

Politechnika Wrocławska

Rozprawa doktorska

**SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA ORAZ
WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE
SZKIELETÓW METALOORGANICZNYCH
ZAWIERAJĄCYCH KATIONY CERU**

mgr inż. Michalina Stawowy-Kuc

Promotor:
prof. dr hab. inż. Janusz Trawczyński

Promotor pomocniczy:
dr inż. Agata Łamacz

Wrocław 2022

*Składam serdeczne podziękowania wszystkim osobom,
które przyczyniły się do powstania niniejszej pracy.*

*Praca doktorska została wykonana w ramach Studium Doktoranckiego Politechniki Wrocławskiej.
Praca współfinansowana w ramach stypendium statutowego nr 0402/0100/17 oraz 0402/0029/18.*

*Praca doktorska została wykonana w Katedrze Chemii i Technologii Paliw Politechniki
Wrocławskiej oraz we współpracy z Laboratorium Materiałów Zaawansowanych
Uniwersytetu Alicante.*

Spis treści

Zestawienie stosowanych skrótów.....	6
I. WSTĘP TEORETYCZNY	10
1. Szkielety metaloorganiczne - wprowadzenie.....	10
1.1. Synteza szkieletów metaloorganicznych	15
1.2. Modyfikacje struktur MOF.....	18
2. Przegląd wybranych struktur MOF	24
2.1. UiO-66.....	25
2.1.1. Otrzymywanie UiO-66	26
2.1.2. Właściwości adsorpcyjne i katalityczne UiO-66	28
2.1.3. Modyfikacje struktury UiO-66	30
2.1.4. UiO-66 zawierający kationy ceru.....	33
2.2. MOF-808	35
2.2.1. Modyfikacje struktury MOF-808	38
2.2.2. Struktury MOF-808 zawierające kationy ceru.....	40
2.3. HKUST-1.....	43
2.3.1. Wprowadzenie kationów Ce do struktury HKUST-1.....	48
3. Dیتlenek węgla i wpływ jego emisji na środowisko.....	50
3.1. Technologie wychwytywania CO ₂	50
3.1.1. Metody wychwytu ditlenku węgla przed procesem spalania	51
3.1.2. Spalanie w atmosferze wzbogaconej tlenem.....	51
3.1.3. Metody wychwytu ditlenku węgla po procesie spalania.	52
3.2. Adsorpcja CO ₂	52
3.3. Katalityczne metody konwersji CO ₂	55
4. Synteza metanolu	58
5. Utlenianie CO.....	62
II. CEL I ZAKRES PRACY.....	65
III. METODYKA BADAŃ	67
1. Odczynniki	69
2. Synteza MOF	69
2.1. Synteza materiałów o topologii UiO-66	69
2.2. Synteza materiałów o topologii MOF-808	73
2.3. Synteza HKUST-1	76

3.	Synteza materiałów hybrydowych	77
3.1.	Nanoszenie fazy aktywnej metodą impregnacji mokrej	77
3.1.1.	Otrzymywanie materiałów Cu@MOF-808.....	77
3.1.2.	Otrzymywanie materiałów Ce@HKUST-1	77
3.2.	Nanoszenie fazy aktywnej metodą impregnacji suchej	78
3.2.1.	Otrzymywanie materiałów Cu@UiO-66	78
3.2.2.	Otrzymywanie materiałów Ce@HKUST-1	78
4.	Metody i techniki badawcze.....	80
4.1.	Niskotemperaturowa sorpcja azotu.....	80
4.2.	Dyfraktometria rentgenowska (XRD)	80
4.3.	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)	81
4.4.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)	81
4.5.	Analiza termogravimetryczna (TGA).....	82
4.6.	Mikroskopia elektronowa	82
4.7.	Pomiary sorpcji CO ₂ i benzenu.....	82
5.	Testy aktywności katalitycznej	83
5.1.	Uwodornienie CO ₂ do metanolu.....	83
5.2.	Utlenianie CO	85
IV.	WYNIKI i DYSKUSJA.....	86
1.	Właściwości fizykochemiczne MOF	86
1.1.	Wpływ dodatku ceru do struktury UiO-66 na jej właściwości fizykochemiczne	86
1.1.1.	Struktura krystalograficzna i morfologia materiałów UiO-66.....	86
1.1.2.	Właściwości teksturalne materiałów o topologii UiO-66.....	93
1.1.3.	Analiza składu chemicznego materiałów o topologii UiO-66.....	98
1.1.4.	Stabilność termiczna i defekty strukturalne materiałów UiO-66.....	102
1.2.	Wpływ osadzania miedzi na właściwości fizykochemiczne UiO-66	109
1.2.1.	Struktura krystalograficzna i morfologia Cu@UiO-66	109
1.2.2.	Właściwości teksturalne materiałów Cu@UiO-66	112
1.2.3.	Analiza składu chemicznego powierzchni materiałów Cu@UiO-66 metodą XPS	114
1.2.4.	Stabilność termiczna materiałów Cu@UiO-66.....	115
1.3.	UiO-66 i Cu@UiO-66 - podsumowanie	117
1.4.	Wpływ dodatku ceru do struktury MOF-808 na jej właściwości fizykochemiczne ...	118
1.4.1.	Struktura krystalograficzna i morfologia materiałów MOF-808.....	118
1.4.2.	Właściwości teksturalne materiałów o topologii MOF-808	122
1.4.3.	Analiza składu chemicznego materiałów o topologii MOF-808.....	124
1.4.4.	Stabilność termiczna materiałów MOF-808	126
1.5.	Wpływ osadzania miedzi na właściwości fizykochemiczne MOF-808.....	128
1.5.1.	Struktura krystalograficzna i morfologia Cu@ MOF-808.....	128

1.5.2.	Właściwości teksturalne materiałów Cu@MOF-808	131
1.5.3.	Stabilność termiczna materiałów Cu@MOF-808.....	132
1.6.	MOF-808 i Cu@MOF-808 - podsumowanie	134
1.7.	Wpływ modulatora na właściwości fizykochemiczne HKUST-1	135
1.7.1.	Struktura krystalograficzna i morfologia materiałów HKUST-1	135
1.7.2.	Właściwości teksturalne materiałów o topologii HKUST-1	137
1.7.3.	Analiza składu chemicznego materiałów o topologii HKUST-1	138
1.7.4.	Stabilność termiczna materiałów HKUST-1	141
1.8.	Wpływ osadzania ceru na właściwości fizykochemiczne HKUST-1	143
1.8.1.	Struktura krystalograficzna i morfologia Ce@HKUST-1	143
1.8.2.	Właściwości teksturalne materiałów Ce@HKUST-1.....	148
1.8.3.	Analiza składu chemicznego powierzchni materiałów Ce@HKUST-1 metodą XPS..	149
1.8.4.	Stabilność termiczna materiałów Ce@HKUST-1	152
1.9.	HKUST-1 i Ce@HKUST-1 - podsumowanie	154
2.	Sorpcja CO ₂ i benzenu na UiO-66 i MOF-808.....	156
2.1.	Sorpcja CO ₂ - podsumowanie.....	163
3.	Testy aktywności katalitycznej	164
3.1.	Uwodornienie CO ₂ - synteza metanolu na katalizatorach o topologii UiO-66.....	164
3.2.	Synteza metanolu - podsumowanie	171
3.3.	Utlenianie CO na katalizatorach o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1	173
3.4.	Utlenianie CO - podsumowanie.....	180
V.	WNIOSKI.....	182
VI.	LITERATURA	185
VII.	SPIS RYSUNKÓW	211
VIII.	SPIS TABEL.....	217
	SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW	219

