieżki rozwoju tych

struktur. W związku z tym, na zakończenie, zasadnym jest przedstawienie **perspektyw rozwoju otrzymanych materiałów** i ich potencjału aplikacyjnego.

Pomimo iż kompozyty typu HKUST-1/rGO okazały się być niewystarczająco stabilne do wielokrotnego zastosowania w reakcjach syntezy węgla propylenu i węgla styrenu, opracowana metoda otrzymywania tychże materiałów wykorzystująca Cu/rGO otwiera nowe perspektywy modyfikowania MOF. W przedstawionej pracy z sukcesem wprowadzono $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ do kompozytów, jednakże nie jest to katalog zamknięty – prawdopodobnie możliwe będzie wprowadzenie w ten sam sposób innych związków. Zasadne będą także próby zaadoptowania metody do otrzymywania hybryd z innymi szkieletami metalo-organicznymi i materiałami węglowymi. Szeroki jest także potencjał aplikacyjny kompozytów HKUST-1/rGO. Przykładem ich zastosowania może być adsorpcja i utlenianie związków organicznych w roztworach wodnych (wyniki przeprowadzonych przez mnie badań nad adsorpcją i utlenianiem błękitu metylenowego na kompozytach HKUST-1/rGO nie zostały zamieszczone w niniejszej pracy).

Obiecującymi materiałami do zastosowania jako katalizatory syntezy cyklicznych węglanów są materiały typu MIL-100(Fe/Zn). Dalszych prac wymaga jednak ocena ich stabilności w warunkach reakcji. Możliwe jest otrzymanie materiałów MIL-100, zawierających obok jonów Fe^{3+} także inne niż Zn^{2+} jony metali, co znacznie poszerza wachlarz ich potencjalnych zastosowań (w tym w reakcji syntezy węgla propylenu, co wstępnie sprawdzono dla układów MIL-100(Fe/Co), MIL-100(Fe/Mn), MIL-100(Fe/Mg) oraz MIL-100(Fe/Ni)). Potwierdzona w niniejszej pracy niska aktywność MIL-100(Fe/Zn) modyfikowanego 2-aminopirydyną w reakcji syntezy węgla styrenu nie zamyka pola do rozwoju katalizatorów zawierających zarówno kwasowe, jak i zasadowe centra aktywne (co może wykluczyć konieczność wprowadzania do środowiska reakcji kokatalizatora). Kolejnym krokiem, który być może przyczyni się do osiągnięcia oczekiwanych wydajności cyklicznych węglanów jest zmodyfikowanie MIL-100(Fe/Zn) związkami jonowymi.

Modyfikowane struktury PCN-222 okazały się być zbyt mało stabilne, aby stosować je jako katalizatory reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu. Jednakże na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że materiały te mogą być prekursorami aktywnych katalizatorów uwodornienia CO_2 do metanolu otrzymywanych „*in situ*”. Konieczne jest zatem przeprowadzenie szczegółowych badań właściwości fizykochemicznych takiego katalizatora, w tym zbadania interakcji jakie zachodzą między jego centrami aktywnymi oraz określenia ich wpływu na mechanizm reakcji. Cenną informacją będzie również ocena aktywności katalizatora w testach prowadzonych przez czas dłuższy niż 25 h.

Spis rysunków

Rys. 1. Światowa emisja gazów cieplarnianych (a) i emisja CO ₂ z podziałem na sektory (b) w 2019. Opracowanie własne na podstawie [9–11].	16
Rys. 2. Schemat ideowy metod wychwytu CO ₂ w elektrowni Opracowano na podstawie [19].	18
Rys. 3. Metody utylizacji CO ₂ . Opracowano na podstawie [25].	20
Rys. 4. Technologie chemicznej konwersji CO ₂ (na podstawie [25]).	23
Rys. 5. Schemat procesu redukcji CO ₂ w ogniwie elektrochemicznym [58].	25
Rys. 6. Schemat syntezy jedno-, dwu- i trójwymiarowych szkieletów metalo-organicznych [75].	29
Rys. 7. Przykłady linkerów (a) i węzłów typu SBU (b) występujących w szkieletach metalo-organicznych [84].	30
Rys. 8. Schemat przedstawiający budowę wybranych MOF zbudowanych z SBU i linkerów (a), możliwe kształty SBU (b) [76,86].	31
Rys. 9. Schemat syntezy materiałów typu MOF metodą solwotermalną (a), konwencjonalną w roztworze (b), dyfuzyjną (c), jonotermiczną (d), wspomaganą mikrofalami (e), elektrochemiczną (f), sonochemiczną (g), i mechanochemiczną (h) [91].	32
Rys. 10. Modyfikacje szkieletów metalo-organicznych po syntezie. Opracowano na podstawie [109].	35
Rys. 11. Multimetaliczny MOF-74 zawierający jony dziesięciu różnych metali w strukturze (a), kombinacje jonów metali wykorzystanych do syntezy MOF-74 (b) [112].	36
Rys. 12. Seria izoretikularnych szkieletów metalo-organicznych o topologii MOF-5 [114].	37
Rys. 13. MOF-5 (a) i linkery wykorzystywane do syntezy serii modyfikowanych szkieletów metalo-organicznych o topologii MOF-5 (b) [115].	37
Rys. 14. Linkery wykorzystywane w syntezie szkieletów metalo-organicznych z rodziny UMCM oraz widoki ich sieci wzdłuż osi a. Opracowano na podstawie [118].	38
Rys. 15. Wzrost kryształów MOF-5, HKUST-1 i MIL-100 między arkuszami GO [122].	39
Rys. 16. Strategie enkapsulacji NPs w MOF podczas syntezy: „bottle-around-ship” (a) i synteza typu „one-pot” (b) [119].	39
Rys. 17. Klasyfikacja postsyntetycznych modyfikacji szkieletów metalo-organicznych [131,132]. ...	40
Rys. 18. Schemat syntezy szkieletów metalo-organicznych zawierających kobalt (L=kwasy bifenylu-1,4-dikarboksylowy) [133].	41
Rys. 19. Schemat modyfikacji MIL-101(Cr) przez immobilizację bromku 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowego [135].	42
Rys. 20. Schemat funkcjonalizacji MIL-101 przez wprowadzenie cząsteczki organicznej (bromku 1-aminoetylo-3-metyloimidazoliowego) (a), schemat metalacji linkerów porfiryńowych w PCN-222 (b) [135,136].	43
Rys. 21. Synteza UiO-66-TCAT zawierającego aniony kwasu 2,3-merkaptotereftalowego [137].	43

Rys. 22. Mezoporowaty szkielet metalo-organiczny otrzymany na drodze hydrolizy linkerów [140].	44
Rys. 23. Strategia enkapsulacji NPs w MOF po syntezie („ship-in-bottle”) [119].	45
Rys. 24. Wybrane szkielety metalo-organiczne wykorzystywane jako katalizatory [155].	47
Rys. 25. Miedziowe węzły w niemodyfikowanej strukturze HKUST-1 (a) oraz węzły zawierające pallad w modyfikowanych szkieletach o topologii HKUST-1 (b).	48
Rys. 26. Struktura MIL-100(Fe,Ni) oraz budowa węzła metalicznego zawierającego jony żelaza i niklu [175].	48
Rys. 27. Procedura enkapsulacji nanocząstek w UiO-66-NH ₂ [176].	49
Rys. 28. Procedura syntezy ImBr-MOF-545(Mn) [144].	49
Rys. 29. Koordynacyjnie nienasycona struktura HKUST-1 (a), węzeł łopatkowy występujący w HKUST-1 (b). Kolorem czarnym oznaczono atomy węgla, czerwonym atomy tlenu, niebieskim atomy miedzi i białym atomy wodoru [177].	50
Rys. 30. Model trimery żelaza(III) oraz jonu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (a), widok jednej komórki elementarnej MIL-100(Fe) (b), modele porów w MIL-100(Fe) (c), pięciokątne i sześciokątne okna porów MIL-100(Fe) (d) [193].	52
Rys. 31. Węzły metaliczne Zr ₆ (OH) ₈ (a), linkery TCCP ⁴⁺ (b), struktura PCN-222 w płaszczyźnie ab [210].	53
Rys. 32. Mechanizm cykloaddycji CO ₂ do epoksydów katalizowanej przez system katalizatorów (a) oraz katalizator dwufunkcyjny (b).	56
Rys. 33. Mechanizmy syntezy metanolu w reakcji uwodornienia CO ₂ na katalizatorach Cu. Kolorem niebieskim zaznaczono etapy wspólne dla obu prezentowanych mechanizmów. Opracowano na podstawie [255,275].	65
Rys. 34. Miejsca aktywne w Cu@UiO-66 (a), CuNPs w Cu/UiO-66-a i Cu/UiO-66-b (b), schemat syntezy CuZn@UiO-bpy na drodze postsyntetycznej metalacji (c) [45,290,293].	69
Rys. 35. Schemat syntezy kompozytów HKUST-1/GO (a) oraz HKUST-1/G(Cu) (b) [297].	76
Rys. 36. Schemat syntezy kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem metodą impregnacji pierwszej wilgotności (a) oraz z wykorzystaniem (Cu,Ce)/rGO (b).	78
Rys. 37. Schemat aparatury do badania aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia CO ₂ do metanolu.	91
Rys. 38. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów HKUST-1/GO (H1/G_A, H1/G_B) i HKUST-1/rGO (H1/G(Cu)_A, H1/G(Cu)_B) oraz ich składników, tj. HKUST-1 (H1), GO oraz Cu/rGO [297].	93
Rys. 39. Obrazy mikroskopowe SEM (a–h) i TEM (i–l) kompozytów HKUST-1/GO: H1/G_A (a,e,i), H1/G_B (b,f,j), H1/G(Cu)_A (c,g,k) i H1/G(Cu)_B (d,h,l) [297].	95
Rys. 40. Obrazy mikroskopowe SEM (a) i TEM z analizą SAED (b,c) Cu/rGO wykorzystanego w syntezie kompozytów H1/G(Cu).	96
Rys. 41. Dyfraktogram rentgenowski Cu/rGO po jego ogrzewaniu w 120 °C przez 2 h w DMF i powietrzu.	96

Rys. 42. Skład kompozytów H1/G_B (a) i H1/G(Cu)_B (b) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.....	97
Rys. 43. Widma FTIR kompozytów HKUST-1/GO i ich składników zebrane w zakresie 2000-400 cm ⁻¹	98
Rys. 44. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b) i Cu 2p (c) dla H1i kompozytów H1/G oraz H1/G(Cu) [297].	99
Rys. 45. Krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) dla GO (a) and Cu/rGO (b). Zbiorecze wykresy przedstawiające krzywe TG (c) i DTG (d) dla H1, H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A i H1/G(Cu)_B [297].....	101
Rys. 46. Fotografie kompozytów HKUST-1/GO i HKUST-1/rGO oraz ich składników [297].	102
Rys. 47. Izotermy adsorpcji–desorpcji N ₂ w warunkach standardowej temperatury i ciśnienia (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla HKUST-1, kompozytów H1/G oraz H1/G(Cu).....	103
Rys. 48. Wydajność PC oraz TOF podczas reakcji cykloaddycji CO ₂ do PO na kompozytach i ich komponentach (T = 80°C, p _{CO2} = 2 bary, t = 5 h, TBAB/PO = 5% mol., m _{kat} = 50 mg).	107
Rys. 49. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) kompozytów HKUST-1/GO oraz HKUST-1/rGO, a także ich składników wykorzystanych jako katalizatory cykloaddycji CO ₂ do PO prowadzonej w temp. 80°C. Warunki prowadzenia reakcji: t = 5 h, p = 2 barów, 50 mg kokatalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol PO, brak rozpuszczalnika.	108
Rys. 50. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek H1 _{PC} , H1/G_B _{PC} oraz H1/G(Cu)_B _{PC} po testach katalitycznych syntezy PC w temperaturach 25, 60, 80 i 100°C.....	110
Rys. 51. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) kompozytów HKUST-1/GO oraz HKUST-1/rGO, a także ich składników wykorzystanych jako katalizatory cykloaddycji CO ₂ do SO. Warunki prowadzenia reakcji: T=60°C, t= 24 h, p=2 barów, 25 mg kokatalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.	113
Rys. 52. Wydajność PC w kolejnych testach H1/G(Cu)_B w reakcji cykloaddycji CO ₂ do PO (T = 80°C, p = 2 bar, t = 5 h, 50 mg katalizatora, 18 mmol PO, TBAB/PO = 5% mol.) (a), Wydajność SC w kolejnych testach H1/G(Cu)_B w reakcji cykloaddycji CO ₂ do SO (T = 60°C, p = 2 bar, t = 24 h, 25 mg katalizatora, 18 mmol SO, TBAB/SO = 5% mol.) (b).	114
Rys. 53. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) katalizatora H1/G(Cu)_B wykorzystanego w kolejnych reakcjach syntezy PC (T = 80°C, p = 2 bar, t = 5 h, 50 mg katalizatora, 18 mmol PO, TBAB/PO = 5% mol.) i SC (T = 60°C, p = 2 bar, t = 24 h, 50 mg katalizatora, 18 mmol SO, TBAB/SO = 5% mol.)	115
Rys. 54. Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem i ich składników.	120
Rys. 55. Obrazy mikroskopowe TEM Ce@H1/G(Cu)_A: cząstki kompozytu wraz z analizą SAED potwierdzającą obecność Ce ₂ O ₃ (a), kompozyt (b) i rGO niezaangażowany w tworzenie kompozytu i cząstki kompozytu (c).....	121
Rys. 56. Obrazy mikroskopowe TEM próbki Ce@H1/G(Cu)_B: cząstki kompozytu (a), rGO niezaangażowany w tworzenie kompozytu, cząstki kompozytu i analizy SAED potwierdzające obecność Ce ₂ O ₃ oraz CuO (b).....	121

- Rys. 57. Skład kompozytów Ce@H1/G(Cu)_A (a) i Ce@H1/G(Cu)_B (b) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.121
- Rys. 58. Obraz TEM próbki (Cu,Ce)/rGO wraz z analizą SAED w wybranych miejscach.122
- Rys. 59. Wyniki analiz TEM i EDS próbki (Cu,Ce)/rGO. Obraz TEM prezentujący duże krystalicity Ce(OH)CO₃ (a). Mapowanie Cu i Ce na rGO (b). Wyznaczony za pomocą EDS skład ilościowy w wybranych obszarach próbki (c).122
- Rys. 60. Obrazy TEM dla kompozytów H1/G(Cu,Ce)_A (a, b) i H1/G(Cu,Ce)_B (c, d): arkusze rGO z prętami Ce(OH)CO₃ (obecność potwierdzone analizą SAED) (a), cząstki kompozytu H1/G(Cu,Ce)_A (b), cząstki kompozytu H1/G(Cu,Ce)_B (c), pręty Ce(OH)CO₃ (d).123
- Rys. 61. Skład kompozytów H1/G(Cu,Ce)_A (a) i H1/G(Cu,Ce)_B (b) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.123
- Rys. 62. Widma FTIR w zakresie 2000 – 400 cm⁻¹ dla kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO oraz ich komponentów.124
- Rys. 63. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b), Cu 2p (c) i Ce 3d (d) dla kompozytów Ce@H1/G(Cu) oraz H1/G(Cu,Ce).126
- Rys. 64. Krzywe TG (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) dla Cu/rGO (a) i (Cu,Ce)/rGO (b). Zbiorcze wykresy przedstawiające krzywe TG (c) i DTG (d) dla H1, Ce@H1/G(Cu)_A, Ce@H1/G(Cu)_B, H1/G(Cu,Ce)_A i H1/G(Cu,Ce)_B.128
- Rys. 65. Izotermie adsorpcji–desorpcji N₂ w standardowej temperaturze i ciśnieniu (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla HKUST-1 i kompozytów HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem; na rys a: wypełnione symbole – adsorpcja, niewypełnione – desorpcja.130
- Rys. 66. Krzywe H₂-TPR dla HKUST-1 i kompozytów Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B.131
- Rys. 67. Krzywe NH₃-TPD (a) i CO₂-TPD (b) dla H1 i kompozytów Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B.133
- Rys. 68. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) dla kompozytów Ce-HKUST-1/rGO i ich komponentów wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO. Warunki reakcji: T = 60°C, t = 24 h, p = 2 bary, 25 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.136
- Rys. 69. Obrazy mikroskopowe SEM (a-e) i TEM (f-j) materiałów (Cu,Ce)/rGOs (a,f), Ce@H1/G(Cu)_As (b,g), Ce@H1/G(Cu)_As (b,g), Ce@H1/G(Cu)_Bs (c,h), H1/G(Cu,Ce)_As (d,i) i H1/G(Cu,Ce)_Bs (e,j) po reakcji syntezy SC w warunkach: T = 60°C, t = 24 h, p = 2 bar, 25 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.137
- Rys. 70. Obrazy HAADF-STEM Ce@H1/G(Cu)_Bs (a) i H1/G(Cu,Ce)_Bs (b) wraz z mapami rozmieszczenia Cu, Ce i Br.137
- Rys. 71. Wydajność SC w reakcji cykloaddycji CO₂ do SO na H1/G(Cu,Ce)_B w funkcji temperatury (a), ciśnienia (b), masy katalizatora (c), masy kokatalizatorów (d), stosunku molowego TBAB/SO (e), czasu trwania reakcji (f), numeru cyklu katalitycznego (g).140
- Rys. 72. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b) katalizatora H1/G(Cu,Ce)_B po testach syntezy SC: po 1., 2. i 3. teście (s1-s3), po testach prowadzonych w temperaturze 60 i 80°C (s1 i s4), po testach prowadzonych przy ciśnieniu 1 i 2 bary (s1 i s5), po testach trwających

- 24 i 48 h (s1 i s6), po testach prowadzonych przy stosunku molowym TBAB/SO wynoszącym 5 i 10% (s1 i s7).....140
- Rys. 73. Dyfraktogramy rentgenowskie MOF o topologii MIL-100 w zakresie $2\theta = 0-70^\circ$ (a) i $2\theta = 1-13^\circ$ (b).....144
- Rys. 74. Obrazy mikroskopowe SEM (a–j) i TEM (k–o) szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100: M100(Fe) (a,f,k), M100(Fe/10Zn) (b,g,l), M100(Fe/20Zn) (c,h,m), M100(Fe/40Zn) (d,i,n) i M100(Fe/20Zn)-NH₂ (e,j,o).....146
- Rys. 75. Skład szkieletów metalo-organicznych M100(Fe/10Zn) (a), M100(Fe/20Zn) (b), M100(Fe/40Zn) (c) i M100(Fe/20Zn)-NH₂ (d) określony za pomocą EDS w wybranych punktach.....147
- Rys. 76. Obraz mikroskopowy TEM próbki M100(Fe/20Zn)-NH₂ z mapami EDS pierwiastków Fe, Zn i N.147
- Rys. 77. Widma FTIR MIL-100(Fe) i jego analogów zebrane w zakresie 4000-700 cm⁻¹ (w FEUP) (a) oraz 700-400 cm⁻¹ (w PWR) (b).148
- Rys. 78. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b), Fe 2p (c) i Zn 2p (d) dla M100(Fe) oraz M100(Fe/20Zn)..149
- Rys. 79. Zbiorcze wykresy przedstawiające krzywe TG (a) i DTG (b) dla M100(Fe), M100(Fe/10Zn), M100(Fe/20Zn), M100(Fe/40Zn) i M100(Fe/20Zn)-NH₂.....150
- Rys. 80. Izotermi adsorpcji–desorpcji N₂ w standardowej temperaturze i ciśnieniu (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla materiałów na bazie MIL-100.152
- Rys. 81. Krzywe H₂-TPR dla MIL-100(Fe) i jego modyfikowanych analogów.....153
- Rys. 82. Krzywe NH₃-TPD (a) i CO₂-TPD (b) dla M100(Fe), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/20Zn)-NH₂.156
- Rys. 83. Dyfraktogramy rentgenowskie zebrane w zakresie $2\theta = 0-70^\circ$ (a) i $2\theta = 1-13^\circ$ (b) oraz widma FTIR zebrane w zakresie 400-700 cm⁻¹ (c), 700-400 cm⁻¹ (d) dla MOF o topologii MIL-100 po reakcji cykloaddycji CO₂ do PO.160
- Rys. 84. Dyfraktogramy rentgenowskie zebrane w zakresie $2\theta = 0-70^\circ$ (a) i $2\theta = 1-13^\circ$ (b) oraz widma FTIR zebrane w zakresie 4000-700 cm⁻¹ (c), 700-400 cm⁻¹ (d) dla MOF o topologii MIL-100 po reakcji cykloaddycji CO₂ do SO.160
- Rys. 85. Obrazy mikroskopowe SEM (a,b,d,f) i TEM (g,h,i,j) oraz mapy O, Fe i Zn (c,d): M100(Fe)_{SPC} (a,g), M100(Fe/20Zn)_{SPC} (b,c,h), M100(Fe/20Zn)_{SSC(1)} (d,e,i), i M100(Fe/20Zn)-NH₂_{SPC} (e,j). Warunki reakcji T = 60°C, t = 5 lub 24 h, p = 3 lub 6 bar, 50 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol PO lub SO, brak rozpuszczalnika.162
- Rys. 86. Skład M100(Fe/20Zn)-NH₂_{S120} określony za pomocą EDS w wybranych punktach. Warunki reakcji T = 120°C, t = 24 h, p = 6 bar, 50 mg katalizatora, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.162
- Rys. 87. Dyfraktogramy rentgenowskie szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 w zakresie $2\theta = 2-58^\circ$ (a) i $18-54^\circ$ (b).167
- Rys. 88. Obrazy mikroskopowe SEM (a–e) i TEM (f–m) MOF o topologii PCN-222: P222(Zr) (a,f), Cu@P222(Zr)_A (b,g), Cu@P222(Zr)_B (c,h), Ce@P222(Zr) (d,i,k) i (Cu,Ce)@P222(Zr) (e,j,l).169