Zestawienie stosowanych skrótów

MOF – Metal Organic Frameworks
COF - Covalent Organic Frameworks
POP - Porous Organic Polymers
SBU - Secondary Building Units
DDS - Drug Delivery System
MIL - Matriaux de l'Institut Lavoisier
DUT - Dresden University of Technology
HKUST - Hong Kong University of Science and Technology
ZIF- Zeolitic Imidazolate Framework
IUPAC – Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
DMF - Dimetyloformamid
XAS - X-ray Absorption Spectroscopy
SALE - Solvent Assisted Ligand Exchange
IRMOF - Isorecticular Metal Organic Framework
UiO - Universitetet i Oslo
XRD – Rentgenowska Dyfraktometria Proszkowa
TEM – Transmisyjny Mikroskop Elektronowy
BTC – kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy
BDC – kwas 1,4-benzenodikarboksylowy
AA – kwas octowy
FA – kwas mrówkowy
TFA – kwas trifluoroctowy
BA – kwas benzoesowy
TEA – trietyloamina
PVP – poliwinylpirolidon
TOF - Turnover Frequecy
NB – nitrobenzen
dmNB – dimetylonitrobenzen
XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure
TEMPO - 2,2,6,6-(tetrametylopiperydyn-1-ylo)oksyl
EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure
NMR – Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego

GHSV - Gas Hourly Space Velocity
CTAB - bromek cetrymonowy
SEM – Skaningowy Mikroskop Elektronowy
STP – Space Time Yield
THT – tetrahydrotiofen
MB - błękit metylenowy
MO - oranż metylenowy
IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change
UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change
WGS - Water-Gas Shift
IGCC - Integrated Gasification Combined Cycle
DRM - Dry Reforming of Methane
RWGS - Revers Water Gas Shift
PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cells
PSA - Pressure Swing Adsorption
PROX - Preferential Oxidation
TGA - analiza Termograwimetryczna
EDS - Dyspersja Energii Promieniowania Rentgenowskiego
RT- temperatura pokojowa
BET - równanie Brunauera, Emmetta i Tellera
SAXS – Small-angle X-ray Scattering
CSD - Cambridge Structural Database
FT-IR - Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HRTEM - technika Wysokorozdzielczego Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego
DR - równanie Dubinina-Raduszkiewicza
FID – Detektor płomieniowo-jonizacyjny
TCD – Detektor termokonduktometryczny
PQ - Porapak Q
BE – energia wiązania
DOC – Degree of Crystallinity
SAED – Selected Area Electron Diffraction
CUS – Coordinated Unsaturated Sites

STRESZCZENIE

Motywację do podjęcia badań, których rezultaty opisano w niniejszej rozprawie, stanowiła potrzeba opracowania nowych materiałów, które umożliwiłyby zmniejszenie zagrożeń związanych z rosnącą emisją CO₂ do atmosfery. Do tego celu niezbędne są materiały, które pozwoliłyby na wychwyt tego gazu ze strumienia spalin (adsorbenty) a następnie jego utylizację (katalizatory) do masowych chemikaliów. Moje zainteresowanie wzbudziły materiały należące do grupy szkieletów metaloorganicznych (MOF).

Materiały te stanowią interesującą grupę materiałów krystalicznych, charakteryzującą się wyjątkowymi właściwościami teksturalnymi oraz niemal nieograniczoną możliwością wprowadzania różnego rodzaju modyfikacji prowadzących m.in. do polepszenia ich właściwości sorpcyjnych i katalitycznych. Obecność bardzo dobrze zdyspergowanych i wyeksponowanych centrów metalicznych w MOF oraz wysoka porowatość powodują, że materiały te są obiecującymi adsorbentami, sensorami i katalizatorami heterogenicznymi.

Celem pracy było zbadanie w jaki sposób modyfikacja (substytucja kationów Zr w strukturze kationami ceru; osadzanie ceru/miedzi na MOF) wybranych MOF o topologii UiO-66, MOF-808 oraz HKUST-1 wpływa na ich właściwości krystaliczne i teksturalne, morfologię, stabilność termiczną, zdolności sorpcyjne względem CO₂ oraz aktywność katalityczną w reakcjach uwodornienia CO₂ do metanolu. Dodatkowo określono również ich aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO.

Dla osiągnięcia założonego celu, otrzymano serie materiałów o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1, które następnie poddano modyfikacjom składu chemicznego na drodze (i) częściowej lub całkowitej wymiany kationów cyrkonowych na cerowe w strukturach UiO-66 i MOF-808, oraz (ii) impregnacji solami miedzi oraz ceru odpowiednio struktur UiO-66/MOF-808 i HKUST-1. Właściwości fizykochemiczne zmodyfikowanych MOF scharakteryzowano metodami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), niskotemperaturowej sorpcji N₂, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej i termogravimetrii.

Stwierdzono m. in., że parametry syntezy modyfikowanych struktur UiO-66 i MOF-808 zawierających w klastrach zarówno cyrkon jak i cer w znacznym stopniu determinują właściwości krystaliczne, teksturalne i stabilność termiczną tych materiałów. Zaobserwowano również, że substytucja kationów cyrkonowych kationami

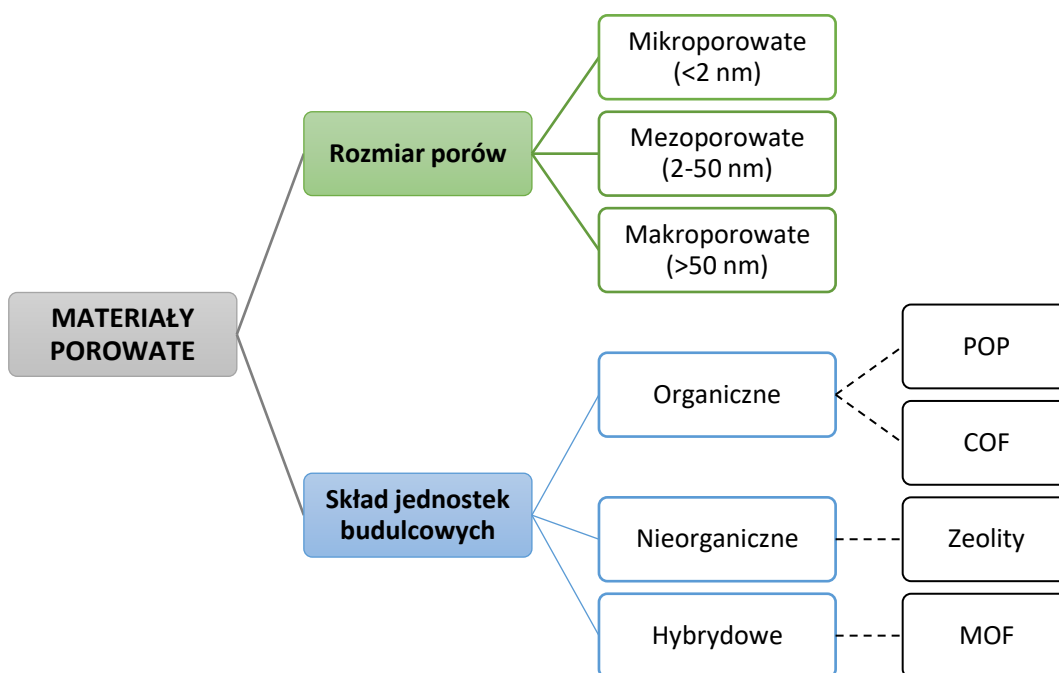
cerowymi skutkuje wzrostem wydajności metanolu w reakcji uwodornienia CO₂ katalizowanej przez te materiały. Przeprowadzone przeze mnie badania struktur HKUST-1 i ich kompozytów z tlenkiem ceru wykazały też istotny wpływ metody syntezy na morfologię tych materiałów, ich skład chemiczny, stabilność termiczną oraz aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO.