- Rys. 89 Obrazy mikroskopowe SEM (a,c) i TEM (b,d) MOF o topologii PCN-222: P222(Zr/Ce) (a,b) i Cu@P222(Zr/Ce) (c,d).169
- Rys. 90. Obrazy mikroskopowe TEM Cu@P222(Zr)_A (a) i (Cu,Ce)@P222(Zr) (b) wraz z analizami SAED potwierdzającymi obecność Cu i CeO₂ w próbkach.170
- Rys. 91. Obrazy mikroskopowe TEM próbek o topologii PCN-222 z mapami EDS pierwiastków Zr, Ce i Cu: Cu@P222(Zr)_A (a), Cu@P222(Zr)_B (b), Ce@P222(Zr) (c), (Cu,Ce)@P222(Zr) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).....170
- Rys. 92. Widma FTIR materiałów na bazie PCN-222 zebrane w zakresie 4000-700 cm⁻¹(w FEUP) (a) oraz 700-400 cm⁻¹ (w PWR) (b).171
- Rys. 93. Widma XPS C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c), Zr 3d (d), Cu 2p (e) i Ce 3d (f) PCN-222 i jego analogów.173
- Rys. 94. Zbiorcze wykresy przedstawiające krzywe TG (a) i DTG (b) dla P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) i Cu@P222(Zr/Ce).....174
- Rys. 95. Izotermie adsorpcji–desorpcji N₂ w standardowej temperaturze i ciśnieniu (STP) (a) i rozkład wielkości porów (b) dla szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222.175
- Rys. 96. Krzywe NH₃-TPD dla P222(Zr) (a), Cu@P222(Zr)_A (b), (Cu,Ce)@P222(Zr) (c), P222(Zr/Ce) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).....177
- Rys. 97. Krzywe CO₂-TPD dla P222(Zr) (a), Cu@P222(Zr)_A (b), (Cu,Ce)@P222(Zr) (c), P222(Zr/Ce) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).....178
- Rys. 98. Krzywe H₂-TPD dla P222(Zr) (a), Cu@P222(Zr)_A (b), (Cu,Ce)@P222(Zr) (c), P222(Zr/Ce) (d) oraz Cu@P222(Zr/Ce) (e).....179
- Rys. 99. STY i selektywność do CH₃OH w reakcji uwodornienia CO₂ prowadzonej na P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A i Cu@P222(Zr)_B (a) oraz Ce@P222(Zr), (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) i Cu@P222(Zr/Ce) (b). Warunki reakcji: T = 200°C, p = 18 bar, H₂/CO₂ = 3:1, m_{kat} = 200 mg.180
- Rys. 100. STY i selektywność do CH₃OH w reakcji uwodornienia CO₂ prowadzonej na P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, Cu@P222(Zr)_B, Ce@P222(Zr) i P222(Zr/Ce), (Cu,Ce)@P222(Zr) i Cu@P222(Zr/Ce) po 25 h testu. Warunki reakcji: T = 200°C, p = 18 bar, H₂/CO₂ = 3:1, m_{kat} = 200 mg.180
- Rys. 101. Dyfraktogramy rentgenowskie (a) i widma FTIR (b,c) PCN-222(Zr) modyfikowanych miedzią, cerem lub miedzią i cerem wykorzystanych jako katalizatory w reakcji uwodornienia CO₂.183
- Rys. 102. Obrazy mikroskopowe SEM (a–f) i TEM (g–l) szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 przetestowane w reakcji uwodornienia CO₂: P222(Zr)s (a,g), Cu@P222(Zr)_As (b,h), Cu@P222(Zr)_Bs (c,i), Ce@P222(Zr)s (d,j), (Cu,Ce)@P222(Zr)s (e,k) i Cu@P222(Zr/Ce)s (f,l).184

Spis tabel

Tab. 1. Metody oddzielania CO ₂ ze spalin [19].	19
Tab. 2. Utylizacja CO ₂ z wykorzystaniem metod bezpośrednich i pośrednich (szacunkowo) [25,27].20	
Tab. 3. Właściwości katalizatorów stosowanych w procesach chemicznej konwersji CO ₂ (na podstawie [57,58,60–62,68–71]).	27
Tab. 4. Spis odczynników wykorzystanych do syntezy badanych katalizatorów.	73
Tab. 5. Ilości i naważki prekursorów metali wykorzystanych w syntezie M100(Fe/Zn)_A oraz M100(Fe/Zn)_B.	79
Tab. 6. Ilości i naważki prekursorów metali wykorzystanych w syntezie M100(Fe/xZn).	80
Tab. 7. Ilości i naważki Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O i (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ wykorzystanych podczas modyfikacji PCN-222(Zr).	82
Tab. 8. Średnie wielkości krystalitów HKUST-1 i Cu w otrzymanych kompozytach.	94
Tab. 9. Procentowy udział wiązań i stosunek Cu ²⁺ /Cu ⁺ w HKUST-1 i jego kompozytów z GO i Cu/rGO (obliczone z powierzchni pod pikami zdekonwoluuowanych widm XPS C 1s, O 1s i Cu 2p). .99	
Tab. 10. Skład jakościowy i ilościowy kompozytów określony wykorzystując TGA i ICP-AES.	102
Tab. 11. Właściwości teksturalne kompozytów HKUST-1/GO i ich składników. S _{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V _{total} – całkowita objętość porów, V _{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.	104
Tab. 12. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1, H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A, H1/G(Cu)_B wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO ₂ do PO. Warunki reakcji: T = 80°C, t = 5 h, p = 2 barów, 50 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol PO, brak rozpuszczalnika.	108
Tab. 13. Wydajność PC oraz TOF na katalizatorach H1, H1/G_B i H1/G(Cu)_B w temperaturach 25, 60, 80 i 100°C. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne katalizatorów po reakcji prowadzonej w T=60 i 80°C...109	
Tab. 14. Wydajność SC oraz TOF reakcji cykloaddycji CO ₂ do SO prowadzonej w różnych temperaturach i czasach reakcji w obecności TBAB, kompozytów i ich składników (p _{CO2} = 2 bary, TBAB/SO = 5% mol.).	112
Tab. 15. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1, H1/G_A, H1/G_B, H1/G(Cu)_A, H1/G(Cu)_B wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO ₂ do SO. Warunki reakcji: T = 60 lub 80°C, t = 5 lub 24 h, p = 2 barów, 25 lub 50 mg kokatalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.	113
Tab. 16 Średnia wielkość krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1/G(Cu)_B wykorzystanych w kolejnych reakcjach syntezy PC (T = 80°C, p = 2 bar, t = 5 h, 50 mg katalizatora, 18 mmol PO, TBAB/PO = 5% mol.) i SC (T = 60°C, p = 2 bar, t = 24 h, 50 mg katalizatora, 18 mmol SO, TBAB/SO = 5% mol.).	115

Tab. 17. Średnie wielkości krystalitów HKUST-1, Cu, CuO i Ce(OH)CO ₃ w otrzymanych kompozytach.....	120
Tab. 18. Procentowy udział wiązań, stosunek Cu ²⁺ /Cu ⁺ /Cu ⁰ oraz Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ w kompozytach HKUST-1/rGO modyfikowanych cerem, obliczone z powierzchni pod pikami zdekonwoluuowanych widm XPS C 1s, O 1s, Cu 2p i Ce 3d.....	127
Tab. 19. Skład jakościowy i ilościowy kompozytów Ce-HKUST-1/rGO i ich składników, który określono za pomocą TGA i ICP-AES.....	129
Tab. 20. Właściwości teksturalne kompozytów typu Ce-HKUST-1/rGO i ich składników. S _{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V _{total} – całkowita objętość porów, V _{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.....	130
Tab. 21. Konsumpcja H ₂ podczas H ₂ -TPR.....	132
Tab. 22. Stężenie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) miejsc aktywnych obliczone na podstawie NH ₃ -TPD i CO ₂ -TPD dla H1 i kompozytów Ce@H1/G(Cu)_B oraz H1/G(Cu,Ce)_B.....	133
Tab. 23. Wydajność SC oraz TOF reakcji cykloaddycji CO ₂ do SO prowadzonej w obecności TBAB, kompozytów i ich składników (p _{CO2} = 2 bary, t = 24 h).....	135
Tab. 24. Średni rozmiar krystalitów HKUST-1 i Ce(OH)CO ₃ w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (200) i (012) oraz właściwości teksturalne H1s, (Cu,Ce)/rGOs i kompozytów wykorzystanych jako katalizatory w reakcji cykloaddycji CO ₂ do SO. Warunki reakcji: T = 60°C, t = 24 h, p = 2 bary, 25 mg katalizatora, 0,9 mmol TBAB, 18 mmol SO, brak rozpuszczalnika.....	136
Tab. 25. Średnia wielkość krystalitów HKUST-1 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200) oraz właściwości teksturalne H1/G(Cu,Ce)_B wykorzystanego w kolejnych testach katalitycznych (s1-s3) lub prowadzonych w różnych warunkach temperatury (s1 i s4), ciśnienia (s1 i s5), czasu trwania reakcji (s1 i s6) i stosunku molowym TBAB/SO (s1 i s7). We wszystkich testach użyto 25 mg katalizatora i nie zastosowano rozpuszczalnika.....	141
Tab. 26. Średni rozmiar krystalitów szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100 w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (220). Skład ilościowy próbek określony metodą ICP-AES.....	145
Tab. 27. Udział wiązań, stosunek Fe ²⁺ /Fe ³⁺ oraz zawartość jonów Zn ²⁺ w próbkach M100(Fe) i M100(Fe/20Zn), obliczone z powierzchni pod pikami widm XPS C 1s, O 1s, Fe 2p i Zn 2p.....	149
Tab. 28. Skład ilościowy szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100 określony za pomocą TGA.....	151
Tab. 29. Właściwości teksturalne szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100. S _{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V _{total} – całkowita objętość porów, V _{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.....	152
Tab. 30. Konsumpcja H ₂ podczas testów H ₂ -TPR próbek MIL-100(Fe) i jego modyfikowanych analogów.....	154
Tab. 31. Stężenie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) miejsc aktywnych obliczone na podstawie NH ₃ -TPD i CO ₂ -TPD dla M100(Fe), M100(Fe/20Zn) oraz M100(Fe/20Zn)-NH ₂	156
Tab. 32. Wydajność węglanu cyklicznego (OCs = PC lub SC) oraz TOF reakcji cykloaddycji CO ₂ do epoksydów prowadzonej w obecności MIL-100(Fe) lub jego analogów i TBAB (T = 60°C, p _{CO2} = 3 bary, TBAB/epoksyd = 5%).....	158

Tab. 33. Wydajność SC oraz TOF reakcji cykloaddycji CO ₂ do SO prowadzonej w obecności M100(Fe/20Zn) lub M100(Fe/20Zn)-NH ₂ (t = 24 h, reakcje prowadzono bez obecności kokatalizatora).	159
Tab. 34. Średnia wielkość krystalitów MIL-100 w kierunku prostopadłym płaszczyzny (220) oraz właściwości teksturalne MIL-100(Fe) i jego analogów wykorzystanych w reakcji cykloaddycji CO ₂ do PO lub SO prowadzonej w różnych warunkach temperatury, ciśnienia, czasu trwania reakcji, stosunku molowym TBAB/epoksyd, a także w kolejnych testach katalitycznych. We wszystkich testach użyto 50 mg katalizatora i nie zastosowano rozpuszczalnika.....	161
Tab. 35. Skład ilościowy próbek o topologii PCN-222 określony metodą ICP-AES.	168
Tab. 36. Średni rozmiar krystalitów szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) i (200).	168
Tab. 37. Procentowy udział wiązań, stosunek Cu ²⁺ /(Cu ⁰ lub Cu ⁺) oraz Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ w materiałach na bazie PCN-222 obliczone z powierzchni pod pikami zdekonwoluwanych widm XPS C 1s, O 1s, N 1s, Zr 3d, Cu 2p i Ce 3d.	173
Tab. 38. Skład jakościowy szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222 określony za pomocą TGA.	174
Tab. 39. Właściwości teksturalne szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222. S _{BET} – powierzchnia właściwa określona metodą BET, V _{total} – całkowita objętość porów, V _{micro} – objętość mikroporów i d – średnia średnica porów.	176
Tab. 40. Stężenie kwasowych (AS) i zasadowych (BS) miejsc aktywnych obliczone na podstawie NH ₃ -TPD i CO ₂ -TPD dla P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) oraz Cu@P222(Zr/Ce).	178
Tab. 41. Desorpcja H ₂ podczas H ₂ -TPD dla P222(Zr), Cu@P222(Zr)_A, (Cu,Ce)@P222(Zr), P222(Zr/Ce) oraz Cu@P222(Zr/Ce).	179
Tab. 42. Średni rozmiar krystalitów PCN-222 w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (100) i (200) oraz właściwości teksturalne P222(Zr)s, Cu@P222(Zr)_As, Cu@P222(Zr)_Bs, Ce@P222(Zr)s, (Cu,Ce)@P222(Zr)s, P222(Zr/Ce)s oraz Cu@P222(Zr/Ce)s wykorzystanych w reakcji uwodornienia CO ₂	183

Załączniki

Tab. Z1. Przegląd wybranych katalizatorów do cykloaddycji CO ₂ do epoksydów.	201
Tab. Z2. Przegląd katalizatorów uwodornienia CO ₂	207
Tab. Z3. Zestawienie warunków syntezy HKUST-1 i ich komponentów.....	211
Tab. Z4. Zestawienie warunków syntezy materiałów o topologii MIL-100.	212
Tab. Z5. Zestawienie warunków syntezy materiałów o topologii PCN-222.....	213

Tab. Z1. Przegląd wybranych katalizatorów do cykloaddycji CO₂ do epoksydów.

<i>katalizatory homogeniczne</i>										
katalizator	ilość kat.	epoksyd	ilość epoksydu	kokat.	stosunek molowy	T	p	t [h]	wydajność	odn. lit.
	[mmol]		[mmol]		kokat./epoksyd [%]	[°C]	[bar]		[%]	
Cr(salophen)	0,025	SO	1,66	TBAB	1,5	25	1	24	93	[229]
[Al(salen)] ₂ O	0,05	PO	2	TBAB	2,5	0	1	3	77	[230]
[Al(salen)] ₂ O	0,05	SO	2	TBAB	2,5	25	1	3	62	[230]
Co(III) complex	0,0214	PO	21,5	DMAP	0,2	130	20,7	5	99	[232]
Co(III) complex	0,0214	SO	21,5	DMAP	0,2	130	20,7	5	71	[232]
Zn(salen)	0,05	PO	2	TBAI	2,5	45	10	18	90	[233]
Zn(salen)	0,05	SO	2	TBAI	2,5	45	10	18	66	[233]
Mg(II) porphyrin catalyst(Br)	5	1,2-HO	10	-	-	120	17	3	99	[234]
Mg(II) porphyrin catalyst(Cl)	5	1,2-HO	10	-	-	120	17	3	48	[234]
Mg(II) porphyrin catalyst(I)	5	1,2-HO	10	-	-	120	17	3	7	[234]
Mn(salen)(Br)	7,5	PO	28,6	-	-	140	b.d.	3	70	[235]
Mn(salen)(Br)	7,5	SO	17,5	-	-	140	b.d.	3	92	[235]
Nd(C ₅ H ₅) ₃ (THF)	0,0255	SO	0,01	TBAI	0,8	85	1	24	93	[221]
Nd(C ₅ H ₅) ₃ (THF)	0,0255	1,2-HO	0,01	TBAI	0,8	85	1	24	84	[221]
TBAI	8,12	SO	250	-	-	60	1	22	80	[237]
TBAI	67,7	SO	166	TBAB	47	120	1	4	83	[237]
BMImBF ₄	2,5	PO	100	-	-	110	25	6	100	[238]
BMImBF ₄	1,5	PO	100	-	-	110	25	6	80,2	[238]

<i>katalizatory homogeniczne c.d.</i>										
katalizator	ilość kat.	epoksyd	ilość epoksydu	kokat.	stosunek molowy	T	p	t [h]	wydajność	odn. lit.
	[mmol]		[mmol]		kokat./epoksyd [%]	[°C]	[bar]		[%]	
BMImPF ₆	1,5	PO	100	-	-	110	20	6	11,3	[238]
BPyBF ₄	1,5	PO	100	-	-	110	20	6	25,3	[238]
[C ₄ MIM][Br]-SiO ₂ +ZnCl ₂	b.d.+0,05	PO	0,143	-	-	110	15	1	95	[239]
[C ₄ MIM][Br]-SiO ₂ +ZnBr ₂	b.d.+0,05	PO	0,143	-	-	110	15	1	96	[239]
[C ₄ MIM][Br]-SiO ₂ +CoCl ₂	b.d.+0,05	PO	0,143	-	-	110	15	1	67	[239]
[C ₄ MIM][Br]-SiO ₂ +ZnCl ₂	b.d.+0,05	PO	0,143	-	-	110	15	1	71	[239]
SiO ₂ -PPN(I)	0,038	SO	4,4	-	-	100	1	20,5	89	[240]
PhOH	0,9	PO	45	NaI/PPh ₃	2/2	120	40	4	100	[241]
<i>katalizatory heterogeniczne</i>										
katalizator	ilość kat.	epoksyd	ilość epoksydu	kokat.	stosunek molowy	T	p	t [h]	wydajność	odn. lit.
	[mg]		[mmol]		kokat./epoksyd [%]	[°C]	[bar]		[%]	
Ce _{0,7} Zr _{0,3} O ₂	1000	PO	14,3	-	-	150	60	24	96	[242]
Ce _{0,7} Zr _{0,3} O ₂	1000	SO	8,7	-	-	150	60	24	87	[242]
MgO-ZrO ₂ (Zr:Mg=7:3)	200	PO	20	-	-	150	10	15	63,6	[52]
HZSM-5	50	PO	10	TPAB	0,5	120	10	8	70	[54]
ZnHZSM-5	50	PO	10	TPAB	0,5	120	10	8	85	[54]
ZnHZSM-5	50	PO	10	TPAB	0,5	140	10	8	99	[54]
ZnHZSM-5	50	SO	10	TPAB	0,5	140	10	8	99	[54]

<i>katalizatory heterogeniczne c.d.</i>										
katalizator	ilość kat.	epoksyd	ilość epoksydu	kokat.	stosunek molowy	T	p	t [h]	wydajność	odn. lit.
	[mg]		[mmol]		kokat./epoksyd [%]	[°C]	[bar]		[%]	
SBA-15	100	ECH	18	-	-	120	6,9	4	9,3	[243]
Ti-SBA-15	100	ECH	18	-	-	120	6,9	4	17,3	[243]
Ti-SBA-15-pr-Ade	100	ECH	18	-	-	120	6,9	4	83,7	[243]
Ti-SBA-15-pr-Ade	100	PO	18	-	-	120	6,9	6	81,8	[243]
Ti-SBA-15-pr-Ade	100	SO	18	-	-	120	6,9	8	88,9	[243]
<i>katalizatory heterogeniczne na bazie MOF</i>										
Mg-MOF-74	20	SO	5	-	-	100	20	4	95	[82]
Co-MOF-74	20	SO	5	-	-	100	20	4	96	[78]
Ni-TCPE	b.d.	SO	20	TBAB	1,5	100	10	12	99	[245]
ZIF-8	100	ECH	18	-	-	80	7	4	43,7	[247]
ZIF-8-f	100	ECH	18	-	-	80	7	4	73,1	[247]
HKUST-1	40,3	PO	18	TBAB	1,7	25	8	24	3	[80]
HKUST-1	40,3	SO	18	TBAB	1,1	25	8	48	10	[80]
HKUST-1	18,9	PO	25	TBAB	7.2	25	1	48	49	[168]
HKUST-1	8,8	PO	20	TBAB	10	25	1	48	65	[169]
HKUST-1	79,8	PO	500	TBAB	1.5	25	1	48	57	[250]
HKUST-1	79,8	PO	500	TBAB	1.5	120	7	4	98	[250]
HKUST-1	4,5	SO	5	TBAB	1	60	1	8	78	[251]
HKUST-1	20	SO	5	-	-	100	20	4	48	[170]
HKUST-1	50	PO	18	TBAB	5	80	2	5	63	ta praca
HKUST-1	25	SO	18	TBAB	5	60	2	24	58	ta praca
HKUST-1/GO_B	50	PO	18	TBAB	5	80	2	5	84	ta praca

katalizatory heterogeniczne na bazie MOF c.d.

katalizator	ilość kat. [mg]	epoksyd	ilość epoksydu [mmol]	kokat.	stosunek molowy kokat./epoksyd [%]	T [°C]	p [bar]	t [h]	wydajność [%]	odn. lit.
HKUST-1/GO_B	25	SO	18	TBAB	5	60	2	24	60	ta praca
HKUST-1/G(Cu)_B	50	PO	18	TBAB	5	80	2	5	86	ta praca
HKUST-1/G(Cu)_B	50	SO	18	TBAB	5	80	2	5	60	ta praca
HKUST-1/G(Cu)_B	25	SO	18	TBAB	5	60	2	24	61	ta praca
Ce@HKUST-1/G(Cu)_B	25	SO	18	TBAB	5	60	2	24	63	ta praca
HKUST-1/G(Cu,Ce)_B	25	SO	18	TBAB	5	60	2	24	67	ta praca
HKUST-1/G(Cu,Ce)_B	25	SO	18	TBAB	10	80	2	24	98	ta praca
MIL-100(Cr)	40	SO	15	TBAB	1	60	80	3	50	[164]
MIL-100(Cr)	40	SO	15	TBAI	1	60	80	3	43	[164]
MIL-100(Cr)	40	SO	15	TBACl	1	60	80	3	9	[164]
MIL-100(Cr)	40	SO	15	PPNBr	1	60	80	3	54	[164]
MIL-100(Fe)	50	PO	18	TBAB	5	60	3	5	31	ta praca
MIL-100(Fe)	50	SO	18	TBAB	5	60	3	24	54	ta praca
MIL-100(Fe)	40	SO	15	TBAB	1	60	80	3	11	[164]
MIL-100(Fe)	40	SO	15	TBAI	1	60	80	3	19	[164]
MIL-100(Fe)-KF	b.d.	ECH	b.d.	TBAI	1,6	60	15	4,2	75	[252]
MIL-100(Fe)-NO	b.d.	ECH	b.d.	TBAI	1,6	60	15	4,2	48	[252]
MIL-100(Fe)-KF	b.d.	ECH	b.d.	TMAB	1,6	60	15	4,2	28	[252]
MIL-100(Fe)-NO	b.d.	ECH	b.d.	TMAB	1,6	60	15	4,2	36	[252]
MIL-100(Fe/10Zn)	50	PO	18	TBAB	5	60	3	5	53	ta praca
MIL-100(Fe/10Zn)	50	SO	18	TBAB	5	60	3	24	76	ta praca
MIL-100(Fe/20Zn)	50	PO	18	TBAB	5	60	3	5	92	ta praca

<i>katalizatory heterogeniczne na bazie MOF c.d.</i>										
katalizator	ilość kat.	epoksyd	ilość epoksydu	kokat.	stosunek molowy	T	p	t [h]	wydajność	odn. lit.
	[mg]		[mmol]		kokat./epoksyd [%]	[°C]	[bar]		[%]	
MIL-100(Fe/20Zn)	50	SO	18	TBAB	5	60	3	24	80	ta praca
MIL-100(Fe/20Zn)-NH ₂	50	SO	18	-	-	120	6	24	1	ta praca
MIL-100(Fe/40Zn)	50	PO	18	TBAB	5	60	3	5	78	ta praca
MIL-100(Fe/40Zn)	50	SO	18	TBAB	5	60	3	24	58	ta praca
Cr-MIL-101-2AMP	25	PO	20	-	-	60	10	12	95	[174]
Cr-MIL-101-2AMP	25	SO	20	-	-	60	10	12	81	[174]
Cr-MIL-101	50	PO	18	TBAB	1,7	25	8	24	82	[80]
Cr-MIL-101	50	SO	18	TBAB	3,3	25	8	48	95	[80]
Fe-MIL-101	50	PO	18	TBAB	1,7	25	8	24	95	[80]
Fe-MIL-101	50	SO	18	TBAB	3,3	25	8	48	93	[80]
Al-MIL-101-NH ₂	b.d.	SO	105	TBAB	0,14	120	18	12	99	[246]
UiO-66-NH ₂	30	SO	5	-	-	100	20	4	96	[170]
UiO-66-NH ₂	b.d.	SO	30,6	-	-	70	10	6	41	[176]
UiO-66-NH ₂	b.d.	SO	30,6	TBAB	0,11	70	10	6	52	[176]
Ni@UiO-66-NH ₂	b.d.	SO	30,6	-	-	70	10	6	45	[176]
Ni@UiO-66-NH ₂	b.d.	SO	30,6	TBAB	0,11	70	10	6	83	[176]
Ni@UiO-66-NH ₂	b.d.	SO	30,6	TBAB	0,11	120	10	6	99	[176]
NU-1000	5,6	SO	0,2	TBAB	10	25	1	56	46	[244]
Hf-NU-1000	5,6	SO	0,2	TBAB	10	25	1	56	100	[244]
Hf-NU-1000	5,6	PO	0,2	TBAB	10	25	1	26	100	[244]
PCN-222	b.d.	PO	30	TBAB	10	50	1	24	66	[212]
PCN-222(Co)	b.d.	PO	30	TBAB	10	50	1	24	99	[212]
PCN-222(Zn)	b.d.	PO	30	TBAB	10	50	1	24	99	[212]

<i>katalizatory heterogeniczne na bazie MOF c.d.</i>										
katalizator	ilość kat.	epoksyd	ilość epoksydu	kokat.	stosunek molowy	T	p	t [h]	wydajność	odn. lit.
	[mg]		[mmol]		kokat./epoksyd [%]	[°C]	[bar]		[%]	
PCN-222	5	1,2-DO	0,2	TBAB	6	25	1	27	58	[136]
PCN-222(Co)	5	1,2-DO	0,2	TBAB	6	25	1	27	73	[136]
PCN-222	5	1,2-BO	0,2	TBAB	6	25	1	12	67	[136]
PCN-222(Co)	5	1,2-BO	0,2	TBAB	6	25	1	12	99	[136]
MOF-545	20	SO	2	-	-	60	5	2	3	[144]
MOF-545(Mn)	20	SO	2	-	-	60	5	2	8	[144]
ImBr-MOF-545(Mn)	20	SO	2	-	-	60	5	2	97	[144]
PCN-222(Co)	10	PO	5	TBAB	4,3	50	1	20	91	[218]
PCN-222(Co)@MTTB	10	PO	5	TBAB	4,3	50	1	20	100	[218]
PCN-222(Co)@MTTB	10	SO	5	TBAB	4,3	50	1	20	65	[218]

Tab. Z2. Przegląd katalizatorów uwodornienia CO₂.

<i>standardowe katalizatory metaliczne</i>								
katalizator	T [°C]	p [MPa]	stosunek molewy H ₂ /CO ₂	GHSV [h ⁻¹]/ WHSV [cm ³ g ⁻¹ h ⁻¹]	STY [g _{MeOH} kg _{kat} ⁻¹ h ⁻¹]/ [g _{MeOH} kg _M ⁻¹ h ⁻¹]	stopień konwersji CO ₂ [%]	selektywność do CH ₃ OH [%]	odn. lit.
CuO _(40% wag.) /ZrO ₂	240	5	4	b.d.	b.d.	6,6	68	[280]
CuO _(49% wag.) /ZrO ₂	240	5	4	b.d.	b.d.	5,4	69	[280]
Cu-ZrO ₂	200	0,9	3	b.d.	23,36	1,75	77,5	[281]
5-Cu-ZrO ₂	260	5	3	60000	32,96	1,5	32	[283]
Cu ₃₀ Zr ₇₀ O	250	3	3	7500	27,84	2,0	65,0	[43]
5-Cu-CeO ₂	260	5	3	60000	8,0	0,5	25	[283]
Cu ₃₀ Ce ₇₀ O	250	3	3	7500	23,68	3,1	64,5	[43]
Cu-ZnO	200	0,9	3	b.d.	10,56	3,0	19,4	[281]
CuO _(49% wag.) /ZnO	240	5	4	b.d.	b.d.	4,4	63	[280]
CuO _(40% wag.) /Al ₂ O ₃	240	5	4	b.d.	b.d.	1,7	47	[280]
CuO _(40% wag.) /TiO ₂	240	5	4	b.d.	b.d.	4,1	59	[280]
CuO _(40% wag.) /SiO ₂	240	5	4	b.d.	b.d.	0	0	[280]
Cu-ZrO ₂ -ZnO	200	0,9	3	b.d.	44,16	7,36	36,1	[281]
Cu/ZnO/ZrO ₂	220	8	3	3300	181	21	68	[267]
ZnOCu/ZrO ₂	200	3	3	8800	b.d.	4,6	75	[282]
ZnOCu/ZrO ₂	220	3	3	8800	b.d.	9,5	54	[282]
Ce _x OCu/ZrO ₂	200	3	3	8800	b.d.	2,1	71	[282]
ZnOCu/CeO ₂	200	3	3	8800	b.d.	1,8	87	[282]
ZnOCu/CeZrO ₂	200	3	3	8800	b.d.	5,7	88	[282]
ZnOCu/CeZrO ₂	220	3	3	8800	b.d.	9,9	74	[282]

<i>standardowe katalizatory metaliczne c.d.</i>								
katalizator	T [°C]	p [MPa]	stosunek molekowy H ₂ /CO ₂	GHSV [h ⁻¹]/	STY	stopień	selektywność	odn. lit.
				WHSV	[g _{MeOH} kg _{kat} ⁻¹ h ⁻¹]/	konwersji CO ₂	do CH ₃ OH	
				[cm ³ g ⁻¹ h ⁻¹]	[g _{MeOH} kg _M ⁻¹ h ⁻¹]	[%]	[%]	
Cu ₃₀ Ce ₁₅ Zr ₅₅ O	250	3	3	7500	72,96	5,5	61,8	[43]
Cu ₃₀ Ce ₃₅ Zr ₃₅ O	250	3	3	7500	164,8	14,3	53,8	[43]
Cu ₃₀ Ce ₅₅ Zr ₁₅ O	250	3	3	7500	75,2	8,3	42,2	[43]
5-Cu-CeO ₂ /ZrO ₂	260	5	3	60000	48,64	1,7	42	[283]
10-Cu-CeO ₂ /ZrO ₂	260	5	3	60000	27,20	2,0	41	[283]
15-Cu-CeO ₂ /ZrO ₂	260	5	3	60000	19,20	2,1	39	[283]
25-Cu-CeO ₂ /ZrO ₂	260	5	3	60000	7,68	1,2	46	[283]
Au/ZnO	240	0,5	3	b.d.	7,30	0,4	49,0	[268]
Au/ZnO	240	5,0	3	b.d.	23,04	1,0	70,0	[268]
Au/ZnO/ZrO ₂	220	8,0	3	3300	13	1,5	100	[267]
Ag/ZnO/ZrO ₂	220	8,0	3	3300	15	2	97,0	[267]
Pd/ZnO	250	2,0	3	b.d.	79,04	11,1	59,0	[269]
Pd/In ₂ O ₃	300	5,0	4	21000	885	20,5	72,1	[42]
Pt/In ₂ O ₃	250	5,0	4	21000	316	6,6	84,0	[270]
Pt/In ₂ O ₃	300	5,0	4	21000	542	17,6	54,0	[270]
In ₂ O ₃	300	5,0	4	21000	352	8,2	71,2	[42]
In ₂ O ₃	300	5,0	4	16000	215	b.d.	b.d.	[271]
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	5,0	4	16000	321	5,2	99,8	[271]
ZnO-ZrO ₂	315	5,0	4	24000	248	10,0	90,0	[272]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	250	4	3	12000	115,3/230	9,72	42,2	[47]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	250	4	3	6000	50,1/100	10,24	40,1	[47]
komercyjny Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	250	3	3	2600	44,7/90	6,30	68,6	[47]

katalizatory na bazie szkieletów metalo-organicznych c.d.

katalizator	T [°C]	p [MPa]	stosunek molewy H ₂ /CO ₂	GHSV [h ⁻¹]/	STY	stopień	selektywność	odn. lit.
				WHSV	[g _{MeOH} kg _{kat} ⁻¹ h ⁻¹]/	konwersji CO ₂	do CH ₃ OH	
				[cm ³ g ⁻¹ h ⁻¹]	[g _{MeOH} kg _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹]	[%]	[%]	
7Cu/3ZnO/AlFumMOF	230	5	3	10000	34,4	45,6	12,9	[285]
15Cu/6,4ZnO/AlFumMOF	230	5	3	10000	56,5	29,8	6,9	[285]
Pd-ZnO@ZIF-8	250	4,5	3	19200	360	6,6	79	[286]
Pd-ZnO@ZIF-8	270	4,5	3	19200	470	9,3	74	[286]
MOF-808-Zn-4	250	4	3	4500	30,4	2,1	>99	[294]
UiO-66(Zr)	200	1,8	3	b.d.	0,9	b.d.	3,5	[46]
PCN-222(Zr)	200	1,8	3	10000	1,5	0,005	72	ta praca
UiO-66(Ce/Zr)	200	1,8	3	b.d.	0,9	b.d.	28,7	[46]
PCN-222(Zr/Ce)	200	1,8	3	10000	7,7	0,022	93	ta praca
Ce@PCN-222(Zr)	200	1,8	3	10000	6,0	0,017	91	ta praca
Cu/UiO-66(Zr)	200	1,8	3	b.d.	1,5/15,0	b.d.	59	[46]
Cu/UiO-66-a	250	3,2	3	11667	2358,4	<5	30	[45]
Cu/UiO-66-b	250	3,2	3	11667	35,3	<5	8	[45]
Cu/UiO-66-a-low	250	3,2	3	11667	5,0	<5	~90	[45]
Cu/UiO-66-a-high	250	3,2	3	11667	675,3	<5	18	[45]
Cu<UiO-66	175	1	3	b.d.	b.d.	~1,3	100	[290]
Cu@UiO-66	250	4	3	12000	25,2/380	1,72	60,2	[47]
Cu/Zr-UiO-66	220	0,2	5	b.d.	3,4	b.d.	~95	[289]
Cu@PCN-222(Zr)_A	200	1,8	3	10000	43,9/1185,7	0,125	98	ta praca
Cu@PCN-222(Zr)_B	200	1,8	3	10000	5,1/199,2	0,016	90	ta praca
Cu/Zr-UiO-66-NH ₃	220	0,2	5	b.d.	3,4	b.d.	~98	[289]
Cu/Zr-UiO-66-COOH	220	0,2	5	b.d.	12,2	b.d.	~97	[289]

<i>katalizatory na bazie szkieletów metalo-organicznych c.d.</i>								
katalizator	T [°C]	p [MPa]	stosunek molewy H ₂ /CO ₂	GHSV [h ⁻¹]/ WHSV [cm ³ g ⁻¹ h ⁻¹]	STY [g _{MeOH} kg _{kat} ⁻¹ h ⁻¹]/ [g _{MeOH} kg _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹]	stopień konwersji CO ₂ [%]	selektywność do CH ₃ OH [%]	odn. lit.
Cu/ZnO/UiO-66	250	4	3	12000	9,3/150	0,44	85,3	[47]
Cu/ZnO _x @UiO-66	250	4	3	12000	74,4/1270	3,51	86,1	[47]
Cu/ZnO _x @UiO-66	250	4	3	6000	45,7/780	4,39	84,2	[47]
Cu/ZnO _x @UiO-66	250	4	3	18000	97,3/1660	3,00	87,5	[47]
35-CuZnO@UiO-66-2.5	220	3	3	2400	b.d.	13,0	53,0	[288]
35-CuZnO@UiO-66-2.5	240	3	3	2400	76,8	18,5	49,2	[288]
35-CuZnO@UiO-66-2.5	260	3	3	2400	b.d.	21,9	39,2	[288]
ZnO/Zr ₁₂ -bpdc	250	4	3	4800	110	7,5	>95	[292]
Cu@UiO-bpy	250	4	3	1600	0,19	5,6	51,9	[293]
CuZn@UiO-bpy	250	4	3	1600	1,12	17,4	85,6	[293]
CuZn@UiO-bpy	250	4	3	18000	2,59	3,3	100	[293]
(Cu,Ce)@PCN-222(Zr)	200	1,8	3	10000	2,2/103,7	0,007	80	ta praca
Cu/UiO-66(Ce/Zr)	200	1,8	3	b.d.	1,3/12,7	b.d.	56	[46]
Cu@PCN-222(Zr/Ce)	200	1,8	3	10000	1,2/39,2	0,004	71	ta praca
Cu/Hf-UiO-66	220	0,2	5	b.d.	11,9	b.d.	~96	[289]
CuO/S-UiO-66	240	3	3	18000	2648,8	2,43	76,8	[295]

Kolorem niebieskim oznaczono wartości GHSV i STY wyrażonej w [g_{MeOH} kg_{kat}⁻¹ h⁻¹].

Kolorem czerwonym oznaczono wartości WHSV i STY wyrażonej w [g_{MeOH} kg_{Cu}⁻¹ h⁻¹].

Tab. Z3. Zestawienie warunków syntez HKUST-1 i ich komponentów.

<i>Dekorowanie GO</i>							
Oznaczenie próbki	Prekursor metalu	Rozpuszczalnik	Objętość roztworu soli [ml]	Stężenie roztworu [M]	Czynnik redukujący	T [°C]	t [h]
Cu/rGO	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O	woda destylowana	130	2,54	hydrazyna	80	2
(Cu,Ce)/rGO	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O	woda destylowana	130	2,54 (stężenie Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O)	hydrazyna	80	2
	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O			2,54 (stężenie Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O)			
<i>Synteza HKUST-1 i kompozytów zawierających HKUST-1</i>							
Oznaczenie próbki	Wykorzystany materiał węglowy	Prekursor metalu	Linker	Rozpuszczalnik	Metoda syntezy	T [°C]	t [h]
H1	-	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	S	120	24
H1/G_A	GO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	S	120	24
H1/G_B	GO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	SM	120	24
H1/G(Cu)_A	Cu/rGO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	S	120	24
H1/G(Cu)_B	Cu/rGO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	SM	120	24
H1/G(Cu,Ce)_A	(Cu,Ce)/rGO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	S	120	24
H1/G(Cu,Ce)_B	(Cu,Ce)/rGO	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	H ₃ BTC	DMF	SM	120	24
<i>Modyfikacja kompozytów HKUST-1/rGO metodą impregnacji pierwszej wilgotności</i>							
Oznaczenie próbki	Materiał wyjściowy	Prekursor nanoszonego metalu	Rozpuszczalnik	Objętość roztworu użytego do impregnacji [ml]	Stężenie roztworu Ce ³⁺ [M]	T _{roz. prek.} [°C]	t _{roz. prek.} [h]
Ce@H1/G(Cu)_A	H1/G(Cu)_A	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	woda destylowana	1	0,125	RT/160	6/12
Ce@H1/G(Cu)_B	H1/G(Cu)_B	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	woda destylowana	1	0,125	RT/160	6/12

RT – temperatura pokojowa; S – metoda solwotermalna; SM – metoda solwotermalna z mieszaniem

Tab. Z4. Zestawienie warunków syntez materiałów o topologii MIL-100.

<i>Synteza szkieletów metalo-organicznych o topologii MIL-100</i>								
Oznaczenie próbki	Prekursor metalu I	Prekursor metalu II	Stosunek molowy prekursorów metali użyty w syntezie	Linker	Rozpuszczalnik	Metoda syntezy	T [°C]	t [h]
M100(Fe)_H	FeCl ₃ ·6H ₂ O	-	1:0	H ₃ BTC	Woda destylowana	H	160	15
M100(Fe/Zn)_HA	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	9:1	H ₃ BTC	Woda destylowana	H	160	15
M100(Fe/Zn)_HB	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	7:3	H ₃ BTC	Woda destylowana	H	160	15
M100(Fe/Zn)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	1:0	Na ₃ BTC	Woda destylowana	KM	RT	12
M100(Fe/10Zn)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	9:1	Na ₃ BTC	Woda destylowana	KM	RT	12
MIL-100(Fe/20Zn)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	4:1	Na ₃ BTC	Woda destylowana	KM	RT	12
MIL-100(Fe/40Zn)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	3:2	Na ₃ BTC	Woda destylowana	KM	RT	12
<i>Funkcjonalizacja MIL-100(Fe_20Zn) przez koordynowanie 2-aminopirydyny do węzłów metalicznych</i>								
Oznaczenie próbki	Materiał wyjściowy	Wprowadzany związek	Rozpuszczalnik	Objętość rozp. [ml]	Stężenie 2-aminopirydyny [M]	T [°C]	t [h]	
M100(Fe/20Zn)-NH₂	MIL-100(Fe_20Zn)	2-aminopirydyna	toluen/dichlorometan	15/30	0,038	60	20	

RT – temperatura pokojowa; H – metoda hydrotermalna; KM – metoda konwencjonalna z mieszaniem

Tab. Z5. Zestawienie warunków syntezy materiałów o topologii PCN-222.

<i>Synteza szkieletów metalo-organicznych o topologii PCN-222</i>								
Oznaczenie próbki	Prekursor metalu I	Prekursor metalii II	Linker	Rozpuszczalnik	Czynnik krystalizujący	Metoda syntezy	T [°C]	t [h]
P222(Zr)	ZrCl ₂ O·8H ₂ O	-	H ₆ TCPP	DMF	TFA	S	120	18
P222(Zr/Ce)	ZrCl ₂ O·8H ₂ O	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	H ₆ TCPP	DMF	TFA	S	120	18
<i>Modyfikacja PCN-222 metodą impregnacji mokrej</i>								
Oznaczenie próbki	Materiał wyjściowy	Prekursor nanoszonego metalii	Rozpuszczalnik	Objętość roztworu użytego do impregnacji [ml]	Stężenie roztworu użytego do impregnacji [M]	T [°C]	t [h]	
Cu@P222(Zr)_A	PCN-222(Zr)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O	Woda destylowana	150	0,01	RT	22	
Cu@P222(Zr)_B	PCN-222(Zr)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O	Woda destylowana	150	0,003	RT	22	
Ce@P222(Zr)	PCN-222(Zr)	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Woda destylowana	150	0,01	RT	22	
(Cu,Ce)@P222(Zr)	PCN-222(Zr)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Woda destylowana	150	0,01 (stężenie Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O) 0,01 (stężenie (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆)	RT	22	
Cu@PCN-222(Zr/Ce)	PCN-222(Zr/Ce)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O	Woda destylowana	150	0,01	RT	22	

RT – temperatura pokojowa; S – metoda solwotermalna

Wykaz cytowanej literatury

1. Mitchell, J.F.B. The “Greenhouse” Effect and Climate Change. *Rev. Geophys.* **1989**, *27*, 115, doi:10.1029/RG027i001p00115.
2. Yoro, K.O.; Daramola, M.O. Rozdział 1 - CO₂ Emission Sources, Greenhouse Gases, and the Global Warming Effect. In *Advances in Carbon Capture*; Rahimpour, M.R., Farsi, M., Makarem, M.A., Eds.; Woodhead Publishing, 2020; s. 3–28 ISBN 978-0-12-819657-1.
3. Le Treut, H.; Somerville, R.; Cubasch, U.; Ding, Y.; Mauritzen, C.; Mokssit, A.; Peterson, T.; Prather, M. Historical Overview of Climate Change Science. Rozdział 1. **2007**.
4. Donat, M.G.; Sillmann, J.; Fischer, E.M. Rozdział 3 - Changes in Climate Extremes w Observations and Climate Model Simulations. From the Past to the Future. In *Climate Extremes and Their Implications for Impact and Risk Assessment*; Sillmann, J., Sippel, S., Russo, S., Eds.; Elsevier, 2020; s. 31–57 ISBN 978-0-12-814895-2.
5. Orimoloye, I.R.; Mazinyo, S.P.; Kalumba, A.M.; Ekundayo, O.Y.; Nel, W. Implications of Climate Variability and Change on Urban and Human Health: A Review. *Cities* **2019**, *91*, 213–223, doi:10.1016/j.cities.2019.01.009.
6. Root, T.L.; Price, J.T.; Hall, K.R.; Schneider, S.H.; Rosenzweig, C.; Pounds, J.A. Fingerprints of Global Warming on Wild Animals and Plants. *Nature* **2003**, *421*, 57–60, doi:10.1038/nature01333.
7. Lacis, A.A.; Schmidt, G.A.; Rind, D.; Ruedy, R.A. Atmospheric CO₂: Principal Control Knob Governing Earth’s Temperature. *Science* **2010**, *330*, 356–359, doi:10.1126/science.1190653.
8. Schmidt, G.A.; Ruedy, R.A.; Miller, R.L.; Lacis, A.A. Attribution of the Present-Day Total Greenhouse Effect. *J. Geophys. Res.* **2010**, *115*, D20106, doi:10.1029/2010JD014287.
9. World Greenhouse Gas Emissions: 2019 dostępne online: <https://www.wri.org/data/world-greenhouse-gas-emissions-2019> (dostęp 24.06.2023).
10. Ritchie, H.; Roser, M.; Rosado, P. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *Our World in Data* **2020**.
11. Friedlingstein, P.; O’Sullivan, M.; Jones, M.W.; Andrew, R.M.; Gregor, L.; Hauck, J.; Le Quéré, C.; Luijkx, I.T.; Olsen, A.; Peters, G.P.; et al. Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data* **2022**, *14*, 4811–4900, doi:10.5194/essd-14-4811-2022.
12. Mac Dowell, N.; Fennell, P.S.; Shah, N.; Maitland, G.C. The Role of CO₂ Capture and Utilization in Mitigating Climate Change. *Nature Clim Change* **2017**, *7*, 243–249, doi:10.1038/nclimate3231.
13. Tollefson, J. Carbon Emissions Hit New High: Warning from COP27. *Nature* **2022**, doi:10.1038/d41586-022-03657-w.
14. Nawrocki, T.L.; Jonek-Kowalska, I. Efficiency of Polish Energy Companies in the Context of EU Climate Policy. *Energies* **2023**, *16*, 826, doi:10.3390/en16020826.
15. Famulska, T.; Kaczmarzyk, J.; Grząba-Włoszek, M. Environmental Taxes in the Member States of the European Union—Trends in Energy Taxes. *Energies* **2022**, *15*, 8718, doi:10.3390/en15228718.
16. EU Carbon Permits - Price - Chart - Historical Data - News dostępne online: <https://tradingeconomics.com/commodity/carbon> (dostęp 20.06.2024).
17. Pires, J.C.M.; Martins, F.G.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Simões, M. Recent Developments on Carbon Capture and Storage: An Overview. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 1446–1460, doi:10.1016/j.cherd.2011.01.028.
18. Gao, W.; Liang, S.; Wang, R.; Jiang, Q.; Zhang, Y.; Zheng, Q.; Xie, B.; Toe, C.Y.; Zhu, X.; Wang, J.; et al. Industrial Carbon Dioxide Capture and Utilization: State of the Art and Future Challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8584–8686, doi:10.1039/D0CS00025F.
19. Fu, L.; Ren, Z.; Si, W.; Ma, Q.; Huang, W.; Liao, K.; Huang, Z.; Wang, Y.; Li, J.; Xu, P. Research Progress on CO₂ Capture and Utilization Technology. *Journal of CO₂ Utilization* **2022**, *66*, 102260, doi:10.1016/j.jcou.2022.102260.
20. Olajire, A.A. CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications – A Review. *Energy* **2010**, *35*, 2610–2628, doi:10.1016/j.energy.2010.02.030.