Wyniki przeprowadzonych badań pracy doktorskiej pogłębiają wiedzę dotyczącą syntezy oraz adsorpcyjnych i katalitycznych właściwości bimetalicznych i monometalicznych struktur o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1.

I. WSTĘP TEORETYCZNY

1. Szkielety metaloorganiczne - wprowadzenie

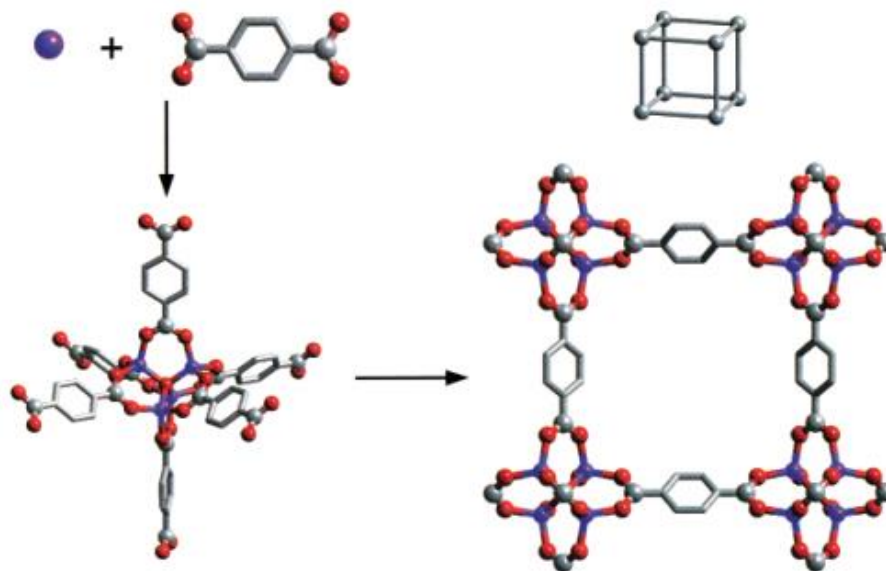
Materiały porowate są to ciała stałe, posiadające puste przestrzenie wewnętrzne i sieć kanałów nazywanych porami [1]. Rozmiar porów oraz skład jednostek budulcowych to parametry pozwalające na klasyfikację materiałów porowatych (Rys. 1) [2]. Ze względu na szerokość porów można wyróżnić 3 grupy materiałów: mikroporowate (< 2 nm), mezoporowate (2-50 nm) i makroporowate (> 50 nm). Natomiast ze względu na skład wyróżniamy materiały: porowate organiczne (np. COF - *Covalent Organic Frameworks*, POP - *Porous Organic Polimers*), nieorganiczne (np. zeolity) oraz hybrydowe organiczno-nieorganiczne (np. szkielety metaloorganiczne; MOF - *Metal Organic Frameworks*) [3].



Rysunek 1. Klasyfikacja materiałów porowatych ze względu na rozmiar porów oraz skład jednostek budulcowych [2].

W ostatnich dekadach obserwuje się wzrost zainteresowania zeolitami, polimerami koordynacyjnymi czy szkieletami metaloorganicznymi [3, 4]. Materiały typu MOF to stosunkowo nowa grupa materiałów krystalicznych, po raz pierwszy opisana w 1999 roku przez Omara Yaghi, jako struktura składająca się z kationów metali (węzły struktury krystalograficznej) połączonych ligandami organicznymi (linkerami) poprzez wiązania kowalencyjne [5]. Obecnie do materiałów typu MOF zalicza się również szkielety

składające się nie tylko z kationów metali, ale również z drugorzędowych jednostek budulcowych, tzw. SBU (*Secondary Building Units*), czyli kompleksów molekularnych zbudowanych z jonów metali połączonych multifunkcyjnymi grupami np. karboksylanami w klastry, które tworzą trójwymiarowe, porowate sieci (Rys. 2) [6].

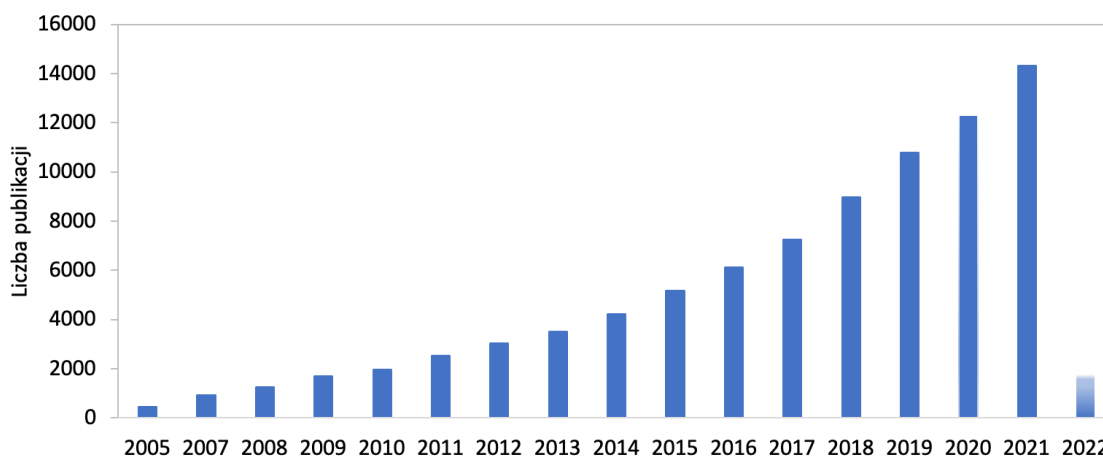


Rysunek 2. Rozwinięta struktura MOF zawierająca klastry metalokarboksylanowe (Metal -niebieski, C-szary, O-czerwony) [6].

Najczęściej do syntezy MOF stosowane są jony metali przejściowych np. Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} oraz rzadziej, metali alkalicznych, ziem alkalicznych i ziem rzadkich [7]. Struktury te zawierają wiązania koordynacyjne, kationy metali są akceptorami elektronów, a ligandy pełnią rolę ich donora i w swojej cząsteczce muszą zawierać wolne elektrony. Z tego powodu do syntezy szkieletów metaloorganicznych stosuje się ligandy, które łączą się z kationami metali poprzez ugrupowania zawierające tlen, azot lub siarkę, takie jak kwasy polikarboksylowe (np. tereftalowy, 1,3,5-benzenotrikarboksylowy). Prowadzone są również badania z wykorzystaniem związków zawierających ugrupowania pirydynowe lub imidazolowe [8].

Na przestrzeni ostatnich 20 lat obserwuje się dynamiczny wzrost zainteresowania materiałami typu MOF. Według danych z portalu *Web of Science* liczba publikacji zawierających w temacie frazę „MOF” lub „metal organic framework” wynosiła 88 791 (stan na marzec 2022). Z roku na rok liczba artykułów dotyczących struktur MOF szybko

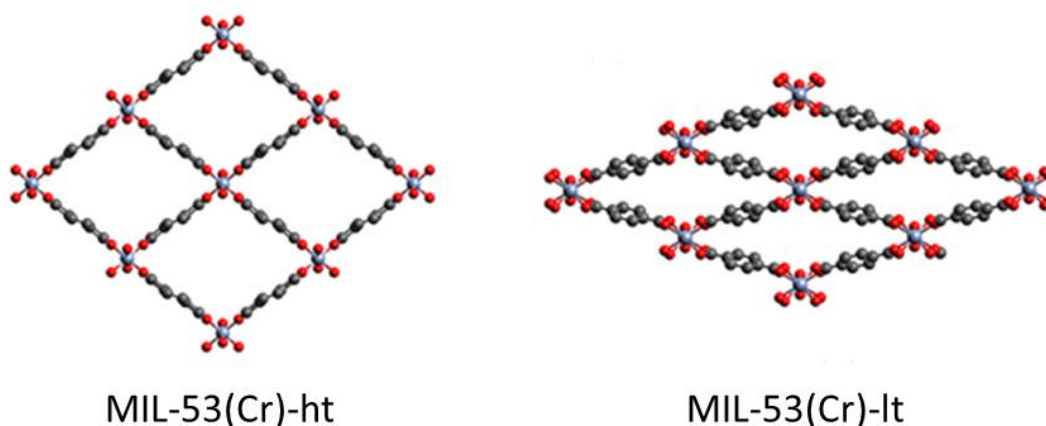
rośnie (Rys. 3). W 2015 roku opublikowano ich 5190, a od 2019 roku ta liczba przekroczyła 10 000.



Rysunek 3. Liczba publikacji dotycząca tematyki szkieletów metaloorganicznych w latach 2005-2022 (stan na 21.03.2022 r.).

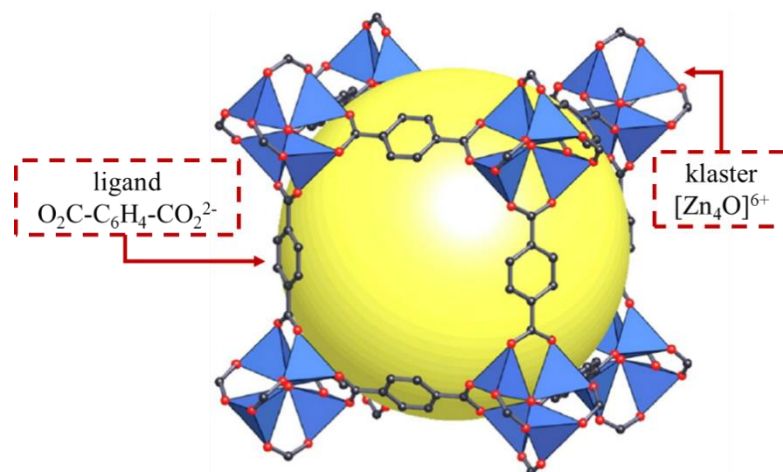
Szkielety metaloorganiczne są proponowane do stosowania w procesach magazynowania i separacji gazów [9, 10], jako sensory [11, 12], katalizatory [13] lub nośniki leków [14]. Materiały MOF charakteryzują się niemal nieograniczoną możliwością projektowania struktur o właściwościach dopasowanych do konkretnych zastosowań. W zależności od użytego metalu lub ligandu można uzyskać szkielet o pożądanej wielkości porów lub zawierający określone centra metaliczne, co jest istotne w przypadku zastosowań w katalizie lub adsorpcji. Dodatkowo materiały MOF charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz łatwo dostępnymi centrami metalicznymi. Możliwość projektowania struktur posiadających przestrzenie wewnątrzcząsteczkowe o określonej wielkości i kształcie pozwala na zastosowanie szkieletów metaloorganicznych jako systemów kontrolowanego dostarczania leków (DDS - *Drug Delivery System*). Zazwyczaj enkapsulowanie cząsteczek leku w szkielecie MOF przeprowadza się na dwa sposoby: przez niekowalencyjne uwięzienie cząsteczek „gościa” w porach materiału lub przez kowalencyjną funkcjonalizację linkerów organicznych struktury MOF cząsteczką leku [15]. Kwasy karboksylowe oraz metale takie jak Fe lub Zn, wykorzystywane do syntezy MOF, charakteryzują się niską toksycznością, a wytworzone z nich szkielety łatwo ulegają biodegradacji ze względu na mniejszą trwałość niż matryce nieorganiczne [16].

Wiązania występujące w strukturach MOF są słabsze niż te w zeolitach. Z tego powodu szkielety MOF charakteryzują się elastycznością struktury, co odróżnia je od innych materiałów porowatych takich jak węgle aktywne, mezoporowate krzemionki lub zeolity. Dzięki temu szkielety metaloorganiczne mogą kurczyć się w wyniku działania podwyższonej temperatury wówczas objętość ich komórki elementarnej ulega zmniejszeniu. Przykładem takiej struktury jest MIL-53 (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*). Szkielet ten jest zbudowany z kationów Cr^{3+} i kwasu tereftalowego. Zaobserwowano, że MIL-53 pod wpływem temperatury zmienia objętość komórki o około 50% podczas przechodzenia z formy niskotemperaturowej (MIL-53-lt) do formy wysokotemperaturowej (MIL-53-ht). Proces ten jest odwracalny a samo zjawisko nazwano „efektem oddychania” (Rys. 4) [17].



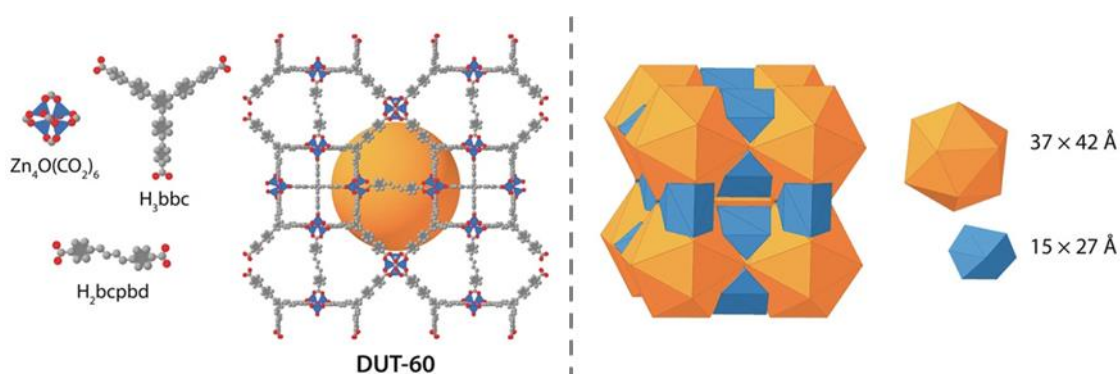
Rysunek 4. Struktury krystalograficzne różnych odmian alotropowych MIL-53(Cr) [17].