21. Godin, J.; Liu, W.; Ren, S.; Xu, C.C. Advances in Recovery and Utilization of Carbon Dioxide: A Brief Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 105644, doi:10.1016/j.jece.2021.105644.
22. Moreira, M.A.; Ribeiro, A.M.; Ferreira, A.F.P.; Rodrigues, A.E. Cryogenic Pressure Temperature Swing Adsorption Process for Natural Gas Upgrade. *Separation and Purification Technology* **2017**, *173*, 339–356, doi:10.1016/j.seppur.2016.09.044.
23. Svendsen, H.F.; Hessen, E.T.; Mejdell, T. Carbon Dioxide Capture by Absorption, Challenges and Possibilities. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171*, 718–724, doi:10.1016/j.cej.2011.01.014.
24. Zhang, S.; Shen, Y.; Wang, L.; Chen, J.; Lu, Y. Phase Change Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture: Principle, Advances, and Challenges. *Applied Energy* **2019**, *239*, 876–897, doi:10.1016/j.apenergy.2019.01.242.
25. Kamkeng, A.D.N.; Wang, M.; Hu, J.; Du, W.; Qian, F. Transformation Technologies for CO₂ Utilisation: Current Status, Challenges and Future Prospects. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *409*, 128138, doi:10.1016/j.cej.2020.128138.
26. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. State of the Art and Perspectives in Catalytic Processes for CO₂ Conversion into Chemicals and Fuels: The Distinctive Contribution of Chemical Catalysis and Biotechnology. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 2–45, doi:10.1016/j.jcat.2016.04.003.
27. Naims, H. Economics of Carbon Dioxide Capture and Utilization—a Supply and Demand Perspective. *Environ Sci Pollut Res* **2016**, *23*, 22226–22241, doi:10.1007/s11356-016-6810-2.
28. Nikolai, P.; Rabiyyat, B.; Aslan, A.; Ilmutdin, A. Supercritical CO₂: Properties and Technological Applications - A Review. *J. Therm. Sci.* **2019**, *28*, 394–430, doi:10.1007/s11630-019-1118-4.
29. Slade, R.; Bauen, A. Micro-Algae Cultivation for Biofuels: Cost, Energy Balance, Environmental Impacts and Future Prospects. *Biomass and Bioenergy* **2013**, *53*, 29–38, doi:10.1016/j.biombioe.2012.12.019.
30. Tan, X.B.; Lam, M.K.; Uemura, Y.; Lim, J.W.; Wong, C.Y.; Lee, K.T. Cultivation of Microalgae for Biodiesel Production: A Review on Upstream and Downstream Processing. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2018**, *26*, 17–30, doi:10.1016/j.cjche.2017.08.010.
31. Siddiki, Sk.Y.A.; Mofijur, M.; Kumar, P.S.; Ahmed, S.F.; Inayat, A.; Kusumo, F.; Badruddin, I.A.; Khan, T.M.Y.; Nghiem, L.D.; Ong, H.C.; et al. Microalgae Biomass as a Sustainable Source for Biofuel, Biochemical and Biobased Value-Added Products: An Integrated Biorefinery Concept. *Fuel* **2022**, *307*, 121782, doi:10.1016/j.fuel.2021.121782.
32. Khan, M.A.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Liu, Y.; Zhang, X.; Guo, J.; Chang, S.W.; Nguyen, D.D.; Wang, J. Biohydrogen Production from Anaerobic Digestion and Its Potential as Renewable Energy. *Renewable Energy* **2018**, *129*, 754–768, doi:10.1016/j.renene.2017.04.029.
33. Lovley, D.R.; Nevin, K.P. Electrobiocommodities: Powering Microbial Production of Fuels and Commodity Chemicals from Carbon Dioxide with Electricity. *Current Opinion in Biotechnology* **2013**, *24*, 385–390, doi:10.1016/j.copbio.2013.02.012.
34. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: From CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742, doi:10.1021/cr4002758.
35. Alper, E.; Yuksel Orhan, O. CO₂ Utilization: Developments in Conversion Processes. *Petroleum* **2017**, *3*, 109–126, doi:10.1016/j.petlm.2016.11.003.
36. Hou, Z.; Chen, P.; Fang, H.; Zheng, X.; Yashima, T. Production of Synthesis Gas via Methane Reforming with CO₂ on Noble Metals and Small Amount of Noble-(Rh-) Promoted Ni Catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 555–561, doi:10.1016/j.ijhydene.2005.06.010.
37. Sokolov, S.; Kondratenko, E.V.; Pohl, M.-M.; Barkschat, A.; Rodemerck, U. Stable Low-Temperature Dry Reforming of Methane over Mesoporous La₂O₃-ZrO₂ Supported Ni Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *113–114*, 19–30, doi:10.1016/j.apcatb.2011.09.035.
38. Abdullah, B.; Abd Ghani, N.A.; Vo, D.-V.N. Recent Advances in Dry Reforming of Methane over Ni-Based Catalysts. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *162*, 170–185,

- doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.176.
39. Li, W.; Wang, H.; Jiang, X.; Zhu, J.; Liu, Z.; Guo, X.; Song, C. A Short Review of Recent Advances in CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts. *RSC Advances* **2018**, *8*, 7651–7669, doi:10.1039/C7RA13546G.
 40. Ye, R.-P.; Ding, J.; Gong, W.; Argyle, M.D.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Russell, C.K.; Xu, Z.; Russell, A.G.; Li, Q.; et al. CO₂ Hydrogenation to High-Value Products via Heterogeneous Catalysis. *Nat Commun* **2019**, *10*, 5698, doi:10.1038/s41467-019-13638-9.
 41. Chen, C.-S.; Cheng, W.-H.; Lin, S.-S. Mechanism of CO Formation in Reverse Water–Gas Shift Reaction over Cu/Al₂O₃ Catalyst. *Catalysis Letters* **2000**, *68*, 45–48, doi:10.1023/A:1019071117449.
 42. Rui, N.; Wang, Z.; Sun, K.; Ye, J.; Ge, Q.; Liu, C. CO₂ Hydrogenation to Methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and Oxygen Vacancy. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *218*, 488–497, doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.069.
 43. Shi, Z.; Tan, Q.; Wu, D. Ternary Copper-Cerium-Zirconium Mixed Metal Oxide Catalyst for Direct CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *219*, 263–272, doi:10.1016/j.matchemphys.2018.08.038.
 44. Din, I.U.; Alotaibi, M.A.; Alharthi, A.I.; Al-Shalwi, M.N.; Alshehri, F. Green Synthesis Approach for Preparing Zeolite Based Co-Cu Bimetallic Catalysts for Low Temperature CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Fuel* **2022**, *330*, 125643, doi:10.1016/j.fuel.2022.125643.
 45. Zhu, Y.; Zheng, J.; Ye, J.; Cui, Y.; Koh, K.; Kovarik, L.; Camaioni, D.M.; Fulton, J.L.; Truhlar, D.G.; Neurock, M.; et al. Copper-Zirconia Interfaces in UiO-66 Enable Selective Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Nat Commun* **2020**, *11*, 5849, doi:10.1038/s41467-020-19438-w.
 46. Stawowy, M.; Ciesielski, R.; Maniecki, T.; Matus, K.; Łużny, R.; Trawczynski, J.; Silvestre-Albero, J.; Łamacz, A. CO₂ Hydrogenation to Methanol over Ce and Zr Containing UiO-66 and Cu/UiO-66. *Catalysts* **2020**, *10*, 39, doi:10.3390/catal10010039.
 47. Yang, Y.; Xu, Y.; Ding, H.; Yang, D.; Cheng, E.; Hao, Y.; Wang, H.; Hong, Y.; Su, Y.; Wang, Y.; et al. Cu/ZnOx@UiO-66 Synthesized from a Double Solvent Method as an Efficient Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4367–4375, doi:10.1039/D0CY02450C.
 48. Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; C. Krebs, F. The Teraton Challenge. A Review of Fixation and Transformation of Carbon Dioxide. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 43–81, doi:10.1039/B912904A.
 49. Luo, J.; Larrosa, I. C–H Carboxylation of Aromatic Compounds through CO₂ Fixation. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3317–3332, doi:10.1002/cssc.201701058.
 50. North, M.; Pasquale, R.; Young, C. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1514–1539, doi:10.1039/C0GC00065E.
 51. Huang, W.; Xie, K.-C.; Wang, J.-P.; Gao, Z.-H.; Yin, L.-H.; Zhu, Q.-M. Possibility of Direct Conversion of CH₄ and CO₂ to High-Value Products. *Journal of Catalysis* **2001**, *201*, 100–104, doi:10.1006/jcat.2001.3223.
 52. Lin, Y.-F.; Lai, Y.-R.; Sung, H.-L.; Chung, T.-W.; Lin, K.-Y.A. Design of Amine-Modified Zr–Mg Mixed Oxide Aerogel Nanoarchitectonics with Dual Lewis Acidic and Basic Sites for CO₂/Propylene Oxide Cycloaddition Reactions. *Nanomaterials (Basel)* **2022**, *12*, 3442, doi:10.3390/nano12193442.
 53. Munshi, P.; Beckman, E.J. Effect of Incubation of CO₂ and Lewis Acid on the Generation of Toluic Acid from Toluene and CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1059–1062, doi:10.1021/ie801524e.
 54. Zhao, Q.-N.; Song, Q.-W.; Liu, P.; Zhang, Q.-X.; Gao, J.-H.; Zhang, K. Catalytic Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates through Multifunctional Zinc-Modified ZSM-5 Zeolite. *Chinese Journal of Chemistry* **2018**, *36*, 187–193, doi:10.1002/cjoc.201700573.
 55. Seki, T.; Kokubo, Y.; Ichikawa, S.; Suzuki, T.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. Mesoporous Silica-Catalysed Continuous Chemical Fixation of CO₂ with N,N'-Dimethylethylenediamine in supercritical CO₂: The Efficient Synthesis of 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone. *Chem. Commun.* **2009**, 349–351, doi:10.1039/B817879H.
 56. Liang, J.; Huang, Y.-B.; Cao, R. Metal–Organic Frameworks and Porous Organic Polymers for

- Sustainable Fixation of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *378*, 32–65, doi:10.1016/j.ccr.2017.11.013.
57. Snoeckx, R.; Bogaerts, A. Plasma Technology – a Novel Solution for CO₂ Conversion? *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5805–5863, doi:10.1039/C6CS00066E.
 58. Malik, K.; Singh, S.; Basu, S.; Verma, A. Electrochemical Reduction of CO₂ for Synthesis of Green Fuel. *WIREs Energy and Environment* **2017**, *6*, e244, doi:10.1002/wene.244.
 59. Zhou, F.; Liu, S.; Yang, B.; Wang, P.; Alshammari, A.S.; Deng, Y. Highly Selective Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide on Silver Electrode with Aqueous Ionic Liquids. *Electrochemistry Communications* **2014**, *46*, 103–106, doi:10.1016/j.elecom.2014.06.023.
 60. Chi, D.; Yang, H.; Du, Y.; Lv, T.; Sui, G.; Wang, H.; Lu, J. Morphology-Controlled CuO Nanoparticles for Electroreduction of CO₂ to Ethanol. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37329–37332, doi:10.1039/C4RA05415F.
 61. Singh, S.; Phukan, B.; Mukherjee, C.; Verma, A. Salen Ligand Complexes as Electrocatalysts for Direct Electrochemical Reduction of Gaseous Carbon Dioxide to Value Added Products. *RSC Adv.* **2014**, *5*, 3581–3589, doi:10.1039/C4RA09818H.
 62. Wu, J.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. *Advanced Science* **2017**, *4*, 1700194, doi:10.1002/advs.201700194.
 63. Sohn, Y.; Huang, W.; Taghipour, F. Recent Progress and Perspectives in the Photocatalytic CO₂ Reduction of Ti-Oxide-Based Nanomaterials. *Applied Surface Science* **2017**, *396*, 1696–1711, doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.240.
 64. Baran, T.; Dibenedetto, A.; Aresta, M.; Kruczała, K.; Macyk, W. Photocatalytic Carboxylation of Organic Substrates with Carbon Dioxide at Zinc Sulfide with Deposited Ruthenium Nanoparticles. *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 708–715, doi:10.1002/cplu.201300438.
 65. Logan, M.W.; Ayad, S.; Adamson, J.D.; Dilbeck, T.; Hanson, K.; Uribe-Romo, F.J. Systematic Variation of the Optical Bandgap in Titanium Based Isorecticular Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Reduction of CO₂ under Blue Light. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11854–11863, doi:10.1039/C7TA00437K.
 66. Olajire, A.A. A Review of Mineral Carbonation Technology in Sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2013**, *109*, 364–392, doi:10.1016/j.petrol.2013.03.013.
 67. Pescarmona, P.P. Cyclic Carbonates Synthesised from CO₂: Applications, Challenges and Recent Research Trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2021**, *29*, 100457, doi:10.1016/j.cogsc.2021.100457.
 68. Das, S.; Pérez-Ramírez, J.; Gong, J.; Dewangan, N.; Hidajat, K.; C. Gates, B.; Kawi, S. Core–Shell Structured Catalysts for Thermocatalytic, Photocatalytic, and Electrocatalytic Conversion of CO₂. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 2937–3004, doi:10.1039/C9CS00713J.
 69. Zeng, F.; Mebrahtu, C.; Xi, X.; Liao, L.; Ren, J.; Xie, J.; Heeres, H.J.; Palkovits, R. Catalysts Design for Higher Alcohols Synthesis by CO₂ Hydrogenation: Trends and Future Perspectives. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *291*, 120073, doi:10.1016/j.apcatb.2021.120073.
 70. Vakili, R.; Gholami, R.; Stere, C.E.; Chansai, S.; Chen, H.; Holmes, S.M.; Jiao, Y.; Hardacre, C.; Fan, X. Plasma-Assisted Catalytic Dry Reforming of Methane (DRM) over Metal–Organic Frameworks (MOFs)-Based Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *260*, 118195, doi:10.1016/j.apcatb.2019.118195.
 71. Kiatkittipong, K.; Mohamad Shukri, M.A.A.; Kiatkittipong, W.; Lim, J.W.; Show, P.L.; Lam, M.K.; Assabumrungrat, S. Green Pathway in Utilizing CO₂ via Cycloaddition Reaction with Epoxide—A Mini Review. *Processes* **2020**, *8*, 548, doi:10.3390/pr8050548.
 72. Yaghi, O.M.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nature* **1995**, *378*, 703–706, doi:10.1038/378703a0.
 73. Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M.P.; Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1715–1724, doi:10.1351/PAC-REC-12-11-20.
 74. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2334–2375, doi:10.1002/anie.200300610.
 75. Wang, S.; Wang, Q.; Feng, X.; Wang, B.; Yang, L. Explosives in the Cage: Metal–Organic

- Frameworks for High-Energy Materials Sensing and Desensitization. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1701898, doi:10.1002/adma.201701898.
76. Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Iii, T.G.; et al. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593, doi:10.1039/C4CS00003J.
77. Kandiah, M.; Nilsen, M.H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E.A.; Bonino, F.; Lillerud, K.P. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6632–6640, doi:10.1021/cm102601v.
78. Cho, H.-Y.; Yang, D.-A.; Kim, J.; Jeong, S.-Y.; Ahn, W.-S. CO₂ Adsorption and Catalytic Application of Co-MOF-74 Synthesized by Microwave Heating. *Catalysis Today* **2012**, *185*, 35–40, doi:10.1016/j.cattod.2011.08.019.
79. Chui, S.S.-Y.; Lo, S.M.-F.; Charmant, J.P.H.; Orpen, A.G.; Williams, I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283*, 1148–1150, doi:10.1126/science.283.5405.1148.
80. Zalomaeva, O.V.; Maksimchuk, N.V.; Chibiryayev, A.M.; Kovalenko, K.A.; Fedin, V.P.; Balzhinimaev, B.S. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides or Olefins and CO₂ Catalyzed by Metal-Organic Frameworks and Quaternary Ammonium Salts. *Journal of Energy Chemistry* **2013**, *22*, 130–135, doi:10.1016/S2095-4956(13)60017-0.
81. Nourian, M.; Zadehahmadi, F.; Kardanpour, R.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Bahadori, M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Magnetically Recoverable NH₂-MIL-101(Al) as an Elegant Nanoreactor. *Catalysis Communications* **2017**, *94*, 42–46, doi:10.1016/j.catcom.2017.02.010.
82. Yang, D.-A.; Cho, H.-Y.; Kim, J.; Yang, S.-T.; Ahn, W.-S. CO₂ Capture and Conversion Using Mg-MOF-74 Prepared by a Sonochemical Method. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6465–6473, doi:10.1039/C1EE02234B.
83. Eddaoudi, M.; Moler, D.B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T.M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330, doi:10.1021/ar000034b.
84. Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444, doi:10.1126/science.1230444.
85. Schoedel, A. Rozdział 2 - Secondary Building Units of MOFs. W *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*; Mozafari, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2020; pp. 11–44 ISBN 978-0-12-816984-1.
86. Guillerm, V.; Kim, D.; Eubank, J.F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M.S.; Eddaoudi, M. A Supermolecular Building Approach for the Design and Construction of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6141–6172, doi:10.1039/C4CS00135D.
87. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969, doi:10.1021/cr200304e.
88. Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B.P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function. *Acta Cryst B* **2014**, *70*, 3–10, doi:10.1107/S2052520613029557.
89. Han, Y.; Yang, H.; Guo, X.; Han, Y.; Yang, H.; Guo, X. *Synthesis Methods and Crystallization of MOFs*; IntechOpen, 2020; ISBN 978-1-83880-224-0.
90. Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F.X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655, doi:10.1021/cr9003924.
91. Sharanyakanth, P.S.; Radhakrishnan, M. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Its Application in Food Packaging: A Critical Review. *Trends in Food Science & Technology* **2020**, *104*, 102–116, doi:10.1016/j.tifs.2020.08.004.
92. Dai, J.; Xiao, X.; Duan, S.; Liu, J.; He, J.; Lei, J.; Wang, L. Synthesis of Novel Microporous Nanocomposites of ZIF-8 on Multiwalled Carbon Nanotubes for Adsorptive Removing Benzoic Acid from Water. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *331*, 64–74, doi:10.1016/j.cej.2017.08.090.
93. Bian, Y.; Xiong, N.; Zhu, G. Technology for the Remediation of Water Pollution: A Review

- on the Fabrication of Metal Organic Frameworks. *Processes* **2018**, *6*, 122, doi:10.3390/pr6080122.
94. Parnham, E.R.; Morris, R.E. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005–1013, doi:10.1021/ar700025k.
95. Freudenmann, D.; Wolf, S.; Wolff, M.; Feldmann, C. Ionic Liquids: New Perspectives for Inorganic Synthesis? *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11050–11060, doi:10.1002/anie.201100904.
96. Klinowski, J.; Paz, F.A.A.; Silva, P.; Rocha, J. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 321–330, doi:10.1039/C0DT00708K.
97. Vaitis, C.; Sourkouni, G.; Argiris, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and Ultrasound: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry* **2019**, *52*, 106–119, doi:10.1016/j.ultsonch.2018.11.004.
98. Zhan, G.; Zeng, H.C. Alternative Synthetic Approaches for Metal–Organic Frameworks: Transformation from Solid Matters. *Chem. Commun.* **2016**, *53*, 72–81, doi:10.1039/C6CC07094A.
99. Case: How Many MOFs Are There in the CSD? - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) dostępne online: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/support/case/?caseid=9833bd2c-27f9-4ff7-8186-71a9b415f012> (dostęp 24.02.2023).
100. Mallakpour, S.; Nikkhoo, E.; Hussain, C.M. Application of MOF Materials as Drug Delivery Systems for Cancer Therapy and Dermal Treatment. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *451*, 214262, doi:10.1016/j.ccr.2021.214262.
101. Li, P.; Chen, Q.; Wang, T.C.; Vermeulen, N.A.; Mehdi, B.L.; Dohnalkova, A.; Browning, N.D.; Shen, D.; Anderson, R.; Gómez-Gualdrón, D.A.; et al. Hierarchically Engineered Mesoporous Metal–Organic Frameworks toward Cell-Free Immobilized Enzyme Systems. *Chem* **2018**, *4*, 1022–1034, doi:10.1016/j.chempr.2018.03.001.
102. Hönicke, I.M.; Senkowska, I.; Bon, V.; Baburin, I.A.; Bönisch, N.; Raschke, S.; Evans, J.D.; Kaskel, S. Balancing Mechanical Stability and Ultrahigh Porosity in Crystalline Framework Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 13780–13783, doi:10.1002/anie.201808240.
103. Bhardwaj, S.K.; Bhardwaj, N.; Kaur, R.; Mehta, J.; Sharma, A.L.; Kim, K.-H.; Deep, A. An Overview of Different Strategies to Introduce Conductivity in Metal–Organic Frameworks and Miscellaneous Applications Thereof. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14992–15009, doi:10.1039/C8TA04220A.
104. Kong, X.-J.; Li, J.-R. An Overview of Metal–Organic Frameworks for Green Chemical Engineering. *Engineering* **2021**, *7*, 1115–1139, doi:10.1016/j.eng.2021.07.001.
105. Tong, P.-H.; Zhu, L.; Zang, Y.; Li, J.; He, X.-P.; James, T.D. Metal–Organic Frameworks (MOFs) as Host Materials for the Enhanced Delivery of Biomacromolecular Therapeutics. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 12098–12110, doi:10.1039/D1CC05157A.
106. Duan, W.; Qiao, S.; Zhuo, M.; Sun, J.; Guo, M.; Xu, F.; Liu, J.; Wang, T.; Guo, X.; Zhang, Y.; et al. Multifunctional Platforms: Metal–Organic Frameworks for Cutaneous and Cosmetic Treatment. *Chem* **2021**, *7*, 450–462, doi:10.1016/j.chempr.2020.11.018.
107. Rowe, J.M.; Soderstrom, E.M.; Zhu, J.; Usov, P.M.; Morris, A.J. Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Two New Zr(IV) Metal–Organic Frameworks Based on Anthracene Derivatives. *Can. J. Chem.* **2018**, *96*, 875–880, doi:10.1139/cjc-2017-0445.
108. Li, Z.-G.; Li, K.; Dong, L.-Y.; Guo, T.-M.; Azeem, M.; Li, W.; Bu, X.-H. Acoustic Properties of Metal–Organic Frameworks. *Research* **2021**, *2021*, doi:10.34133/2021/9850151.
109. Ploetz, E.; Engelke, H.; Lächelt, U.; Wuttke, S. The Chemistry of Reticular Framework Nanoparticles: MOF, ZIF, and COF Materials. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 1909062, doi:10.1002/adfm.201909062.
110. Li, N.; Xu, J.; Feng, R.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. Governing Metal–Organic Frameworks towards High Stability. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8501–8513, doi:10.1039/C6CC02931K.
111. Leus, K.; Bogaerts, T.; De Decker, J.; Depauw, H.; Hendrickx, K.; Vrielinck, H.; Van Speybroeck, V.; Van Der Voort, P. Systematic Study of the Chemical and Hydrothermal Stability of Selected “Stable” Metal Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *226*, 110–116, doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.055.