Pierwszą strukturą MOF o potencjale do praktycznego zastosowania był MOF-5 uzyskany w laboratorium Yagi’ego [5]. Szkielet ten składa się z klastrów cynkowych $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ i anionów kwasu tereftalowego (Rys. 5) a jego powierzchnia (Langmuira) wynosi $2900 \text{ m}^2/\text{g}$. Gęstość desolwatowanych kryształów MOF-5 wynosi $0,59 \text{ g/cm}^3$, co było w swoim czasie najmniejszą wartością dla materiału krystalicznego.



Rysunek 5. Struktura MOF-5 [5].

Na uwagę zasługują również mezoporowate struktury MOF o nadzwyczaj dużych powierzchniach właściwych. Największą powierzchnię właściwą ($7839 \text{ m}^2/\text{g}$) wykazuje struktura otrzymana przez Kaskela i wsp. [18], oznaczona jako DUT-60 (*Dresden University of Technology*). Zbudowana jest z klastrów cynkowych $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ i dwóch ligandów: kwasu trikarboksylowego (H_3bbc - 1,3,5-tris(4'-karboksy[1,1'-bifenylo]-4-yl)benzen) i dikarboksylowego (H_2bcpcb - 1,4-bis-p-karboksyfenylobuta-1,3-dien) (Rys. 6). Szkielet DUT-60 składa się z dwóch rodzajów mezoporów w kształcie wielościanów o wymiarach $37 \times 42 \text{ \AA}$ i $15 \times 27 \text{ \AA}$. Całkowita objętość porów wynosi $5,02 \text{ cm}^3/\text{g}$, a gęstość kryształu jest równa zaledwie $0,187 \text{ g/cm}^3$.

Rysunek 6. Struktura DUT-60 składająca się z SBU $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ i ligandów tri- i ditopowych (po lewej). System mezoporów DUT-60 zilustrowano pomarańczowymi i niebieskimi wielościanami (po prawej) [18].

1.1. Synteza szkieletów metaloorganicznych

Syntezy szkieletów metaloorganicznych zazwyczaj prowadzi się w fazie ciekłej z użyciem jednego lub większej ilości rozpuszczalników. Synteza MOF polega na zmieszaniu roztworów prekursora metalu oraz linkera organicznego i zwykle jest prowadzona w podwyższonej temperaturze, choć niektóre ze struktur, jak np. MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 lub ZIF-8 mogą być otrzymywane już w temperaturze pokojowej [19-21]. Metoda ta jest czasami określana jako reakcja bezpośredniego strącania. Synteza MOF wymaga zastosowania czynnika wspomagającego krystalizację (tzw. modulatora) [22] lub czynnika deprotonującego, który ułatwia dysocjację jonów H^+ z linkera organicznego [23]. Czas syntezy może wynosić od kilku godzin do nawet kilku dni.

Temperatura syntezy szkieletów metaloorganicznych ma znaczący wpływ na krystalizację produktu i często w wyższych temperaturach obserwuje się powstawanie bardziej skondensowanych struktur [24]; może ona również wpływać na morfologię kryształów. Biemmi i wsp. [25] badali wpływ temperatury syntezy HKUST-1 (348, 393, 423 i 453 K) na czystość produktu i morfologię powstających kryształów. Zaobserwowali, że w wyższych temperaturach oprócz HKUST-1 tworzył się produkt uboczny Cu_2O . Dodatkowo wraz ze wzrostem temperatury morfologia powstającego tlenku miedzi(I) zmieniała się: z płytek na romboedryczną. Zbyt długi czas syntezy może skutkować degradacją struktury MOF [26].

Stosując te same prekursory metalu i ligandy można otrzymać różne struktury MOF w zależności od zastosowanej metody syntezy. Sposób preparatyki wpływa na czas reakcji, wydajność otrzymanego produktu, rozmiar kryształitów i ich morfologię. Szkielety metaloorganiczne są otrzymywane metodami: sonochemicznymi [27], mikrofalowymi [28], elektrochemicznymi [29] oraz mechanochemicznymi [30].

Synteza wspomagana mikrofalowo jest często stosowana w preparatyce związków organicznych [31] oraz związków nanostrukturalnych np. szkieletów metaloorganicznych czy zeolitów [32]. Promieniowanie mikrofalowe oddziałuje z ładunkami elektrycznymi polarnych cząsteczek lub jonów rozpuszczalnika oraz elektronami i jonami rozpuszczonymi w medium reakcyjnym. W roztworze, polarne cząsteczki (dipole) poruszają się w polu elektromagnetycznym, co prowadzi do wzrostu ich energii, a więc i temperatury układu. Reaktory mikrofalowe umożliwiają precyzyjną

kontrolę temperatury i ciśnienia syntezy. Głównymi zaletami syntezy wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym są: możliwość uzyskania produktu o dużej czystości i o kontrolowanej morfologii, jego szybka krystalizacja oraz wąski rozkład wielkości cząstek [32]. Pierwszą strukturą MOF otrzymaną w reaktorze mikrofalowym był Cr-MIL-100 [33]. Syntezę prowadzono w temperaturze 220°C przez 4 h, a jej wydajność wyniosła 44%.

Kolejną metodą otrzymywania szkieletów metaloorganicznych jest synteza sonochemiczna. Użycie ultradźwięków celem dostarczenia energii do reagującego układu umożliwia skrócenie czasu krystalizacji w stosunku do metody konwencjonalnej. Najważniejszym etapem w syntezie sonochemicznej jest tworzenie, wzrost i rozpad pęcherzyka, który tworzy się w cieczy w wyniku kawitacji akustycznej. Kawitacja prowadzi do szybkiego uwalniania się energii z zapadającego się pęcherzyka, przez co dochodzi do lokalnego wzrostu temperatury (ok. 5000 K) i ciśnienia (ok. 1000 bar) tak zwany „*hot spot*” [34]. Dobierając warunki syntezy sonochemicznej szkieletów metaloorganicznych należy brać pod uwagę takie parametry jak częstotliwość ultradźwięków, temperatura oraz rodzaj rozpuszczalnika (prężność par, lepkość i reaktywność chemiczna). Lotne rozpuszczalniki organiczne nie są odpowiednim medium reakcyjnym w syntezie sonochemicznej, ponieważ wysoka prężność ich pary zmniejsza intensywność zapaści kawitacyjnej, a tym samym powstające lokalne wartości temperatury i ciśnienia są mniejsze [35]. Pierwszym MOF otrzymanym metodą sonochemiczną był $[Zn_3(BTC)_2]$ [36]. Syntezę prowadzono w wodnym roztworze octanu cynku i H_3BTC , w mieszaninie etanolu i wody w temperaturze pokojowej. Syntezy trwające 5-10 minut skutkowały wykrystalizowaniem sferycznych cząstek o średnicy 100-200 nm, podczas gdy wydłużenie czasu syntezy do 30 i 90 min pozwoliło na otrzymanie szkieletu MOF w postaci długich igieł o średnicy do 900 nm i długości do 100 μm . Stwierdzono, że im dłuższy czas syntezy tym otrzymane cząstki MOF były większe.

W przypadku syntezy elektrochemicznej źródłem kationów metalu jest elektroda, a nie sól metalu, jak w przypadku metody konwencjonalnej. Elektrode umieszcza się w medium reakcyjnym, którym jest rozpuszczalnik protonowy zawierający rozpuszczone cząsteczki linkera. Po przyłożeniu odpowiedniego napięcia metal rozpuszcza się (rozpuszczanie anodowe) - jony potrzebne do utworzenia struktury MOF są uwalniane z anody i natychmiast reagują z ligandami obecnymi w roztworze [37].

Elektrochemiczną syntezę struktur MOF po raz pierwszy przeprowadzili badacze z BASF w 2005 roku [38]. Główną zaletą metody elektrochemicznej jest wykluczenie anionów, takich jak azotany, nadchlorany lub chlorki, dzięki czemu produkt końcowy nie wymaga oczyszczania. Dodatkową zaletą jest możliwość otrzymywania MOF na skalę przemysłową w sposób ciągły. Twórcy metody zoptymalizowali procedury syntezy dla niektórych struktur MOF opartych na Cu i Zn, co umożliwiło zwiększenie skali ich syntezy.

Szkielety metaloorganiczne można również uzyskać metodą mechanochemiczną. Zgodnie z definicją IUPAC, reakcją mechanochemiczną nazywamy proces wywołany pochłanianiem energii mechanicznej powstałej na skutek uderzenia, tarcia, ściskania itd. [39]. Do syntezy mechanochemicznej wykorzystuje się np. młyn kulowy, w którym następuje rozdrabnianie dwóch lub więcej substancji. W wyniku jego działania energia mechaniczna niszczy uporządkowaną strukturę krystaliczną w substratach tworząc defekty strukturalne. Energia powierzchniowa zgromadzona w tych defektach prowadzi do transformacji chemicznej i utworzenia produktu [40]. Zaletą tej metody jest możliwość prowadzenia reakcji bez użycia rozpuszczalników organicznych, co jest istotne ze względu na ochronę środowiska [41]. Ponadto syntezę można wykonać w krótkim czasie (10 - 60 minut), bez pogorszenia wydajności i jakości uzyskanych kryształów. Możliwe jest również zastąpienie soli metali ich tlenkami. Dzięki temu woda jest jedynym produktem ubocznym syntezy [42]. Tlenki metali są rzadko stosowane w reakcjach prowadzonych z użyciem rozpuszczalników z powodu ich słabej rozpuszczalności. Tanaka i in. [43] otrzymali strukturę ZIF-8, a jako prekursor cynku wykorzystano między innymi jego tlenek. Otrzymana struktura miała dobrze rozwiniętą powierzchnię, wynoszącą ponad 1200 m²/g.

Na właściwości fizykochemiczne szkieletów metaloorganicznych wpływają parametry ich syntezy, w szczególności temperatura, rodzaj prekursora metalu, czas syntezy oraz rodzaj medium reakcyjnego. Rodzaj rozpuszczalnika nie ma bezpośredniego wpływu na mechanizm reakcji, ale jego cząsteczki wypełniają szkielet MOF, przez co oddziałują na morfologię produktu końcowego. Prawdopodobnie wiąże się to z polarnością rozpuszczalnika, rozpuszczalnością linkera oraz jego właściwościami proteolitycznymi [44].

Wpływ metody syntezy oraz rozpuszczalnika (DMF, C₂H₅OH/H₂O i CH₃OH) na właściwości HKUST-1 badali Schlesinger i wsp. [45]. Jak przedstawiono w Tab. 1

najkorzystniejsze właściwości teksturalne miał materiał otrzymany metodą solwotermalną wspomaganą mikrofalami. Powierzchnia S_{BET} wynosiła 1499 m^2/g , a całkowita objętość porów 0,79 cm^3/g .

Tabela 1. Powierzchnia S_{BET} oraz całkowita objętość porów materiału HKUST-1 otrzymanego różnymi metodami z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników [45].

Metoda syntezy	Rozpuszczalnik	S_{BET} [m^2/g]	$V_{\text{porów}}$ [cm^3/g]
Solwotermalna	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	1143	0,60
	DMF	1323	0,72
Sonochemiczna	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	1253	0,64
	DMF	424	0,21
Wspomagana mikrofalami	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	1206	0,75
	DMF	1499	0,79
Elektrochemiczna	CH_3OH	897	0,48
Mechanochemiczna	brak	1119	0,59

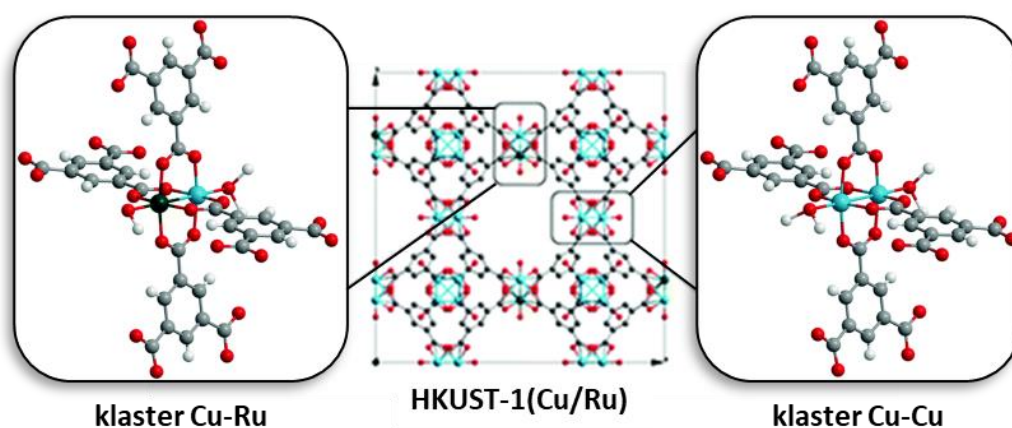
Autorzy stwierdzili, że synteza wspomaganą mikrofalami pozwala na uzyskanie w stosunkowo krótkim czasie (20 minut) i z dużą wydajnością (96%) produktu o dobrze rozwiniętej powierzchni. Wykazali również, że dla każdej metody syntezy preferowany jest inny rozpuszczalnik. W syntezie solwotermalnej oraz wspomaganą mikrofalami korzystniejsze właściwości teksturalne wykazywał HKUST-1 otrzymany w DMF, natomiast w syntezie sonochemicznej lepszym medium reakcyjnym okazała się mieszanina wody i etanolu.

1.2. Modyfikacje struktur MOF

Głównym celem modyfikacji MOF jest poprawa ich właściwości adsorpcyjnych i katalitycznych. Szkielety metaloorganiczne stosunkowo łatwo ulegają modyfikacjom. Można wyróżnić trzy metody modyfikowania struktur MOF: (i) modyfikacje klastra metalicznego (ii) modyfikacje linkera i (iii) wprowadzenie fazy metalicznej poprzez enkapsulację lub impregnację.

Pierwsza z tych metod polega na wymianie metalu w klastrze na inny metal. Można przeprowadzić częściową lub całkowitą substytucję kationu w szkielecie MOF a wprowadzony kation współtworzy klaster metaliczny. Nowy kation można wprowadzić już na etapie syntezy MOF, stosując prekursorów dwóch różnych metali lub po syntezie na

zasadzie wymiany kationowej [46]. Gotthardt i wsp. [47] wprowadzili kationy Ru^{3+} do struktury HKUST-1(Cu). Stosunek molowy Cu:Ru w otrzymanym MOF wynosił 11:1. Do syntezy HKUST-1 jako prekursor metalu użyto: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego (XAS - *X-ray absorption spectroscopy*) nie ujawniła obecności innych faz zawierających Ru i potwierdziła, że jony Ru^{3+} zostały wbudowane wyłącznie do szkieletu HKUST-1, zastępując tym samym jony Cu^{2+} w klastrze (Rys. 7).