112. Wang, L.J.; Deng, H.; Furukawa, H.; Gándara, F.; Cordova, K.E.; Peri, D.; Yaghi, O.M. Synthesis and Characterization of Metal–Organic Framework-74 Containing 2, 4, 6, 8, and 10 Different Metals. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5881–5883, doi:10.1021/ic500434a.
113. Nouar, F.; Devic, T.; Chevreau, H.; Guillou, N.; Gibson, E.; Clet, G.; Daturi, M.; Vimont, A.; Grenèche, J.M.; Breeze, M.I.; et al. Tuning the Breathing Behaviour of MIL-53 by Cation Mixing. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10237–10239, doi:10.1039/C2CC35348B.
114. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, doi:10.1126/science.1067208.
115. Zhang, X.; Wang, X.; Fan, W.; Sun, D. Pore-Environment Engineering in Multifunctional Metal-Organic Frameworks. *Chinese Journal of Chemistry* **2020**, *38*, 509–524, doi:10.1002/cjoc.201900493.
116. Deng, H.; Doonan, C.J.; Furukawa, H.; Ferreira, R.B.; Towne, J.; Knobler, C.B.; Wang, B.; Yaghi, O.M. Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks. *Science* **2010**, *327*, 846–850, doi:10.1126/science.1181761.
117. Wong-Foy, A.G.; Lebel, O.; Matzger, A.J. Porous Crystal Derived from a Tricarboxylate Linker with Two Distinct Binding Motifs. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15740–15741, doi:10.1021/ja0753952.
118. Schnobrich, J.K.; Lebel, O.; Cychosz, K.A.; Dailly, A.; Wong-Foy, A.G.; Matzger, A.J. Linker-Directed Vertex Desymmetrization for the Production of Coordination Polymers with High Porosity. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13941–13948, doi:10.1021/ja107423k.
119. Chen, L.; Xu, Q. Metal-Organic Framework Composites for Catalysis. *Matter* **2019**, *1*, 57–89, doi:10.1016/j.matt.2019.05.018.
120. Petit, C.; Bandoz, T.J. Engineering the Surface of a New Class of Adsorbents: Metal–Organic Framework/Graphite Oxide Composites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *447*, 139–151, doi:10.1016/j.jcis.2014.08.026.
121. Petit, C.; Burrell, J.; Bandoz, T.J. The Synthesis and Characterization of Copper-Based Metal–Organic Framework/Graphite Oxide Composites. *Carbon* **2011**, *49*, 563–572, doi:10.1016/j.carbon.2010.09.059.
122. Petit, C.; Bandoz, T.J. Synthesis, Characterization, and Ammonia Adsorption Properties of Mesoporous Metal–Organic Framework (MIL(Fe))–Graphite Oxide Composites: Exploring the Limits of Materials Fabrication. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2108–2117, doi:10.1002/adfm.201002517.
123. Sosa, J.D.; Bennett, T.F.; Nelms, K.J.; Liu, B.M.; Tovar, R.C.; Liu, Y. Metal–Organic Framework Hybrid Materials and Their Applications. *Crystals* **2018**, *8*, 325, doi:10.3390/cryst8080325.
124. Zhang, W.; Lu, G.; Cui, C.; Liu, Y.; Li, S.; Yan, W.; Xing, C.; Chi, Y.R.; Yang, Y.; Huo, F. A Family of Metal-Organic Frameworks Exhibiting Size-Selective Catalysis with Encapsulated Noble-Metal Nanoparticles. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4056–4060, doi:10.1002/adma.201400620.
125. Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O.K.; Hauser, B.G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; et al. Imparting Functionality to a Metal–Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation. *Nature Chem* **2012**, *4*, 310–316, doi:10.1038/nchem.1272.
126. Liu, H.; Chang, L.; Bai, C.; Chen, L.; Luque, R.; Li, Y. Controllable Encapsulation of “Clean” Metal Clusters within MOFs through Kinetic Modulation: Towards Advanced Heterogeneous Nanocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 5019–5023, doi:10.1002/anie.201511009.
127. Hu, X.; Lu, Y.; Dai, F.; Liu, C.; Liu, Y. Host–Guest Synthesis and Encapsulation of Phosphotungstic Acid in MIL-101 via “Bottle around Ship”: An Effective Catalyst for Oxidative Desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *170*, 36–44, doi:10.1016/j.micromeso.2012.11.021.
128. Urrego, S.; Serra, E.; Alfredsson, V.; Blanco, R.M.; Díaz, I. Bottle-around-the-Ship: A Method to Encapsulate Enzymes in Ordered Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129*, 173–178, doi:10.1016/j.micromeso.2009.09.013.
129. Zheng, H.; Zhang, Y.; Liu, L.; Wan, W.; Guo, P.; Nyström, A.M.; Zou, X. One-Pot Synthesis

- of Metal–Organic Frameworks with Encapsulated Target Molecules and Their Applications for Controlled Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 962–968, doi:10.1021/jacs.5b11720.
130. Aguilera-Sigalat, J.; Bradshaw, D. Synthesis and Applications of Metal–Organic Framework–Quantum Dot (QD@MOF) Composites. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *307*, 267–291, doi:10.1016/j.ccr.2015.08.004.
131. Mandal, S.; Natarajan, S.; Mani, P.; Pankajakshan, A. Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31*, 2006291, doi:10.1002/adfm.202006291.
132. Wang, Z.; Cohen, S.M. Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315–1329, doi:10.1039/B802258P.
133. Canossa, S.; Fornasari, L.; Demitri, N.; Mattarozzi, M.; Choquesillo-Lazarte, D.; Pelagatti, P.; Bacchi, A. MOF Transmetalation beyond Cation Substitution: Defective Distortion of IRMOF-9 in the Spotlight. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 827–834, doi:10.1039/C8CE01808A.
134. Liu, T.-F.; Zou, L.; Feng, D.; Chen, Y.-P.; Fordham, S.; Wang, X.; Liu, Y.; Zhou, H.-C. Stepwise Synthesis of Robust Metal–Organic Frameworks via Postsynthetic Metathesis and Oxidation of Metal Nodes in a Single-Crystal to Single-Crystal Transformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7813–7816, doi:10.1021/ja5023283.
135. Bahadori, M.; Marandi, A.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I. Ionic Liquid-Decorated MIL-101(Cr) via Covalent and Coordination Bonds for Efficient Solvent-Free CO₂ Conversion and CO₂ Capture at Low Pressure. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8716–8725, doi:10.1021/acs.jpcc.9b11668.
136. Carrasco, S.; Sanz-Marco, A.; Martín-Matute, B. Fast and Robust Synthesis of Metalated PCN-222 and Their Catalytic Performance in Cycloaddition Reactions with CO₂. *Organometallics* **2019**, *38*, 3429–3435, doi:10.1021/acs.organomet.9b00273.
137. Fei, H.; Cohen, S.M. Metalation of a Thiocatechol-Functionalized Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework for Selective C–H Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2191–2194, doi:10.1021/ja5126885.
138. Kim, H.; Kim, D.; Moon, D.; Choi, Y.N.; Baek, S.B.; Lah, M.S. Symmetry-Guided Syntheses of Mixed-Linker Zr Metal–Organic Frameworks with Precise Linker Locations. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5801–5806, doi:10.1039/C9SC01301F.
139. Yuan, S.; Chen, Y.-P.; Qin, J.-S.; Lu, W.; Zou, L.; Zhang, Q.; Wang, X.; Sun, X.; Zhou, H.-C. Linker Installation: Engineering Pore Environment with Precisely Placed Functionalities in Zirconium MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8912–8919, doi:10.1021/jacs.6b04501.
140. Yuan, S.; Zou, L.; Qin, J.-S.; Li, J.; Huang, L.; Feng, L.; Wang, X.; Bosch, M.; Alsalme, A.; Cagin, T.; et al. Construction of Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks through Linker Labilization. *Nat Commun* **2017**, *8*, 15356, doi:10.1038/ncomms15356.
141. Feng, L.; Yuan, S.; Zhang, L.-L.; Tan, K.; Li, J.-L.; Kirchon, A.; Liu, L.-M.; Zhang, P.; Han, Y.; Chabal, Y.J.; et al. Creating Hierarchical Pores by Controlled Linker Thermolysis in Multivariate Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2363–2372, doi:10.1021/jacs.7b12916.
142. Nouar, F.; Eckert, J.; Eubank, J.F.; Forster, P.; Eddaoudi, M. Zeolite-like Metal–Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and H₂-(Rho-ZMOF) Interaction Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2864–2870, doi:10.1021/ja807229a.
143. Drache, F.; Cirujano, F.G.; Nguyen, K.D.; Bon, V.; Senkovska, I.; Llabrés i Xamena, F.X.; Kaskel, S. Anion Exchange and Catalytic Functionalization of the Zirconium-Based Metal–Organic Framework DUT-67. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18*, 5492–5500, doi:10.1021/acs.cgd.8b00832.
144. Yu, K.; Puthiaraj, P.; Ahn, W.-S. One-Pot Catalytic Transformation of Olefins into Cyclic Carbonates over an Imidazolium Bromide-Functionalized Mn(III)-Porphyrin Metal–Organic Framework. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *273*, 119059, doi:10.1016/j.apcatb.2020.119059.
145. Huang, Y.J.; Schwarz, J.A. The Effect of Catalyst Preparation on Catalytic Activity: I. The Catalytic Activity of Ni/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Wet Impregnation. *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 239–253, doi:10.1016/S0166-9834(00)84116-0.

146. Liu, X.; Khinast, J.G.; Glasser, B.J. A Parametric Investigation of Impregnation and Drying of Supported Catalysts. *Chemical Engineering Science* **2008**, *63*, 4517–4530, doi:10.1016/j.ces.2008.06.013.
147. Aijaz, A.; Karkamkar, A.; Choi, Y.J.; Tsumori, N.; Rönnebro, E.; Autrey, T.; Shioyama, H.; Xu, Q. Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal–Organic Framework: A Double Solvents Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13926–13929, doi:10.1021/ja3043905.
148. Zhao, H.; Song, H.; Chou, L. Nickel Nanoparticles Supported on MOF-5: Synthesis and Catalytic Hydrogenation Properties. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *15*, 261–265, doi:10.1016/j.inoche.2011.10.040.
149. Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal–Organic Framework Compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 81–88, doi:10.1016/j.micromeso.2003.12.027.
150. Hybrid Membrane Materials with Different Metal–Organic Frameworks (MOFs) for Gas Separation. *Desalination* **2006**, *200*, 424–426, doi:10.1016/j.desal.2006.03.390.
151. Fabrication of Nanosheets of a Fluorescent Metal–Organic Framework [Zn(BDC)(H₂O)]_n (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate): Ultrasonic Synthesis and Sensing of Ethylamine. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 1375–1377, doi:10.1016/j.inoche.2008.09.010.
152. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5974–5978, doi:10.1002/anie.200601878.
153. J. Rogge, S.M.; Bavykina, A.; Hajek, J.; Garcia, H.; I. Olivos-Suarez, A.; Sepúlveda-Escribano, A.; Vimont, A.; Clet, G.; Bazin, P.; Kapteijn, F.; et al. Metal–Organic and Covalent Organic Frameworks as Single-Site Catalysts. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 3134–3184, doi:10.1039/C7CS00033B.
154. Huang, Y.-B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R. Multifunctional Metal–Organic Framework Catalysts: Synergistic Catalysis and Tandem Reactions. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 126–157, doi:10.1039/C6CS00250A.
155. Yang, D.; Gates, B.C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1779–1798, doi:10.1021/acscatal.8b04515.
156. Jin, L.; Qin, Q.; Dong, L.; Liu, S.; Xie, S.; Lu, J.; Xu, A.; Liu, J.; Liu, H.; Yao, Y.; et al. Study of the Cycloaddition of CO₂ with Styrene Oxide Over Six-Connected Spn Topology MOFs (Zr, Hf) at Room Temperature. *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 14947–14963, doi:10.1002/chem.202102408.
157. Dalapati, R.; Sakthivel, B.; Dhakshinamoorthy, A.; Buragohain, A.; Bhunia, A.; Janiak, C.; Biswas, S. A Highly Stable Dimethyl-Functionalized Ce(IV)-Based UiO-66 Metal–Organic Framework Material for Gas Sorption and Redox Catalysis. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 7855–7864, doi:10.1039/C6CE01704E.
158. Zhang, Y.; Liu, L.; Xu, W.-G.; Han, Z.-B. MOF@POP Core–Shell Architecture as Synergetic Catalyst for High-Efficient CO₂ Fixation without Cocatalyst under Mild Conditions. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, *46*, 101463, doi:10.1016/j.jcou.2021.101463.
159. Chu, L.; Guo, J.; Huang, Z.; Yang, H.; Yang, M.; Wang, G. Excellent Catalytic Performance over Acid-Treated MOF-808(Ce) for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene. *Fuel* **2023**, *332*, 126012, doi:10.1016/j.fuel.2022.126012.
160. Pander, M.; Janeta, M.; Bury, W. Quest for an Efficient 2-in-1 MOF-Based Catalytic System for Cycloaddition of CO₂ to Epoxides under Mild Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 8344–8352, doi:10.1021/acsami.0c20437.
161. Chalcopyrite UiO-67 Metal–Organic Framework Composite for CO₂ Fixation as Cyclic Carbonates. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10*, 108061, doi:10.1016/j.jece.2022.108061.
162. Xiang, W.; Ren, J.; Chen, S.; Shen, C.; Chen, Y.; Zhang, M.; Liu, C. The Metal–Organic Framework UiO-66 with Missing-Linker Defects: A Highly Active Catalyst for Carbon Dioxide Cycloaddition. *Applied Energy* **2020**, *277*, 115560, doi:10.1016/j.apenergy.2020.115560.

163. Huang, J.-W.; Chen, Y.-B.; Yang, J.-M.; Zhu, H.-B.; Yang, H. Boosting the Oxygen Reduction Performance of MOF-5-Derived Fe-N-C Electrocatalysts via a Dual Strategy of Cation-Exchange and Guest-Encapsulation. *Electrochimica Acta* **2021**, *366*, 137408, doi:10.1016/j.electacta.2020.137408.
164. Taherimehr, M.; Van de Voorde, B.; Wee, L.H.; Martens, J.A.; De Vos, D.E.; Pescarmona, P.P. Strategies for Enhancing the Catalytic Performance of Metal–Organic Frameworks in the Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1283–1291, doi:10.1002/cssc.201601768.
165. Chi, L.; Xu, Q.; Liang, X.; Wang, J.; Su, X. Iron-Based Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Visible Light-Driven Water Oxidation. *Small* **2016**, *12*, 1351–1358, doi:10.1002/sml.201503526.
166. Seok, H.-G.; Kim, D.-W.; Yang, J.-G.; Kim, M.-I.; Park, D.-W. Catalytic Performance of Microwave Functionalized NH₂-MIL-53 for Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ and Epoxides. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, *16*, 4612–4619, doi:10.1166/jnn.2016.11011.
167. Xu, M.; Zhang, C.; Xia, J.; He, Y.; Pu, L.; Wu, Y.; Zhao, X.; Tan, X.; Xiang, Z.; Jing, J.; et al. A Novel Porphyrin-Doped MIL-53(Fe) Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Performance. *Materials Letters* **2023**, *330*, 133297, doi:10.1016/j.matlet.2022.133297.
168. Gao, W.-Y.; Chen, Y.; Niu, Y.; Williams, K.; Cash, L.; Perez, P.J.; Wojtas, L.; Cai, J.; Chen, Y.-S.; Ma, S. Crystal Engineering of an Nbo Topology Metal–Organic Framework for Chemical Fixation of CO₂ under Ambient Conditions. *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 2615–2619, doi:10.1002/anie.201309778.
169. Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Liu, J.; Lim, J.S.; Zou, R.; Zhao, Y. A Triazole-Containing Metal–Organic Framework as a Highly Effective and Substrate Size-Dependent Catalyst for CO₂ Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2142–2145, doi:10.1021/jacs.5b13335.
170. Kim, J.; Kim, S.-N.; Jang, H.-G.; Seo, G.; Ahn, W.-S. CO₂ Cycloaddition of Styrene Oxide over MOF Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *453*, 175–180, doi:10.1016/j.apcata.2012.12.018.
171. Zhu, M.; Srinivas, D.; Bhogeswararao, S.; Ratnasamy, P.; Carreon, M.A. Catalytic Activity of ZIF-8 in the Synthesis of Styrene Carbonate from CO₂ and Styrene Oxide. *Catalysis Communications* **2013**, *32*, 36–40, doi:10.1016/j.catcom.2012.12.003.
172. Wang, J.; Liu, L.; Chen, C.; Dong, X.; Wang, Q.; Alfilfil, L.; AlAlouni, M.R.; Yao, K.; Huang, J.; Zhang, D.; et al. Engineering Effective Structural Defects of Metal–Organic Frameworks to Enhance Their Catalytic Performances. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4464–4472, doi:10.1039/C9TA12230C.
173. Guo, P.; Froese, C.; Fu, Q.; Chen, Y.-T.; Peng, B.; Kleist, W.; Fischer, R.A.; Muhler, M.; Wang, Y. CuPd Mixed-Metal HKUST-1 as a Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 21433–21440, doi:10.1021/acs.jpcc.8b05882.
174. Saghian, M.; Dehghanpour, S.; Sharbatdaran, M. Amine-Functionalized Frameworks as Highly Active Catalysts for Chemical Fixation of CO₂ under Solvent and Co-Catalyst Free Conditions. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *41*, 101253, doi:10.1016/j.jcou.2020.101253.
175. Giménez-Marqués, M.; Santiago-Portillo, A.; Navalón, S.; Álvaro, M.; Briois, V.; Nouar, F.; Garcia, H.; Serre, C. Exploring the Catalytic Performance of a Series of Bimetallic MIL-100(Fe, Ni) MOFs. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20285–20292, doi:10.1039/C9TA01948K.
176. Singh, M.; Solanki, P.; Patel, P.; Mondal, A.; Neogi, S. Highly Active Ultrasmall Ni Nanoparticle Embedded Inside a Robust Metal–Organic Framework: Remarkably Improved Adsorption, Selectivity, and Solvent-Free Efficient Fixation of CO₂. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8100–8110, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00833.
177. H. Hendon, C.; Walsh, A. Chemical Principles Underpinning the Performance of the Metal–Organic Framework HKUST-1. *Chemical Science* **2015**, *6*, 3674–3683, doi:10.1039/C5SC01489A.
178. Huo, J.; Brightwell, M.; Hankari, S.E.; Garai, A.; Bradshaw, D. A Versatile, Industrially Relevant, Aqueous Room Temperature Synthesis of HKUST-1 with High Space-Time Yield. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15220–15223, doi:10.1039/C3TA14409G.
179. Wang, F.; Guo, H.; Chai, Y.; Li, Y.; Liu, C. The Controlled Regulation of Morphology and

- Size of HKUST-1 by “Coordination Modulation Method.” *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *173*, 181–188, doi:10.1016/j.micromeso.2013.02.023.
180. Liu, Q.; Jin, L.-N.; Sun, W.-Y. Facile Fabrication and Adsorption Property of a Nano/Microporous Coordination Polymer with Controllable Size and Morphology. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8814–8816, doi:10.1039/C2CC34192A.
181. Sharma, D.; Rasaily, S.; Pradhan, S.; Baruah, K.; Tamang, S.; Pariyar, A. HKUST-1 Metal Organic Framework as an Efficient Dual-Function Catalyst: Aziridination and One-Pot Ring-Opening Transformation for Formation of β -Aryl Sulfonamides with C–C, C–N, C–S, and C–O Bonds. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7794–7802, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00201.
182. Thi, Q.V.; Nguyen, N.Q.; Oh, I.; Hong, J.; Koo, C.M.; Tung, N.T.; Sohn, D. Thorny Trunk-like Structure of Reduced Graphene Oxide/HKUST-1 MOF for Enhanced EMI Shielding Capability. *Ceramics International* **2021**, *47*, 10027–10034, doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.149.
183. Moellmer, J.; Moeller, A.; Dreisbach, F.; Glaeser, R.; Staudt, R. High Pressure Adsorption of Hydrogen, Nitrogen, Carbon Dioxide and Methane on the Metal–Organic Framework HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *138*, 140–148, doi:10.1016/j.micromeso.2010.09.013.
184. Ma, X.; Wang, L.; Wang, H.; Deng, J.; Song, Y.; Li, Q.; Li, X.; Dietrich, A.M. Insights into Metal–Organic Frameworks HKUST-1 Adsorption Performance for Natural Organic Matter Removal from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *424*, 126918, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126918.
185. Bordiga, S.; Regli, L.; Bonino, F.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Xiao, B.; Wheatley, P.S.; Morris, R.E.; Zecchina, A. Adsorption Properties of HKUST-1 toward Hydrogen and Other Small Molecules Monitored by IR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2676–2685, doi:10.1039/B703643D.
186. Zhao, L.; Duan, X.; Azhar, M.R.; Sun, H.; Fang, X.; Wang, S. Selective Adsorption of Rare Earth Ions from Aqueous Solution on Metal–Organic Framework HKUST-1. *Chemical Engineering Journal Advances* **2020**, *1*, 100009, doi:10.1016/j.cej.2020.100009.
187. Min Wang, Q.; Shen, D.; Bülow, M.; Ling Lau, M.; Deng, S.; Fitch, F.R.; Lemcoff, N.O.; Semanscin, J. Metallo–Organic Molecular Sieve for Gas Separation and Purification. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *55*, 217–230, doi:10.1016/S1387-1811(02)00405-5.
188. Gotthardt, M.A.; Schoch, R.; Wolf, S.; Bauer, M.; Kleist, W. Synthesis and Characterization of Bimetallic Metal–Organic Framework Cu–Ru–BTC with HKUST-1 Structure. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2052–2056, doi:10.1039/C4DT02491E.
189. Fang, Z.; Dürholt, J.P.; Kauer, M.; Zhang, W.; Lochenie, C.; Jee, B.; Albada, B.; Metzler-Nolte, N.; Pöpl, A.; Weber, B.; et al. Structural Complexity in Metal–Organic Frameworks: Simultaneous Modification of Open Metal Sites and Hierarchical Porosity by Systematic Doping with Defective Linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9627–9636, doi:10.1021/ja503218j.
190. Vrtovec, N.; Mazaj, M.; Buscarino, G.; Terracina, A.; Agnello, S.; Arçon, I.; Kovač, J.; Zabukovec Logar, N. Structural and CO₂ Capture Properties of Ethylenediamine-Modified HKUST-1 Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20*, 5455–5465, doi:10.1021/acs.cgd.0c00667.
191. Li, Y.; Gao, Q.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Ying, Y.; Zhang, M.; Liu, Y.; Wang, Y. Significant Enhancement in Hydrolytic Degradation of Sulfur Mustard Promoted by Silver Nanoparticles in the Ag NPs@HKUST-1 Composites. *Journal of Hazardous Materials* **2018**, *358*, 113–121, doi:10.1016/j.jhazmat.2018.06.043.
192. Jabbari, V.; Veleta, J.M.; Zarei-Chaleshtori, M.; Gardea-Torresdey, J.; Villagrán, D. Green Synthesis of Magnetic MOF@GO and MOF@CNT Hybrid Nanocomposites with High Adsorption Capacity towards Organic Pollutants. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *304*, 774–783, doi:10.1016/j.cej.2016.06.034.
193. Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D.-Y.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores. *Chem. Commun.* **2007**, 2820–2822, doi:10.1039/B704325B.

194. Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6296–6301, doi:10.1002/anie.200460592.
195. Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Singhal, N.K.; Hassan, A.A.; Kim, K.-H.; Kumar, S. Metal Organic Frameworks MIL-100(Fe) as an Efficient Adsorptive Material for Phosphate Management. *Environmental Research* **2019**, *169*, 229–236, doi:10.1016/j.envres.2018.11.013.
196. Zhong, G.; Liu, D.; Zhang, J. Applications of Porous Metal–Organic Framework MIL-100(M) (M = Cr, Fe, Sc, Al, V). *Crystal Growth & Design* **2018**, *18*, 7730–7744, doi:10.1021/acs.cgd.8b01353.
197. Seo, Y.-K.; Yoon, J.W.; Lee, J.S.; Lee, U.-H.; Hwang, Y.K.; Jun, C.-H.; Horcajada, P.; Serre, C.; Chang, J.-S. Large Scale Fluorine-Free Synthesis of Hierarchically Porous Iron(III) Trimesate MIL-100(Fe) with a Zeolite MTN Topology. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *157*, 137–145, doi:10.1016/j.micromeso.2012.02.027.
198. Steenhaut, T.; Hermans, S.; Filinchuk, Y. Green Synthesis of a Large Series of Bimetallic MIL-100(Fe,M) MOFs. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 3847–3855, doi:10.1039/D0NJ00257G.
199. Hong, D.-Y.; Hwang, Y.K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J.-S. Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1537–1552, doi:10.1002/adfm.200801130.
200. Trung, T.K.; Ramsahye, N.A.; Trens, P.; Tanchoux, N.; Serre, C.; Fajula, F.; Férey, G. Adsorption of C5–C9 Hydrocarbons in Microporous MOFs MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): A Manometric Study. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *134*, 134–140, doi:10.1016/j.micromeso.2010.05.018.
201. Huo, S.-H.; Yan, X.-P. Metal–Organic Framework MIL-100(Fe) for the Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7449–7455, doi:10.1039/C2JM16513A.
202. Quijia, C.R.; Lima, C.; Silva, C.; Alves, R.C.; Frem, R.; Chorilli, M. Application of MIL-100(Fe) in Drug Delivery and Biomedicine. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **2021**, *61*, 102217, doi:10.1016/j.jddst.2020.102217.
203. Steenhaut, T.; Fusaro, L.; Robeyns, K.; Lacour, S.; Li, X.; Mahy, J.G.; Louppe, V.; Grégoire, N.; Barozzino-Consiglio, G.; Statsyns, J.-F.; et al. Functionalization of Mono- and Bimetallic MIL-100(Al,Fe) MOFs by Ethylenediamine: Postfunctionalization, Brønsted Acido-Basicity, and Unusual CO₂ Sorption Behavior. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 16666–16677, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c02568.
204. Zhang, W.; Shi, Y.; Li, C.; Zhao, Q.; Li, X. Synthesis of Bimetallic MOFs MIL-100(Fe-Mn) as an Efficient Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *Catal Lett* **2016**, *146*, 1956–1964, doi:10.1007/s10562-016-1840-4.
205. Chen, M.; Huang, Y.; Miao, J.; Fan, Y.; Lai, K. A Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering Sensor with MIL-100(Fe)/Au Composites for Detection of Malachite Green in Fish Pond Water. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2023**, *292*, 122432, doi:10.1016/j.saa.2023.122432.
206. He, Z.-L.; Huang, X.; Chen, Q.; Zhai, C.; Hu, Y.; Zhu, M. Pt Nanoclusters Embedded Fe-Based Metal-Organic Framework as a Dual-Functional Electrocatalyst for Hydrogen Evolution and Alcohols Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *616*, 279–286, doi:10.1016/j.jcis.2022.02.073.
207. Mahmoudi, F.; Amini, M.M.; Sillanpää, M. Hydrothermal Synthesis of Novel MIL-100(Fe)@SBA-15 Composite Material with High Adsorption Efficiency towards Dye Pollutants for Wastewater Remediation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2020**, *116*, 303–313, doi:10.1016/j.jtice.2020.11.025.
208. Roshanravan, B.; Younesi, H.; Abdollahi, M.; Rahimnejad, M.; Pyo, S.-H. Application of Proton-Conducting Sulfonated Polysulfone Incorporated MIL-100(Fe) Composite Materials for Polymer-Electrolyte Membrane Microbial Fuel Cells. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *300*, 126963, doi:10.1016/j.jclepro.2021.126963.
209. Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P.L.; Furukawa, H.; Cascio, D.;

- Stoddart, J.F.; Yaghi, O.M. Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6443–6445, doi:10.1021/ic300825s.
210. Feng, L.; Wang, Y.; Yuan, S.; Wang, K.-Y.; Li, J.-L.; Day, G.S.; Qiu, D.; Cheng, L.; Chen, W.-M.; Madrahimov, S.T.; et al. Porphyrinic Metal–Organic Frameworks Installed with Brønsted Acid Sites for Efficient Tandem Semisynthesis of Artemisinin. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5111–5118, doi:10.1021/acscatal.8b04960.
211. Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10307–10310, doi:10.1002/anie.201204475.
212. Epp, K.; Semrau, A.L.; Cokoja, M.; Fischer, R.A. Dual Site Lewis-Acid Metal–Organic Framework Catalysts for CO₂ Fixation: Counteracting Effects of Node Connectivity, Defects and Linker Metalation. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3506–3512, doi:10.1002/cctc.201800336.
213. Bermejo-López, A.; Carrasco, S.; Tortajada, P.J.; Kopf, K.P.M.; Sanz-Marco, A.; Hvid, M.S.; Lock, N.; Martín-Matute, B. Selective Synthesis of Imines by Photo-Oxidative Amine Cross-Condensation Catalyzed by PCN-222(Pd). *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 14405–14415, doi:10.1021/acssuschemeng.1c04389.
214. He, J.; Wu, X.; Long, Z.; Hou, X. Fast and Sensitive Fluorescent and Visual Sensing of Cysteine Using Hg-Metalated PCN-222. *Microchemical Journal* **2019**, *145*, 68–73, doi:10.1016/j.microc.2018.10.001.
215. Li, S.; Mei, H.-M.; Yao, S.-L.; Chen, Z.-Y.; Lu, Y.-L.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Well-Distributed Pt-Nanoparticles within Confined Coordination Interspaces of Self-Sensitized Porphyrin Metal–Organic Frameworks: Synergistic Effect Boosting Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10577–10585, doi:10.1039/C9SC01866B.
216. Smolders, S.; Struyf, A.; Reinsch, H.; Bueken, B.; Rhauderwiek, T.; Mintrop, L.; Kurz, P.; Stock, N.; Vos, D.E.D. A Precursor Method for the Synthesis of New Ce(IV) MOFs with Reactive Tetracarboxylate Linkers. *Chemical Communications* **2018**, *54*, 876–879, doi:10.1039/C7CC08200B.
217. Sasan, K.; Lin, Q.; Mao, C.; Feng, P. Incorporation of Iron Hydrogenase Active Sites into a Highly Stable Metal–Organic Framework for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10390–10393, doi:10.1039/C4CC03946G.
218. Liu, E.; Zhu, J.; Yang, W.; Liu, F.; Huang, C.; Yin, S. PCN-222(Co) Metal–Organic Framework Nanorods Coated with 2D Metal–Organic Layers for the Catalytic Fixation of CO₂ to Cyclic Carbonates. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 3578–3584, doi:10.1021/acsanm.0c00305.
219. Wang, Y.-H.; Chuang, C.-H.; Chiu, T.-A.; Kung, C.-W.; Yu, W.-Y. Size-Tunable Synthesis of Palladium Nanoparticles Confined within Topologically Distinct Metal–Organic Frameworks for Catalytic Dehydrogenation of Methanol. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 12521–12530, doi:10.1021/acs.jpcc.0c02743.
220. Bonnett, B.L.; Smith, E.D.; De La Garza, M.; Cai, M.; Haag, J.V.I.; Serrano, J.M.; Cornell, H.D.; Gibbons, B.; Martin, S.M.; Morris, A.J. PCN-222 Metal–Organic Framework Nanoparticles with Tunable Pore Size for Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15765–15773, doi:10.1021/acsmi.0c04349.
221. Yu, K.; Won, D.-I.; Lee, W.I.; Ahn, W.-S. Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Frameworks: Synthesis and Applications for Adsorption/Catalysis. *Korean J. Chem. Eng.* **2021**, *38*, 653–673, doi:10.1007/s11814-020-0730-z.
222. Lv, D.; Shi, R.; Chen, Y.; Chen, Y.; Wu, H.; Zhou, X.; Xi, H.; Li, Z.; Xia, Q. Selective Adsorptive Separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ by a Water Resistant Zirconium–Porphyrin Metal–Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 12215–12224, doi:10.1021/acs.iecr.8b02596.
223. Li, H.; Cao, X.; Zhang, C.; Yu, Q.; Zhao, Z.; Niu, X.; Sun, X.; Liu, Y.; Ma, L.; Li, Z. Enhanced Adsorptive Removal of Anionic and Cationic Dyes from Single or Mixed Dye Solutions Using MOF PCN-222. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 16273–16281, doi:10.1039/C7RA01647F.
224. Clements, J.H. Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663–674, doi:10.1021/ie020678i.

225. Shaikh, A.-A.G.; Sivaram, S. Organic Carbonates. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951–976, doi:10.1021/cr950067i.
226. Rossi, G.E.; Winfield, J.M.; Meyer, N.; Jones, D.H.; Carr, R.H.; Lennon, D. Phosgene Synthesis Catalysis: The Influence of Small Quantities of Bromine in the Chlorine Feedstream. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 3363–3373, doi:10.1021/acs.iecr.1c00088.
227. Gao, Z.; Liang, L.; Zhang, X.; Xu, P.; Sun, J. Facile One-Pot Synthesis of Zn/Mg-MOF-74 with Unsaturated Coordination Metal Centers for Efficient CO₂ Adsorption and Conversion to Cyclic Carbonates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 61334–61345, doi:10.1021/acsami.1c20878.
228. Martin, C.; Fiorani, G.; Kleij, A.W. Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1353–1370, doi:10.1021/cs5018997.
229. Castro-Osma, J.A.; Lamb, K.J.; North, M. Cr(Salophen) Complex Catalyzed Cyclic Carbonate Synthesis at Ambient Temperature And Pressure. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5012–5025, doi:10.1021/acscatal.6b01386.
230. Clegg, W.; Harrington, R.W.; North, M.; Pasquale, R. Cyclic Carbonate Synthesis Catalysed by Bimetallic Aluminium–Salen Complexes. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 6828–6843, doi:10.1002/chem.201000030.
231. Della Monica, F.; Leone, M.; Buonerba, A.; Grassi, A.; Milione, S.; Capacchione, C. CO₂ Cycloaddition to Epoxides Promoted by Bis-Thioether-Phenolate Fe(II) and Fe(III) Complexes. *Molecular Catalysis* **2018**, *460*, 46–52, doi:10.1016/j.mcat.2018.09.003.
232. Ramidi, P.; Gerasimchuk, N.; Gartia, Y.; Felton, C.M.; Ghosh, A. Synthesis and Characterization of Co(III) Amidoamine Complexes: Influence of Substituents of the Ligand on Catalytic Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxide and Carbon Dioxide. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13151–13160, doi:10.1039/C3DT51352A.
233. Decortes, A.; Belmonte, M.M.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A.W. Efficient Carbonate Synthesis under Mild Conditions through Cycloaddition of Carbon Dioxide to Oxiranes Using a Zn(Salphen) Catalyst. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4580–4582, doi:10.1039/C000493F.
234. Ema, T.; Miyazaki, Y.; Shimonishi, J.; Maeda, C.; Hasegawa, J. Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂: Structural Optimization and Mechanistic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15270–15279, doi:10.1021/ja507665a.
235. Jutz, F.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A. Mn(III)(Salen)-Catalyzed Synthesis of Cyclic Organic Carbonates from Propylene and Styrene Oxide in “Supercritical” CO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *279*, 94–103, doi:10.1016/j.molcata.2007.10.010.
236. Qin, J.; Wang, P.; Li, Q.; Zhang, Y.; Yuan, D.; Yao, Y. Catalytic Production of Cyclic Carbonates Mediated by Lanthanide Phenolates under Mild Conditions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10952–10955, doi:10.1039/C4CC02065K.
237. Caló, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2561–2563, doi:10.1021/ol026189w.
238. Peng, J.; Deng, Y. Cycloaddition of Carbon Dioxide to Propylene Oxide Catalyzed by Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 639–641, doi:10.1039/B008923K.
239. Xiao, L.-F.; Li, F.-W.; Peng, J.-J.; Xia, C.-G. Immobilized Ionic Liquid/Zinc Chloride: Heterogeneous Catalyst for Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *253*, 265–269, doi:10.1016/j.molcata.2006.03.047.
240. Motokura, K.; Itagaki, S.; Iwasawa, Y.; Miyaji, A.; Baba, T. Silica-Supported Aminopyridinium Halides for Catalytic Transformations of Epoxides to Cyclic Carbonates under Atmospheric Pressure of Carbon Dioxide. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1876–1880, doi:10.1039/B916764C.
241. Huang, J.-W.; Shi, M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh₃/PhOH. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6705–6709, doi:10.1021/jo0348221.
242. Gao, J.; Yue, C.; Wang, H.; Li, J.; Yao, H.; Wang, M.-Y.; Ma, X. CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Catalyzed and Moderate Acidic–Basic Sites Dominated Cycloaddition of CO₂ with Epoxides: Halogen-Free Synthesis of Cyclic Carbonates. *Catalysts* **2022**, *12*, 632,

- doi:10.3390/catal12060632.
243. Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. CO₂ Activation and Synthesis of Cyclic Carbonates and Alkyl/Aryl Carbamates over Adenine-Modified Ti-SBA-15 Solid Catalysts. *Journal of Catalysis* **2005**, *233*, 1–15, doi:10.1016/j.jcat.2005.03.023.
244. Beyzavi, H.; Klet, R.C.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Vermeulen, N.A.; Cramer, C.J.; Stoddart, J.F.; Hupp, J.T.; Farha, O.K. A Hafnium-Based Metal–Organic Framework as an Efficient and Multifunctional Catalyst for Facile CO₂ Fixation and Regioselective and Enantioselective Epoxide Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15861–15864, doi:10.1021/ja508626n.
245. Zhou, Z.; He, C.; Xiu, J.; Yang, L.; Duan, C. Metal–Organic Polymers Containing Discrete Single-Walled Nanotube as a Heterogeneous Catalyst for the Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15066–15069, doi:10.1021/jacs.5b07925.
246. Senthikumar, S.; Maru, M.S.; Somani, R.S.; Bajaj, H.C.; Neogi, S. Unprecedented NH₂-MIL-101(Al)/n-Bu₄NBr System as Solvent-Free Heterogeneous Catalyst for Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates via CO₂ Cycloaddition. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 418–428, doi:10.1039/C7DT03754F.
247. Miralda, C.M.; Macias, E.E.; Zhu, M.; Ratnasamy, P.; Carreon, M.A. Zeolitic Imidazole Framework-8 Catalysts in the Conversion of CO₂ to Chloropropene Carbonate. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 180–183, doi:10.1021/cs200638h.
248. Choi, W.C.; Jeon, M.K.; Kim, Y.J.; Woo, S.I.; Hong, W.H. Development of Enhanced Materials for Direct-Methanol Fuel Cell by Combinatorial Method and Nanoscience. *Catalysis Today* **2004**, *93–95*, 517–522, doi:10.1016/j.cattod.2004.06.108.
249. Beyzavi, M.H.; Stephenson, C.J.; Liu, Y.; Karagiari, O.; Hupp, J.T.; Farha, O.K. Metal–Organic Framework-Based Catalysts: Chemical Fixation of CO₂ with Epoxides Leading to Cyclic Organic Carbonates. *Frontiers in Energy Research* **2015**, *2*.
250. Rani, D.; Kumar, R.; Kumar, V.; Singh, M. High Yield Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides Catalyzed by Metal–Organic Frameworks. *Mater. Today Sustain.* **2019**, *5*, 100021, doi:10.1016/j.mtsust.2019.100021.
251. Nguyen, P.T.K.; Tran, Y.B.N. Copper-Based Metal-Organic Framework for Selective CO₂ Adsorption and Catalysis Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 4067–4073, doi:10.1002/slct.202100880.
252. Delgado-Marín, J.J.; Narciso, J.; Ramos-Fernández, E.V. Effect of the Synthesis Conditions of MIL-100(Fe) on Its Catalytic Properties and Stability under Reaction Conditions. *Materials* **2022**, *15*, 6499, doi:10.3390/ma15186499.
253. Palani, A.; Pandurangan, A. Esterification of Terephthalic Acid with Methanol over Mesoporous Al-MCM-41 Molecular Sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *245*, 101–105, doi:10.1016/j.molcata.2005.09.028.
254. Speight, J.G. 8 - Gas Cleaning Processes. W *Natural Gas (Druga edycja)*; Speight, J.G., Ed.; Gulf Professional Publishing: Boston, 2019; s. 277–324 ISBN 978-0-12-809570-6.
255. Guil-López, R.; Mota, N.; Llorente, J.; Millán, E.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Navarro, R.M. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. *Materials* **2019**, *12*, 3902, doi:10.3390/ma12233902.
256. Dang, S.; Yang, H.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Wei, W.; Sun, Y. A Review of Research Progress on Heterogeneous Catalysts for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Hydrogenation. *Catalysis Today* **2019**, *330*, 61–75, doi:10.1016/j.cattod.2018.04.021.
257. Bowker, M. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4238–4246, doi:10.1002/cctc.201900401.
258. Bozzano, G.; Manenti, F. Efficient Methanol Synthesis: Perspectives, Technologies and Optimization Strategies. *Progress in Energy and Combustion Science* **2016**, *56*, 71–105, doi:10.1016/j.peccs.2016.06.001.
259. Olah, G.A.; Goepfert, A.; Prakash, G.K.S. Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498, doi:10.1021/jo801260f.
260. Saeidi, S.; Amin, N.A.S.; Rahimpour, M.R. Hydrogenation of CO₂ to Value-Added Products—A Review and Potential Future Developments. *Journal of CO₂ Utilization* **2014**, *5*, 66–81, doi:10.1016/j.jcou.2013.12.005.

261. Din, I.U.; Shaharun, M.S.; Alotaibi, M.A.; Alharthi, A.I.; Naeem, A. Recent Developments on Heterogeneous Catalytic CO₂ Reduction to Methanol. *Journal of CO₂ Utilization* **2019**, *34*, 20–33, doi:10.1016/j.jcou.2019.05.036.
262. Gallucci, F.; Paturzo, L.; Basile, A. An Experimental Study of CO₂ Hydrogenation into Methanol Involving a Zeolite Membrane Reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2004**, *43*, 1029–1036, doi:10.1016/j.cep.2003.10.005.
263. Mahajan, D.; Goland, A.N. Integrating Low-Temperature Methanol Synthesis and CO₂ Sequestration Technologies: Application to IGCC Plants. *Catalysis Today* **2003**, *84*, 71–81, doi:10.1016/S0920-5861(03)00303-1.
264. Jadhav, S.G.; Vaidya, P.D.; Bhanage, B.M.; Joshi, J.B. Catalytic Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol: A Review of Recent Studies. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92*, 2557–2567, doi:10.1016/j.cherd.2014.03.005.
265. Inui, T.; Hara, H.; Takeguchi, T.; Kim, J.-B. Structure and Function of Cu-Based Composite Catalysts for Highly Effective Synthesis of Methanol by Hydrogenation of CO₂ and CO. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 25–32, doi:10.1016/S0920-5861(96)00192-7.
266. Saito, M.; Fujitani, T.; Takeuchi, M.; Watanabe, T. Development of Copper/Zinc Oxide-Based Multicomponent Catalysts for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 311–318, doi:10.1016/0926-860X(95)00305-3.
267. Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Stoch, J.; Skrzypek, J.; Lachowska, M. Catalytic Activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) System (M=Cu, Ag, Au) in the Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *278*, 11–23, doi:10.1016/j.apcata.2004.09.014.
268. Hartadi, Y.; Widmann, D.; Behm, R.J. Methanol Formation by CO₂ Hydrogenation on Au/ZnO Catalysts – Effect of Total Pressure and Influence of CO on the Reaction Characteristics. *Journal of Catalysis* **2016**, *333*, 238–250, doi:10.1016/j.jcat.2015.11.002.
269. Bahruji, H.; Bowker, M.; Hutchings, G.; Dimitratos, N.; Wells, P.; Gibson, E.; Jones, W.; Brookes, C.; Morgan, D.; Lalev, G. Pd/ZnO Catalysts for Direct CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 133–146, doi:10.1016/j.jcat.2016.03.017.
270. Sun, K.; Rui, N.; Zhang, Z.; Sun, Z.; Ge, Q.; Liu, C.-J. A Highly Active Pt/In₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol with Enhanced Stability. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5059–5066, doi:10.1039/D0GC01597K.
271. Martin, O.; Martín, A.J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T.F.; Hauert, R.; Drouilly, C.; Curulla-Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 6261–6265, doi:10.1002/anie.201600943.
272. Wang, J.; Li, G.; Li, Z.; Tang, C.; Feng, Z.; An, H.; Liu, H.; Liu, T.; Li, C. A Highly Selective and Stable ZnO-ZrO₂ Solid Solution Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Science Advances* **2017**, *3*, e1701290, doi:10.1126/sciadv.1701290.
273. Zhong, J.; Yang, X.; Wu, Z.; Liang, B.; Huang, Y.; Zhang, T. State of the Art and Perspectives in Heterogeneous Catalysis of CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 1385–1413, doi:10.1039/C9CS00614A.
274. Liu, X.-M.; Lu, G.Q.; Yan, Z.-F.; Beltramini, J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 6518–6530, doi:10.1021/ie020979s.
275. Yang, Y.; White, M.G.; Liu, P. Theoretical Study of Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation on Metal-Doped Cu(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 248–256, doi:10.1021/jp208448c.
276. Wang, X.; Zhang, H. Kinetically Relevant Variation Triggered by Hydrogen Pressure: A Mechanistic Case Study of CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu/ZnO. *Journal of Catalysis* **2022**, *406*, 145–156, doi:10.1016/j.jcat.2021.12.034.
277. Sun, Q.; Liu, Z. Mechanism and Kinetics for Methanol Synthesis from CO₂/H₂ over Cu and Cu/Oxide Surfaces: Recent Investigations by First-Principles-Based Simulation. *Front. Chem. China* **2011**, *6*, 164–172, doi:10.1007/s11458-011-0250-9.
278. Li, K.; Chen, J.G. CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7840–7861, doi:10.1021/acscatal.9b01943.