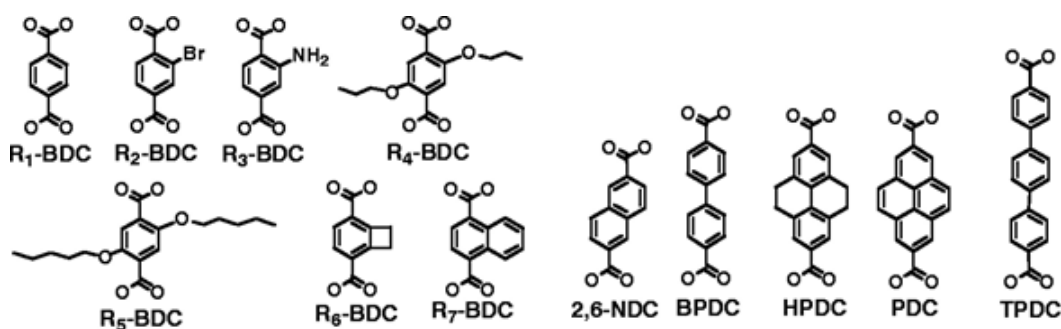
Rysunek 7. Struktura szkieletu HKUST-1(Cu/Ru) o wzorze $\text{Cu}_{2.75}\text{Ru}_{0.25}(\text{BTC})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oraz klastrów występujących w MOF [47].

Substytucja kationu metalu możliwa jest również na drodze wymiany jonowej, po syntezie szkieletu. Nie wszystkie SBU są podatne na wymianę jonową. Wprowadzane jony metalu muszą charakteryzować się większą liczbą koordynacyjną niż kation znajdujący się w szkielecie MOF, który ma zostać zastąpiony [48]. Na przykład istnieje możliwość wymiany jonów Zn^{2+} w MOF-5 na Ti^{3+} , V^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} oraz Ni^{2+} [49]. Struktury metaloorganiczne o wysokiej liczbie koordynacyjnej nie ulegają całkowitej wymianie kationowej. Szkielet UiO-66(Zr) ma w swojej strukturze 12 ligandów skoordynowanych do klastra metalicznego, dodatkowo jony Zr^{4+} tworzą silne wiązania metal-tlen w SBU przez co wymiana kationów możliwa jest tylko w ograniczonym zakresie [50].

Drugą grupę modyfikacji struktur MOF stanowią metody polegające na wymianie lub funkcjonalizacji cząsteczki linkera. Jeżeli modyfikacji nie można przeprowadzić bezpośrednio w trakcie syntezy to można zastosować modyfikację post-syntezy, np.

wymianę ligandów wspomaganą rozpuszczalnikiem (SALE - *solvent assisted ligand exchange*) [51].

Zamiana linkera wywołuje zmianę właściwości fizykochemicznych szkieletu MOF bez wpływu na jego topologię. Struktury MOF składające się z tych samych SBU i o takiej samej koordynacji ligandów nazywane są strukturami izoretikularnymi. Izoretikularne MOF (IRMOF - *Isoreticular Metal Organic Framework*) mogą zawierać ligandy o różnej długości lub z dodatkową grupą funkcyjną [52]. Pierwsza rodzina IRMOF została otrzymana przez Yagi'ego i wsp. [53]. Zsyntetyzowali oni serię szkieletów metaloorganicznych o topologii MOF-5 ($Zn_4O(BDC)_3$), zawierających klastry $[Zn_4O]^{6+}$ połączone ligandami będącymi pochodnymi kwasu tereftalowego (posiadającymi grupy funkcyjne w pozycji meta, np. -Br, -NH₂, -OCH₃) lub dłuższymi od kwasu tereftalowego (Rys. 8).

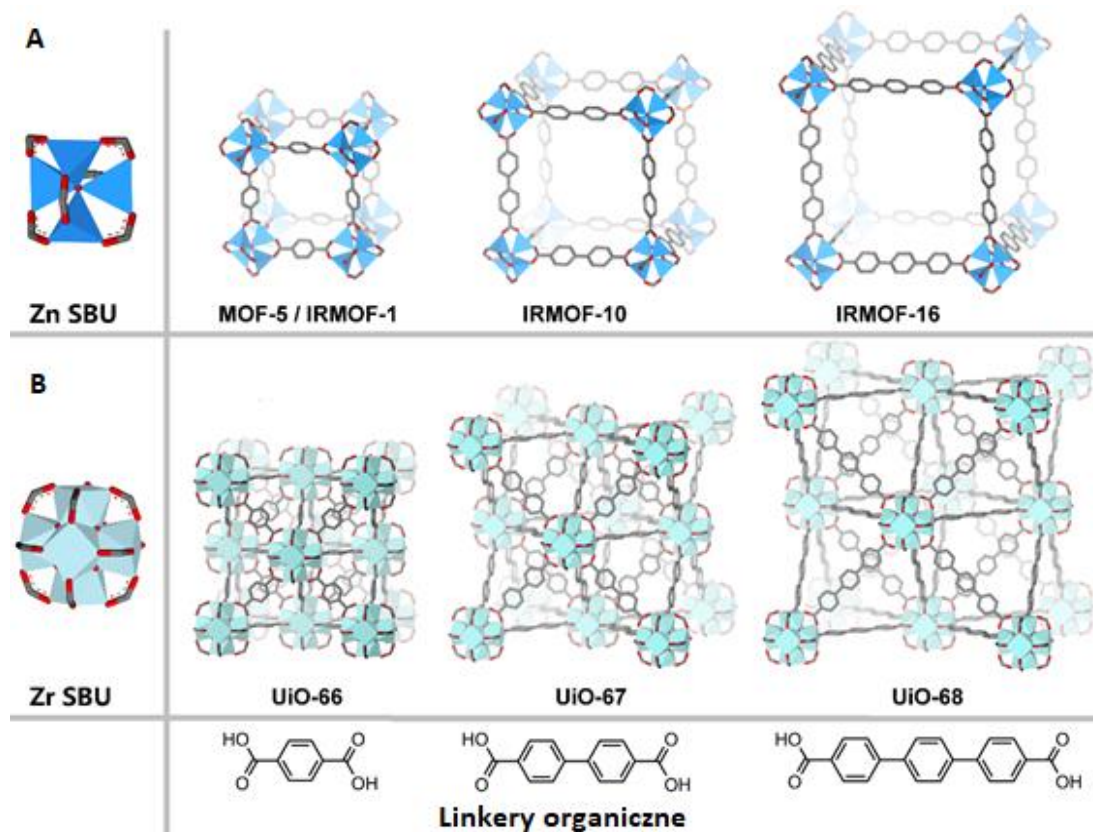


Rysunek 8. Ligandy stosowane do syntezy IRMOF [53].

Rodzina IRMOF wytworzona przez tych autorów składa się z szesnastu szkieletów. MOF-5 (zwany też IRMOF-1) zawiera najkrótszy ligand bez dodatkowych grup funkcyjnych i ma powierzchnię właściwą ok. 3900 m²/g oraz rozmiar porów 15,2 Å. Natomiast szkielet z najdłuższym ligandem, tj. IRMOF-16, charakteryzuje się powierzchnią S_{BET} wynoszącą 1910 m²/g i porami o średnicy 28,8 Å (Rys. 9A) [53].