279. Denise, B.; Cherifi, O.; Bettahar, M.M.; Sneed, R.P.A. Supported Copper Catalysts Prepared from Copper(II) Formate: Hydrogenation of Carbon Dioxide Containing Feedstocks. *Applied Catalysis* **1989**, *48*, 365–372, doi:10.1016/S0166-9834(00)82805-5.
280. Amenomiya, Y. Methanol Synthesis from CO₂ + H₂ II. Copper-Based Binary and Ternary Catalysts. *Applied Catalysis* **1987**, *30*, 57–68, doi:10.1016/S0166-9834(00)81011-8.
281. Nitta, Y.; Suwata, O.; Ikeda, Y.; Okamoto, Y.; Imanaka, T. Copper-Zirconia Catalysts for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide: Effect of ZnO Addition to Cu-ZrO₂ Catalysts. *Catal Lett* **1994**, *26*, 345–354, doi:10.1007/BF00810608.
282. Bonura, G.; Arena, F.; Mezzatesta, G.; Cannilla, C.; Spadaro, L.; Frusteri, F. Role of the Ceria Promoter and Carrier on the Functionality of Cu-Based Catalysts in the CO₂-to-Methanol Hydrogenation Reaction. *Catalysis Today* **2011**, *171*, 251–256, doi:10.1016/j.cattod.2011.04.038.
283. Zabilskiy, M.; Ma, K.; Beck, A.; Bokhoven, J.A. van Methanol Synthesis over Cu/CeO₂-ZrO₂ Catalysts: The Key Role of Multiple Active Components. *Catalysis Science & Technology* **2021**, *11*, 349–358, doi:10.1039/D0CY01762K.
284. Shao, S.; Cui, C.; Tang, Z.; Li, G. Recent Advances in Metal-Organic Frameworks for Catalytic CO₂ Hydrogenation to Diverse Products. *Nano Res.* **2022**, *15*, 10110–10133, doi:10.1007/s12274-022-4576-z.
285. Duma, Z.G.; Moma, J.; Langmi, H.W.; Louis, B.; Parkhomenko, K.; Musyoka, N.M. Towards High CO₂ Conversions Using Cu/Zn Catalysts Supported on Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework for Methanol Synthesis. *Catalysts* **2022**, *12*, 1104, doi:10.3390/catal12101104.
286. Li, X.; Liu, G.; Xu, D.; Hong, X.; Tsang, S.C.E. Confinement of Subnanometric PdZn at a Defect Enriched ZnO/ZIF-8 Interface for Efficient and Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 23878–23885, doi:10.1039/C9TA03410B.
287. Stolar, T.; Prašnikar, A.; Martinez, V.; Karadeniz, B.; Bjelić, A.; Mali, G.; Friščić, T.; Likozar, B.; Užarević, K. Scalable Mechanochemical Amorphization of Bimetallic Cu–Zn MOF-74 Catalyst for Selective CO₂ Reduction Reaction to Methanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 3070–3077, doi:10.1021/acsami.0c21265.
288. Yu, J.; Chen, G.; Guo, Q.; Guo, X.; Da Costa, P.; Mao, D. Ultrasmall Bimetallic Cu/ZnOx Nanoparticles Encapsulated in UiO-66 by Deposition–Precipitation Method for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Fuel* **2022**, *324*, 124694, doi:10.1016/j.fuel.2022.124694.
289. Kobayashi, H.; Taylor, J.M.; Mitsuka, Y.; Ogiwara, N.; Yamamoto, T.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Kitagawa, H. Charge Transfer Dependence on CO₂ Hydrogenation Activity to Methanol in Cu Nanoparticles Covered with Metal–Organic Framework Systems. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3289–3294, doi:10.1039/C8SC05441J.
290. Rungtaweivoranit, B.; Baek, J.; Araujo, J.R.; Archanjo, B.S.; Choi, K.M.; Yaghi, O.M.; Somorjai, G.A. Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-Based Metal–Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 7645–7649, doi:10.1021/acs.nanolett.6b03637.
291. Gutterød, E.S.; Pulumati, S.H.; Kaur, G.; Lazzarini, A.; Solemsli, B.G.; Gunnæs, A.E.; Ahobasam, C.; Kalyva, M.E.; Sannes, J.A.; Svelle, S.; et al. Influence of Defects and H₂O on the Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Pt Nanoparticles in UiO-67 Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17105–17118, doi:10.1021/jacs.0c07153.
292. Zhang, J.; An, B.; Cao, Y.; Li, Z.; Chen, J.; He, X.; Wang, C. ZnO Supported on a Zr-Based Metal–Organic Framework for Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 13567–13574, doi:10.1021/acsaem.1c02175.
293. An, B.; Zhang, J.; Cheng, K.; Ji, P.; Wang, C.; Lin, W. Confinement of Ultrasmall Cu/ZnOx Nanoparticles in Metal–Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3834–3840, doi:10.1021/jacs.7b00058.
294. Zhang, J.; An, B.; Li, Z.; Cao, Y.; Dai, Y.; Wang, W.; Zeng, L.; Lin, W.; Wang, C. Neighboring Zn–Zr Sites in a Metal–Organic Framework for CO₂ Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 8829–8837, doi:10.1021/jacs.1c03283.
295. Wang, C.; Kosari, M.; Xi, S.; Zeng, H.C. Uniform Si-Infused UiO-66 as a Robust Catalyst Host for Efficient CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Advanced Functional Materials* **2023**, *33*,

- 2212478, doi:10.1002/adfm.202212478.
296. Labunov, V.A.; Tabulina, L.V.; Komissarov, I.V.; Grapov, D.V.; Prudnikova, E.L.; Shaman, Yu.P.; Basaev, S.A.; Pavlov, A.A. Features of the Reduction of Graphene from Graphene Oxide. *Russ. J. Phys. Chem.* **2017**, *91*, 1088–1092, doi:10.1134/S0036024417060140.
297. Jagódka, P.; Matus, K.; Łamacz, A. On the HKUST-1/GO and HKUST-1/rGO Composites: The Impact of Synthesis Method on Physicochemical Properties. *Molecules* **2022**, *27*, 7082, doi:10.3390/molecules27207082.
298. Al Haydar, M.; Abid, H.R.; Sunderland, B.; Wang, S. Multimetal Organic Frameworks as Drug Carriers: Aceclofenac as a Drug Candidate. *Drug Des Devel Ther* **2018**, *13*, 23–35, doi:10.2147/DDDT.S182983.
299. Decsi, B.; Krammer, R.; Hegedűs, K.; Ender, F.; Gyarmati, B.; Szilágyi, A.; Tóthos, R.; Katona, G.; Paizs, C.; Balogh, G.T.; et al. Liver-on-a-Chip–Magnetic Nanoparticle Bound Synthetic Metalloporphyrin-Catalyzed Biomimetic Oxidation of a Drug in a Magnechip Reactor. *Micromachines* **2019**, *10*, 668, doi:10.3390/mi10100668.
300. Smith, A.T.; LaChance, A.M.; Zeng, S.; Liu, B.; Sun, L. Synthesis, Properties, and Applications of Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide and Their Nanocomposites. *Nano Materials Science* **2019**, *1*, 31–47, doi:10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
301. Liu, S.; Sun, L.; Xu, F.; Zhang, J.; Jiao, C.; Li, F.; Li, Z.; Wang, S.; Wang, Z.; Jiang, X.; et al. Nanosized Cu-MOFs Induced by Graphene Oxide and Enhanced Gas Storage Capacity. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 818–823, doi:10.1039/C3EE23421E.
302. Srimuk, P.; Luanwuthi, S.; Krittayavathananon, A.; Sawangphruk, M. Solid-Type Supercapacitor of Reduced Graphene Oxide-Metal Organic Framework Composite Coated on Carbon Fiber Paper. *Electrochimica Acta* **2015**, *157*, 69–77, doi:10.1016/j.electacta.2015.01.082.
303. Huang, K.; Xu, Y. Enhancing the Catalytic Behaviour of HKUST-1 by Graphene Oxide for Phenol Oxidation. *Environmental Technology* **2021**, *42*, 694–704, doi:10.1080/09593330.2019.1643410.
304. Yang, A.; Li, P.; Zhong, J. Facile Preparation of Low-Cost HKUST-1 with Lattice Vacancies and High-Efficiency Adsorption for Uranium. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 10320–10325, doi:10.1039/C9RA01427F.
305. Xiong, Z.; Liao, C.; Wang, X. A Self-Assembled Macroporous Coagulation Graphene Network with High Specific Capacitance for Supercapacitor Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19141–19144, doi:10.1039/C4TA03512G.
306. Azhar, M.R.; Abid, H.R.; Sun, H.; Periasamy, V.; Tadé, M.O.; Wang, S. Excellent Performance of Copper Based Metal Organic Framework in Adsorptive Removal of Toxic Sulfonamide Antibiotics from Wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *478*, 344–352, doi:10.1016/j.jcis.2016.06.032.
307. Lis, M.J.; Caruzi, B.B.; Gil, G.A.; Samulewski, R.B.; Bail, A.; Scacchetti, F.A.P.; Moisés, M.P.; Maestá Bezerra, F. In-Situ Direct Synthesis of HKUST-1 in Wool Fabric for the Improvement of Antibacterial Properties. *Polymers* **2019**, *11*, 713, doi:10.3390/polym11040713.
308. Gholampour, A.; Valizadeh Kiamahalleh, M.; Tran, D.N.H.; Ozbakkaloglu, T.; Losic, D. From Graphene Oxide to Reduced Graphene Oxide: Impact on the Physicochemical and Mechanical Properties of Graphene–Cement Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 43275–43286, doi:10.1021/acsami.7b16736.
309. Fan, C.; Dong, H.; Liang, Y.; Yang, J.; Tang, G.; Zhang, W.; Cao, Y. Sustainable Synthesis of HKUST-1 and Its Composite by Biocompatible Ionic Liquid for Enhancing Visible-Light Photocatalytic Performance. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *208*, 353–362, doi:10.1016/j.jclepro.2018.10.141.
310. Zhang, J.; Xu, Y.; Liu, Z.; Yang, W.; Liu, J. A Highly Conductive Porous Graphene Electrode Prepared via in Situ Reduction of Graphene Oxide Using Cu Nanoparticles for the Fabrication of High Performance Supercapacitors. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 54275–54282, doi:10.1039/C5RA07857A.
311. Hsu, K.-C.; Chen, D.-H. Green Synthesis and Synergistic Catalytic Effect of Ag/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*, 484, doi:10.1186/1556-276X-9-484.

312. Zhou, L.; Niu, Z.; Jin, X.; Tang, L.; Zhu, L. Effect of Lithium Doping on the Structures and CO₂ Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks HKUST-1. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 12865–12870, doi:10.1002/slct.201803164.
313. Kozachuk, O.; Yusenko, K.; Noei, H.; Wang, Y.; Walleck, S.; Glaser, T.; Fischer, R.A. Solvothermal Growth of a Ruthenium Metal–Organic Framework Featuring HKUST-1 Structure Type as Thin Films on Oxide Surfaces. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8509–8511, doi:10.1039/C1CC11107H.
314. Peng, B.; Feng, C.; Liu, S.; Zhang, R. Synthesis of CuO Catalyst Derived from HKUST-1 Temple for the Low-Temperature NH₃-SCR Process. *Catalysis Today* **2018**, *314*, 122–128, doi:10.1016/j.cattod.2017.10.044.
315. Szanyi, J.; Daturi, M.; Clet, G.; Baer, D.R.; Peden, C.H.F. Well-Studied Cu–BTC Still Serves Surprises: Evidence for Facile Cu²⁺/Cu⁺ Interchange. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4383–4390, doi:10.1039/C2CP23708C.
316. Vernon, W.H.J. CCCI.—The Formation of Protective Oxide Films on Copper and Brass by Exposure to Air at Various Temperatures. *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 2273–2282, doi:10.1039/JR9262902273.
317. Li, J.; Shacham-Diamand, Y.; Mayer, J.W. Copper Deposition and Thermal Stability Issues in Copper-Based Metallization for ULSI Technology. *Materials Science Reports* **1992**, *9*, 1–51, doi:10.1016/0920-2307(92)90011-O.
318. Yabuki, A.; Tanaka, S. Oxidation Behavior of Copper Nanoparticles at Low Temperature. *Materials Research Bulletin* **2011**, *46*, 2323–2327, doi:10.1016/j.materresbull.2011.08.043.
319. do Nascimento, J.R.; D'Oliveira, M.R.; Veiga, A.G.; Chagas, C.A.; Schmal, M. Synthesis of Reduced Graphene Oxide as a Support for Nano Copper and Palladium/Copper Catalysts for Selective NO Reduction by CO. *ACS Omega* **2020**, *5*, 25568–25581, doi:10.1021/acsomega.0c02417.
320. Chui, S.S.-Y.; Lo, S.M.-F.; Charmant, J.P.H.; Orpen, A.G.; Williams, I.D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283*, 1148–1150, doi:10.1126/science.283.5405.1148.
321. Sharma, D.; Rasaily, S.; Pradhan, S.; Baruah, K.; Tamang, S.; Pariyar, A. HKUST-1 Metal Organic Framework as an Efficient Dual-Function Catalyst: Aziridination and One-Pot Ring-Opening Transformation for Formation of β-Aryl Sulfonamides with C–C, C–N, C–S, and C–O Bonds. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7794–7802, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c00201.
322. Thi, Q.V.; Nguyen, N.Q.; Oh, I.; Hong, J.; Koo, C.M.; Tung, N.T.; Sohn, D. Thorny Trunk-like Structure of Reduced Graphene Oxide/HKUST-1 MOF for Enhanced EMI Shielding Capability. *Ceramics International* **2021**, *47*, 10027–10034, doi:10.1016/j.ceramint.2020.12.149.
323. Park, S.; An, J.; Potts, J.R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R.S. Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide. *Carbon* **2011**, *49*, 3019–3023, doi:10.1016/j.carbon.2011.02.071.
324. Park, S.; Suk, J.W.; An, J.; Oh, J.; Lee, S.; Lee, W.; Potts, J.R.; Byun, J.-H.; Ruoff, R.S. The Effect of Concentration of Graphene Nanoplatelets on Mechanical and Electrical Properties of Reduced Graphene Oxide Papers. *Carbon* **2012**, *50*, 4573–4578, doi:10.1016/j.carbon.2012.05.042.
325. Clerici, M.G.; Kholdeeva, O.A. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*; John Wiley & Sons, 2013; ISBN 978-1-118-35675-3.
326. Adeleye, A.I.; Kellici, S.; Heil, T.; Morgan, D.; Vickers, M.; Saha, B. Greener Synthesis of Propylene Carbonate Using Graphene-Inorganic Nanocomposite Catalysts. *Catal. Today* **2015**, *256*, 347–357, doi:10.1016/j.cattod.2014.12.032.
327. Wang, J.-Q.; Sun, J.; Cheng, W.-G.; Dong, K.; Zhang, X.-P.; Zhang, S.-J. Experimental and Theoretical Studies on Hydrogen Bond-Promoted Fixation of Carbon Dioxide and Epoxides in Cyclic Carbonates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11021–11026, doi:10.1039/C2CP41698K.
328. Ma, J.; Liu, J.; Zhang, Z.; Han, B. The Catalytic Mechanism of KI and the Co-Catalytic Mechanism of Hydroxyl Substances for Cycloaddition of CO₂ with Propylene Oxide. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2410–2420, doi:10.1039/C2GC35711A.

329. Han, L.; Choi, H.-J.; Choi, S.-J.; Liu, B.; Park, D.-W. Ionic Liquids Containing Carboxyl Acid Moieties Grafted onto Silica: Synthesis and Application as Heterogeneous Catalysts for Cycloaddition Reactions of Epoxide and Carbon Dioxide. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1023–1028, doi:10.1039/C0GC00612B.
330. Zhang, Y.-Y.; Chen, L.; Yin, S.-F.; Luo, S.-L.; Au, C.-T. Low-Cost Polymer-Supported Quaternary Ammonium Salts as High-Efficiency Catalysts for Cycloaddition of CO₂ to Epoxides. *Catal Lett* **2012**, *142*, 1376–1381, doi:10.1007/s10562-012-0909-y.
331. Roshan, K.R.; Mathai, G.; Kim, J.; Tharun, J.; Park, G.-A.; Park, D.-W. A Biopolymer Mediated Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2933–2940, doi:10.1039/C2GC35942A.
332. Zhou, Y.; Hu, S.; Ma, X.; Liang, S.; Jiang, T.; Han, B. Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides over Betaine-Based Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *284*, 52–57, doi:10.1016/j.molcata.2008.01.010.
333. Lan, D.-H.; Yang, F.-M.; Luo, S.-L.; Au, C.-T.; Yin, S.-F. Water-Tolerant Graphene Oxide as a High-Efficiency Catalyst for the Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Oxide and Carbon Dioxide. *Carbon* **2014**, *73*, 351–360, doi:10.1016/j.carbon.2014.02.075.
334. Sirijaraensre, J.; Khongpracha, P.; Limtrakul, J. Mechanistic Insights into CO₂ Cycloaddition to Propylene Oxide over a Single Copper Atom Incorporated Graphene-Based Materials: A Theoretical Study. *Applied Surface Science* **2019**, *470*, 755–763, doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.160.
335. Hu, L.; Yan, Z.; Mo, X.; Peng, X.; Chen, L. Morphology Control Synthesis of ZIF-8 as Highly Efficient Catalyst for the Cycloaddition of CO₂ to Cyclic Carbonate. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3212–3219, doi:10.1002/cctc.201900735.
336. Buysch, H.-J. Carbonic Esters. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2000 ISBN 978-3-527-30673-2.
337. Lu, X.-B.; Darensbourg, D.J. Cobalt Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides to Provide Polycarbonates and Cyclic Carbonates. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462–1484, doi:10.1039/C1CS15142H.
338. Hu, T.; Jiang, Y.; Ding, Y. Computational Screening of Metal-Substituted HKUST-1 Catalysts for Chemical Fixation of Carbon Dioxide into Epoxides. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 14825–14834, doi:10.1039/C9TA02455G.
339. Watanabe, S.; Ma, X.; Song, C. Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂–CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14249–14257, doi:10.1021/jp8110309.
340. Dai, Q.; Huang, H.; Zhu, Y.; Deng, W.; Bai, S.; Wang, X.; Lu, G. Catalysis Oxidation of 1,2-Dichloroethane and Ethyl Acetate over Ceria Nanocrystals with Well-Defined Crystal Planes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *117–118*, 360–368, doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.001.
341. Wang, X.; Zhao, G.; Zou, H.; Cao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, R.; Zhang, F.; Xian, M. The Base-Free and Selective Oxidative Transformation of 1,3-Propanediol into Methyl Esters by Different Au/CeO₂ Catalysts. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2690–2695, doi:10.1039/C1GC15588A.
342. Jiang, F.; Wang, S.; Liu, B.; Liu, J.; Wang, L.; Xiao, Y.; Xu, Y.; Liu, X. Insights into the Influence of CeO₂ Crystal Facet on CO₂ Hydrogenation to Methanol over Pd/CeO₂ Catalysts. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11493–11509, doi:10.1021/acscatal.0c03324.
343. Adeleye, A.I.; Patel, D.; Niyogi, D.; Saha, B. Efficient and Greener Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and Propylene Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18647–18657, doi:10.1021/ie500345z.
344. Qi, R.-J.; Zhu, Y.-J.; Cheng, G.-F.; Huang, Y.-H. Sonochemical Synthesis of Single-Crystalline CeOHCO₃ Rods and Their Thermal Conversion to CeO₂ Rods. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2502, doi:10.1088/0957-4484/16/11/006.
345. Wei, H.; Wang, X.; Tong, G.; Fan, B.; Wang, X.; Wu, W. Morphology, Size, and Defect Engineering in CeOHCO₃ Hierarchical Structures for Ultra-Wide Band Microwave Absorption. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *10*, 281–293, doi:10.1039/D1TC04430C.
346. Shih, K.-Y.; Yu, S.-C. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Eu(OH)₃/RGO Nanocomposites and Enhancement of Their Antibacterial Activity against Escherichia Coli.

- Materials* **2022**, *15*, 43, doi:10.3390/ma15010043.
347. Park, J.; Back, T.; Mitchel, W.C.; Kim, S.S.; Elhamri, S.; Boeckl, J.; Fairchild, S.B.; Naik, R.; Voevodin, A.A. Approach to Multifunctional Device Platform with Epitaxial Graphene on Transition Metal Oxide. *Sci Rep* **2015**, *5*, 14374, doi:10.1038/srep14374.
348. Dan, Z.; Yang, Y.; Qin, F.; Wang, H.; Chang, H. Facile Fabrication of Cu₂O Nanobelts in Ethanol on Nanoporous Cu and Their Photodegradation of Methyl Orange. *Materials* **2018**, *11*, 446, doi:10.3390/ma11030446.
349. Barth, C.; Laffon, C.; Olbrich, R.; Ranguis, A.; Parent, P.; Reichling, M. A Perfectly Stoichiometric and Flat CeO₂(111) Surface on a Bulk-like Ceria Film. *Sci Rep* **2016**, *6*, 21165, doi:10.1038/srep21165.
350. Han, S.; Ciufu, R.A.; Meyerson, M.L.; Keitz, B.K.; Mullins, C.B. Solvent-Free Vacuum Growth of Oriented HKUST-1 Thin Films. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 19396–19406, doi:10.1039/C9TA05179A.
351. Ogwu, A.A.; Darma, T.H. A Reactive Magnetron Sputtering Route for Attaining a Controlled Core-Rim Phase Partitioning in Cu₂O/CuO Thin Films with Resistive Switching Potential. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 183522, doi:10.1063/1.4804326.
352. Biesinger, M.C.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.St.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science* **2010**, *257*, 887–898, doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.086.
353. Lin, A.; Ibrahim, A.A.; Arab, P.; El-Kaderi, H.M.; El-Shall, M.S. Palladium Nanoparticles Supported on Ce-Metal–Organic Framework for Efficient CO Oxidation and Low-Temperature CO₂ Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17961–17968, doi:10.1021/acsami.7b03555.
354. Maslakov, K.I.; Teterin, Y.A.; Ryzhkov, M.V.; Popel, A.J.; Teterin, A.Y.; Ivanov, K.E.; Kalmykov, S.N.; Petrov, V.G.; Petrov, P.K.; Farnan, I. The Electronic Structure and the Nature of the Chemical Bond in CeO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16167–16175, doi:10.1039/C8CP01442F.
355. Liu, Y.; Jie, W.; Liu, F.; Liu, Q.; Qiu, M.; Gong, X.; Hu, J.; Gong, L. Effect of Ce-BTC Precursor Morphology on CuO/CeO₂ Catalysts for CO Preferential Oxidation in H₂-Rich Gas. *Solid State Sciences* **2023**, *139*, 107182, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2023.107182.
356. Zhang, Y.; Zhao, L.; Duan, J.; Bi, S. Insights into deNO_x Processing over Ce-Modified Cu-BTC Catalysts for the CO-SCR Reaction at Low Temperature by in Situ DRIFTS. *Separation and Purification Technology* **2020**, *234*, 116081, doi:10.1016/j.seppur.2019.116081.
357. Hao, S.; Yuling, L.; Yang, J.; Chuanchuan, D. Synthesis of Cu-Ce-Btc Catalyst and Its Catalytic Performance for Denitration and Synergistic Mercury Removal 2022.
358. Wang, S.; Gao, F.; Zhao, Y.; Liu, N.; Tan, T.; Wang, X. Two-Dimensional CeO₂/RGO Composite-Modified Separator for Lithium/Sulfur Batteries. *Nanoscale Research Letters* **2018**, *13*, 377, doi:10.1186/s11671-018-2798-5.
359. Zhang, D.; Qin, J.; Wei, D.; Yang, S.; Wang, S.; Hu, C. Enhancing the CO Preferential Oxidation (CO-PROX) of CuO–CeO₂/Reduced Graphene Oxide (rGO) by Conductive rGO-Wrapping Based on the Interfacial Charge Transfer. *Catal Lett* **2018**, *148*, 3454–3466, doi:10.1007/s10562-018-2520-3.
360. Zamaro, J.M.; Pérez, N.C.; Miró, E.E.; Casado, C.; Seoane, B.; Téllez, C.; Coronas, J. HKUST-1 MOF: A Matrix to Synthesize CuO and CuO–CeO₂ Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *195–196*, 180–187, doi:10.1016/j.cej.2012.04.091.
361. Petit, C.; Huang, L.; Jagiello, J.; Kevin, J.; Gubbins, K.E.; Bandosz, T.J. Toward Understanding Reactive Adsorption of Ammonia on Cu-MOF/Graphite Oxide Nanocomposites. *Langmuir* **2011**, *27*, 13043–13051, doi:10.1021/la202924y.
362. Topsøe, N.-Y.; Pedersen, K.; Derouane, E.G. Infrared and Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5-Type Zeolites. *Journal of Catalysis* **1981**, *70*, 41–52, doi:10.1016/0021-9517(81)90315-8.
363. Zhang, S.; Zhang, H.; Cao, F.; Ma, Y.; Qu, Y. Catalytic Behavior of Graphene Oxides for Converting CO₂ into Cyclic Carbonates at One Atmospheric Pressure. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 4204–4211, doi:10.1021/acssuschemeng.7b04600.
364. Zhong, G.; Liu, D.; Zhang, J. Applications of Porous Metal–Organic Framework MIL-100(M)

- (M = Cr, Fe, Sc, Al, V). *Crystal Growth & Design* **2018**, *18*, 7730–7744, doi:10.1021/acs.cgd.8b01353.
365. Tan, F.; Liu, M.; Li, K.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, X.; Zhang, G.; Song, C. Facile Synthesis of Size-Controlled MIL-100(Fe) with Excellent Adsorption Capacity for Methylene Blue. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 360–367, doi:10.1016/j.cej.2015.06.044.
366. Mendes, C.R.; Dilarri, G.; Forsan, C.F.; Sapata, V. de M.R.; Lopes, P.R.M.; de Moraes, P.B.; Montagnolli, R.N.; Ferreira, H.; Bidoia, E.D. Antibacterial Action and Target Mechanisms of Zinc Oxide Nanoparticles against Bacterial Pathogens. *Sci Rep* **2022**, *12*, 2658, doi:10.1038/s41598-022-06657-y.
367. Mostaanazadeh, H.; Shahmohammadi, M.; Ehsani, A.; Moharramnejad, M.; Honarmand, E. Green-Synthesized Zn-BTC Metal–Organic Frameworks as a Highly Efficient Material to Improving Electrochemical Pseudocapacitance Performance of P-Type Conductive Polymer. *J Mater Sci: Mater Electron* **2021**, *32*, 26539–26547, doi:10.1007/s10854-021-07030-x.
368. Rostamnia, S.; Alamgholiloo, H. Synthesis and Catalytic Application of Mixed Valence Iron (FeII/FeIII)-Based OMS-MIL-100(Fe) as an Efficient Green Catalyst for the Aza-Michael Reaction. *Catal Lett* **2018**, *148*, 2918–2928, doi:10.1007/s10562-018-2490-5.
369. Nivetha, R.; Gothandapani, K.; Raghavan, V.; Jacob, G.; Sellappan, R.; Bhardwaj, P.; Pitchaimuthu, S.; Kannan, A.N.M.; Jeong, S.K.; Grace, A.N. Highly Porous MIL-100(Fe) for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) in Acidic and Basic Media. *ACS Omega* **2020**, *5*, 18941–18949, doi:10.1021/acsomega.0c02171.
370. Xie, W.; Huang Enzymatic Production of Biodiesel Using Immobilized Lipase on Core-Shell Structured Fe₃O₄@MIL-100(Fe) Composites. *Catalysts* **2019**, *9*, 850, doi:10.3390/catal9100850.
371. Kim, J.-H.; Jang, H.-Y.; Kim, S.-B.; Choi, J.-W.; Park, J.-A. Oxytetracycline Degradation by Heterogeneous Photo-Fenton-Like Process Using h@MIL-100(Fe) with LED Visible Light. *Water Air Soil Pollut* **2022**, *233*, 480, doi:10.1007/s11270-022-05955-5.
372. Lv, H.; Zhao, H.; Cao, T.; Qian, L.; Wang, Y.; Zhao, G. Efficient Degradation of High Concentration Azo-Dye Wastewater by Heterogeneous Fenton Process with Iron-Based Metal–Organic Framework. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *400*, 81–89, doi:10.1016/j.molcata.2015.02.007.
373. Ang, H.; Hong, L. Polycationic Polymer-Regulated Assembling of 2D MOF Nanosheets for High-Performance Nanofiltration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28079–28088, doi:10.1021/acsami.7b08383.
374. Huang, S.; Yang, K.-L.; Liu, X.-F.; Pan, H.; Zhang, H.; Yang, S. MIL-100(Fe)-Catalyzed Efficient Conversion of Hexoses to Lactic Acid. *RSC Advances* **2017**, *7*, 5621–5627, doi:10.1039/C6RA26469G.
375. Simon, M.A.; Anggraeni, E.; Soetaredjo, F.E.; Santoso, S.P.; Irawaty, W.; Thanh, T.C.; Hartono, S.B.; Yuliana, M.; Ismadji, S. Hydrothermal Synthesize of HF-Free MIL-100(Fe) for Isoniazid-Drug Delivery. *Sci Rep* **2019**, *9*, 16907, doi:10.1038/s41598-019-53436-3.
376. Mei, L.; Wu, Y.; Zhou, X.; Yan, J.; Xu, F.; Li, Z. Adsorption Performance of MIL-100(Fe) for Separation of Olefin–Paraffin Mixtures. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *70*, 74–78, doi:10.1016/j.jtice.2016.10.047.
377. Lou, W.; Yang, J.; Li, L.; Li, J. Adsorption and Separation of CO₂ on Fe(II)-MOF-74: Effect of the Open Metal Coordination Site. *Journal of Solid State Chemistry* **2014**, *213*, 224–228, doi:10.1016/j.jssc.2014.03.005.
378. PubChem Hazardous Substances Data Bank (HSDB): 2646 dostępne online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/2646> (dostęp: 18.01.2024).
379. PubChem Hazardous Substances Data Bank (HSDB): 6806 dostępne online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/6806> (dostęp: 18.01.2024).
380. Nazri, S.; Khajeh, M.; Oveisi, A.R.; Luque, R.; Rodríguez-Castellón, E.; Ghaffari-Moghaddam, M. Thiol-Functionalized PCN-222 MOF for Fast and Selective Extraction of Gold Ions from Aqueous Media. *Separation and Purification Technology* **2021**, *259*, 118197, doi:10.1016/j.seppur.2020.118197.
381. Wang, J.; Liu, J.; Li, L.; Kong, J.; Zhang, X. Mn-MOF Catalyzed Multi-Site Atom Transfer Radical Polymerization Electrochemical Sensing of miRNA-21. *Microchim Acta* **2023**, *190*,

- 317, doi:10.1007/s00604-023-05896-8.
382. Yang, Y.; Zhang, X.; Kanchanakungwankul, S.; Lu, Z.; Noh, H.; Syed, Z.H.; Farha, O.K.; Truhlar, D.G.; Hupp, J.T. Unexpected “Spontaneous” Evolution of Catalytic, MOF-Supported Single Cu(II) Cations to Catalytic, MOF-Supported Cu(0) Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21169–21177, doi:10.1021/jacs.0c10367.
383. Jin, J. Highly Stable and Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by Zirconium–Metalloporphyrin PCN-222 via Dual Catalytic Routes. *Reac Kinet Mech Cat* **2020**, *131*, 397–408, doi:10.1007/s11144-020-01837-1.
384. Lidi, G.; Xingfang, H.; Shili, Q.; Hongtao, C.; Xuan, Z.; Bingbing, W. L-Cysteine Modified Metal–Organic Framework as a Chiral Stationary Phase for Enantioseparation by Capillary Electrochromatography. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 6063–6075, doi:10.1039/D1RA07909C.
385. Zong, Y.; Ma, S.; Gao, J.; Xu, M.; Xue, J.; Wang, M. Synthesis of Porphyrin Zr-MOFs for the Adsorption and Photodegradation of Antibiotics under Visible Light. *ACS Omega* **2021**, *6*, 17228–17238, doi:10.1021/acsomega.1c00919.
386. Shuhua Duan, S.W. Rod-Shaped Metal Organic Framework Structured PCN-222(Cu)/TiO₂ Composites for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2019**, *36*, 1905086, doi:10.3866/PKU.WHXB201905086.
387. Ismail, M.; Huang, C.-Y.; Panda, D.; Hung, C.-J.; Tsai, T.-L.; Jieng, J.-H.; Lin, C.-A.; Chand, U.; Rana, A.M.; Ahmed, E.; et al. Forming-Free Bipolar Resistive Switching in Nonstoichiometric Ceria Films. *Nanoscale Res Lett* **2014**, *9*, 45, doi:10.1186/1556-276X-9-45.
388. Ji, X.-Y.; Sun, K.; Liu, Z.-K.; Liu, X.; Dong, W.; Zuo, X.; Shao, R.; Tao, J. Identification of Dynamic Active Sites Among Cu Species Derived from MOFs@CuPc for Electrocatalytic Nitrate Reduction Reaction to Ammonia. *Nano-Micro Lett.* **2023**, *15*, 110, doi:10.1007/s40820-023-01091-9.
389. Teeparthi, S.R.; Awini, E.W.; Kumar, R. Dominating Role of Crystal Structure over Defect Chemistry in Black and White Zirconia on Visible Light Photocatalytic Activity. *Sci Rep* **2018**, *8*, 5541, doi:10.1038/s41598-018-23648-0.
390. Kumar, A.; Babu, S.; Karakoti, A.S.; Schulte, A.; Seal, S. Luminescence Properties of Europium-Doped Cerium Oxide Nanoparticles: Role of Vacancy and Oxidation States. *Langmuir* **2009**, *25*, 10998–11007, doi:10.1021/la901298q.
391. Meng, A.-N.; Chaihu, L.-X.; Chen, H.-H.; Gu, Z.-Y. Ultrahigh Adsorption and Singlet-Oxygen Mediated Degradation for Efficient Synergetic Removal of Bisphenol A by a Stable Zirconium-Porphyrin Metal-Organic Framework. *Sci Rep* **2017**, *7*, 6297, doi:10.1038/s41598-017-06194-z.
392. Huo, L.; Wang, L.; Li, J.; Pu, Y.; Xuan, K.; Qiao, C.; Yang, H. Cerium Doped Zr-Based Metal-Organic Framework as Catalyst for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol. *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, *68*, 102352, doi:10.1016/j.jcou.2022.102352.
393. Stawowy, M.; Róziwicz, M.; Szczepańska, E.; Silvestre-Albero, J.; Zawadzki, M.; Musioł, M.; Łuzny, R.; Kaczmarczyk, J.; Trawczyński, J.; Łamacz, A. The Impact of Synthesis Method on the Properties and CO₂ Sorption Capacity of UiO-66(Ce). *Catalysts* **2019**, *9*, 309, doi:10.3390/catal9040309.
394. Muhler, M.; Nielsen, L.P.; Törnqvist, E.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. Temperature-Programmed Desorption of H₂ as a Tool to Determine Metal Surface Areas of Cu Catalysts. *Catal Lett* **1992**, *14*, 241–249, doi:10.1007/BF00769661.
395. Wang, W.; Qu, Z.; Song, L.; Fu, Q. CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu/CeO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts: Tuning Methanol Selectivity via Metal-Support Interaction. *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *40*, 22–30, doi:10.1016/j.jechem.2019.03.001.
396. Duchoň, T.; Dvořák, F.; Aulická, M.; Stetsovych, V.; Vorokhta, M.; Mazur, D.; Veltruská, K.; Skála, T.; Mysliveček, J.; Matolínová, I.; et al. Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 357–365, doi:10.1021/jp409220p.

Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych

Publikacje w czasopismach z listy JCR:

1. **Jagódka, P.**; Matus, K.; Łamacz, A. On the HKUST-1/GO and HKUST-1/rGO composites: The impact of synthesis method on physicochemical properties. *Molecules*, 2022, 27, 20, 7082; doi: 10.3390/molecules27207082.
IF: 4,6; Punkty MNiSW: 140; liczba cytowań: 8*
2. **Jagódka, P.**; Matus, K.; Sobota, M.; Łamacz, A. Dry Reforming of Methane over Carbon Fibre-Supported CeZrO₂, Ni-CeZrO₂, Pt-CeZrO₂ and Pt-Ni-CeZrO₂ Catalysts. *Catalysts* 2021, 11, 5, 563; doi:10.3390/catal11050563.
IF: 4,501; Punkty MNiSW: 100, liczba cytowań: 8*
3. Łamacz, A.; **Jagódka, P.**; Stawowy, M.; Matus, K. Dry Reforming of Methane over CNT-Supported CeZrO₂, Ni and NiCeZrO₂ Catalysts. *Catalysts* 2020, 10, 7, 741; doi:10.3390/catal10070741.
IF: 4,146; Punkty MNiSW: 100, liczba cytowań: 7*
4. Stawowy, M.; **Jagódka, P.**; Matus, K.; Samojeden, B.; Silvestre-Albero, J.; Trawczyński, J.; Łamacz, A. HKUST-1 supported cerium catalysts for CO oxidation. *Catalysts* 2020, 10, 1, 108; doi: 10.3390/catal10010108.
IF: 4,146; Punkty MNiSW: 100, liczba cytowań: 16*

*Liczba cytowań (bez autocytowań) zaczerpnięta z bazy Web of Science; stan na 20.06.2024

Rozdziały w monografiach:

1. **Jagódka, P.**; Stawowy, M.; Łamacz, A. Synteza i charakterystyka fizykochemiczna Ce/HKUST-1, Kwadrans dla chemii. Aktualne badania i doniesienia ze świata chemii, Monografia Pokonferencyjna Ogólnopolskiego Zjazdu Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Ustroń 10-14.04.2019, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, s. 55-67; ISBN 978-83-7594-191-3, edytorzy: D. Jaworska, T. Kostrzewa, P. Stasiewicz.

Referaty konferencyjne:

1. **Jagódka, P.**; Łamacz, A. Synteza i charakterystyka kompozytu MOF/CNT; Materiały pokonferencyjne: I Konferencja Naukowa Forum Inżynierów Przyszłości; 23-24.10.2020,

Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 51-63; ISBN: 978-83-7493-149-6; doi:10.37190/FIP2020.

Prezentacje konferencyjne (udział jako osoba prezentująca):

1. **Jagódka, P.**; Łamacz, A. MIL-100 doped with divalent metal ions: the influence of the type of doped metal on the activity in the propylene carbonate synthesis. LV Polish Annual Conference on Catalysis, Kraków, 22-24.03.2023 – prezentacja ustna.
2. **Jagódka, P.**; Łamacz, A. Modified PCN-222 for methanol synthesis. LV Polish Annual Conference on Catalysis, Kraków, 22-24.03.2023 – prezentacja posteru.
3. **Jagódka, P.**; Łamacz, A. The impact of synthesis method on the catalytic performance of HKUST-1/GO. IX CARBOCAT 9th International Symposium on Carbon for Catalysis, Saragossa, Hiszpania, 28-30.06.2022 – prezentacja ustna.
4. **Jagódka, P.**; Oczeretko, J., Łamacz, A. HKUST-1/GO modified with CeO₂ for catalytic CO₂ conversion. IX CARBOCAT 9th International Symposium on Carbon for Catalysis, Saragossa, Hiszpania, 28-30.06.2022 – prezentacja posteru.
5. **Jagódka, P.**; Matus, K.; Łamacz, A. HKUST-1@GO composites for catalytic CO₂ conversion; Zjazd Zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2021, Poznań, 29.01.2022 – prezentacja posteru.
6. **Jagódka, P.**; Łamacz, A. Kompozyty MOF z tlenkiem grafenu jako nowe materiały dla procesów adsorpcyjnych i katalitycznych w ochronie środowiska; Materiały węglowe i kompozyty polimerowe: nauka - przemysł 2021: XIII konferencja naukowo-techniczna, Ustroń-Jaszowiec, 23-26.11.2021 – prezentacja ustna.
7. **Jagódka, P.**; Matus, K.; Łamacz, A. Catalytic and adsorptive properties of HKUST-1/GO composites; 4 th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers EuroMOF 2021, konferencja online, 13-15.09.2021 – prezentacja posteru.
8. **Jagódka, P.**; Ksepko, E.; Łamacz, A. Multifunkcjonalne MIL-100(Fe) jako katalizatory reakcji konwersji CO₂; Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lublin, 22-26.08.2021 – prezentacja ustna.
9. **Jagódka, P.**; Matus, K.; Łamacz, A. Multimetaliczne szkielety metaloorganiczne z linkerami porfirynewymi; Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lublin, 22-26.08.2021 – prezentacja posteru.

10. **Jagódka, P.**; Ksepko, E.; Łamacz, A. Zdefektowane, funkcjonalne szkielety metalo-organiczne – nowa strategia syntezy katalizatorów reakcji konwersji CO₂; Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lubin, 22-26.08.2021 – prezentacja posteru.
11. **Jagódka, P.**; Matus, K.; Łamacz, A. Suchy reforming metanu na katalizatorach osadzonych na nośnikach węglowych, Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lublin, 22-26.08.2021 – prezentacja posteru.
12. **Jagódka, P.**; Ksepko, E.; Matus, K.; Łamacz, A. Modified MIL100(Fe) – synthesis and characterization; Wiosenna e-konferencja Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja online, 27-29.05.2021 – prezentacja ustna.
13. **Jagódka, P.**; Ksepko, E.; Łamacz, A. Wpływ sposobu wymiany rozpuszczalników na właściwości teksturalne MIL-101; Zimowa e-konferencja Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja online, 19.12.2020 – prezentacja ustna.
14. **Jagódka P.**; Łamacz, A. Synteza i charakterystyka kompozytu MOF/CNT; I Konferencja Naukowa Forum Inżynierów Przyszłości, Wrocław, 23-24.10.2020 – prezentacja posteru.
15. Stawowy, M.; **Jagódka, P.**; Matus, K.; Samojeden, B; Silvestre-Albero, J.; Trawczyński, J.; Łamacz, A. Katalizatory osadzone na materiałach typu MOF w utlenianiu CO; e-konferencja Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, konferencja online, 10-12.09.2020 – prezentacja ustna.

Prezentacje konferencyjne (współautor prezentowanych badań):

1. Łamacz, A.; **Jagódka P.**; Róziwicz, M. Conversion of carbon dioxide to cyclic organic carbonates over MOF-based catalysts; XXIV Zeolite Forum: meeting of the Polish Zeolite Association, Będlewo 4-8.06.2024.
2. Łamacz, A.; Róziwicz, M; **Jagódka P.** Copper modified MOFs for CO₂ hydrogenation to methanol; XXIV Zeolite Forum: meeting of the Polish Zeolite Association, Będlewo 4-8.06.2024.
3. Łamacz, A.; **Jagódka P.**; Róziwicz, M. Methanol synthesis over modified MOFs; LVI Polish Annual Conference on Catalysis, Kraków, 20-22.03.2024.
4. Łamacz, A.; **Jagódka P.** HKUST-1/rGO composites for catalytic CO₂ conversion to cyclic carbonates; Carbon Conference, Cancun-Riviera Maya, Quintana Roo, Mexico, 16-21.07.2023.

Nagrody:

Stypendium Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2019/2020.