Inną dobrze poznaną rodzinę izoretikularnych szkieletów metaloorganicznych stanowią struktury o topologii UiO (*Universitetet i Oslo*) zawierające klastry cyrkonowe. Tak samo jak w przypadku struktur IRMOF, szkielety UiO zawierają ten sam klaster ($Zr_6O_4(OH)_4$), ale cząsteczki linkerów (Rys. 9B) różnią się ilością pierścieni aromatycznych, a co za tym idzie długością. Teoretyczna powierzchnia właściwa

i objętość porów wynosi od 1020 i 4240 m²/g oraz 0,45 i 1,82 cm³/g odpowiednio dla materiałów UiO-66 i UiO-68 [54].



Rysunek 9. Przykłady struktur IRMOF (A) i UiO (B) ilustrujące koncepcję struktur izoretikularnych [53, 54].

Drugim sposobem modyfikacji linkera jest wprowadzenie grupy funkcyjnej do linkera wytworzonego już MOF. Kandiah i in. [55] otrzymali strukturę UiO-66-NH₂, a następnie ją zmodyfikowali. W tym celu do zdyspergowanego w dichlorometanie UiO-66-NH₂ dodali bezwodnik kwasu octowego ((CH₃CO)₂O). W wyniku tworzenia wiązań kowalencyjnych pomiędzy azotem grupy aminowej a węglem grupy karbonylowej powstał UiO-66-NHCOCH.

Trzecia metoda modyfikowania szkieletów metaloorganicznych polega na wprowadzeniu fazy metalicznej lub tlenkowej do szkieletu MOF lub na jego powierzchnię, czego efektem jest otrzymanie materiałów hybrydowych typu MOF-metal lub MOF-tlenek metalu. Zaproponowano szereg metod syntezy materiałów hybrydowych, w tym impregnację szkieletów roztworami odpowiednich soli metali [56] lub enkapsulowanie nanocząstek metalu bądź tlenków metali w strukturze MOF [57].

Impregnacja jest jedną z najwcześniej stosowanych metod „dekorowania” MOF fazą metaliczną. Na przykład Hermes i in. [58] wprowadzili pallad, używając jako prekursora $[(C_5H_5)Pd(C_3H_5)]$, do porów MOF-5 przez chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Następnie kompleks Pd zredukowano wodorem do palladu metalicznego. Tym sposobem wprowadzono również nanocząstki miedzi i złota do porów tego MOF. Reich i wsp. [59] otrzymali materiał składający się z MIL-101(Cr) i nanocząstek Cu. W tym celu MIL-101 zdyspergowali w rozworze wodnym azotanu(V) miedzi(II), a następnie Cu^{2+} zredukowano hydrazyną. Obecność nanocząstek miedzi o rozmiarach 2-6 nm, potwierdzono metodami XRD i TEM.

Kobayashi i in. [60] otrzymali materiały hybrydowe składające się z nanocząstek miedzi osadzonych na powierzchni UiO-66(Zr) i UiO-66(Hf) oraz enkapsulowanych w UiO-66(Zr). Materiały te wykazywały wysoką aktywność katalityczną i selektywność w reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu. Na właściwości materiałów hybrydowych zawierających szkielety metaloorganiczne wpływa między innymi umiejscowienie nanocząstek metalu w strukturze oraz ich rozmiar. Ważna jest również siła interakcji nanocząstek metali z szkieletem MOF, co jest związane między innymi z rodzajem prekursora metalu oraz sposobem syntezy jego nanocząstek, włączając w to etap ich redukcji. Brak kontroli tych parametrów może spowodować, że nanocząstki metali będą aglomerować na powierzchni MOF lub nastąpi degradacja jego szkieletu [61].

Uważa się, że materiały hybrydowe zbudowane z nanocząstek metali i szkieletów MOF mogą stanowić alternatywę dla niektórych „klasycznych” katalizatorów ze względu na efekt synergetyczny między ich komponentami [62]. W oparciu o takie właściwości MOF jak: powierzchnia właściwa, wielkość porów, hydrofobowość/hydrofilowość oraz kwasowość/zasadowość Lewisa lub Brønsteda, można projektować układy hybrydowe dedykowane dla konkretnych zastosowań [63]. Chen i in. [64] otrzymali katalizator selektywnego uwodornienia olefin, zawierający nanocząsteczki Pd umieszczone w strukturze UiO-67(Zr). Autorzy przypuszczają, że wyjątkowo wysoka selektywność uwodornienia aldehydu cynamonowego do 3-fenyl-1-propanolu była efektem oddziaływań elektronów π pierścienia aromatycznego liganda UiO-67 z nanocząstkami Pd.

Podsumowując, modyfikacji struktur MOF można dokonać w trakcie syntezy lub po syntezie. Modyfikacja podczas syntezy MOF polega na wprowadzeniu dodatkowego kationu lub sfunkcjonalizowanego ligandu przed lub w trakcie trwania reakcji. Taki

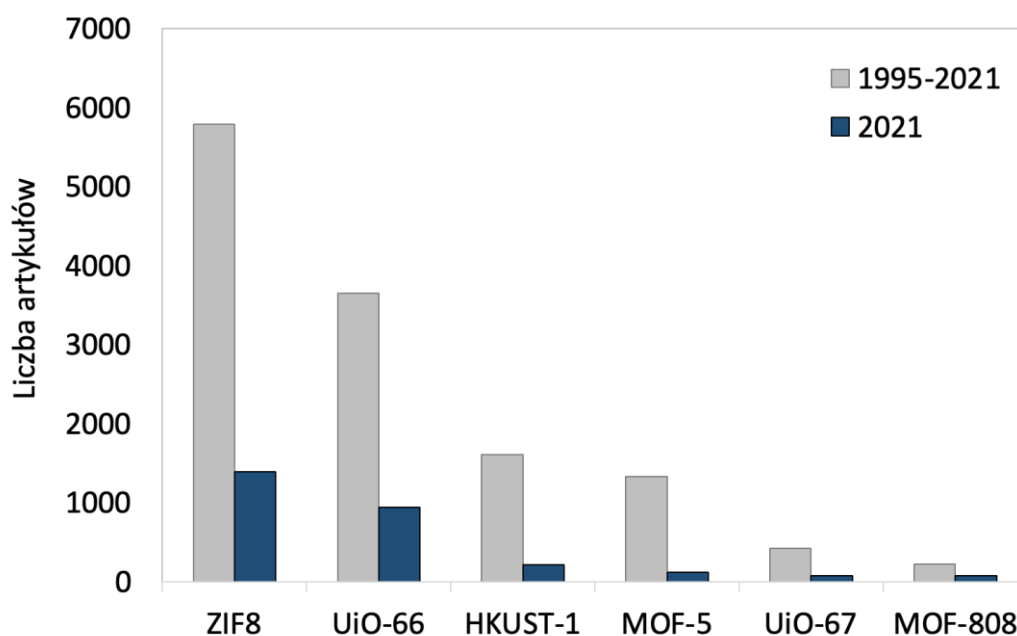
sposób postępowania stwarza ryzyko, że wprowadzona grupa funkcyjna będzie uczestniczyć w konkurencyjnym kompleksowaniu kationów do niepożądanych produktów lub z powodu różnic promieni jonowych stosowanych metali, wprowadzony dodatkowo metal spowoduje zniekształcenia w powstającym kryształ. Ze względu na wady funkcjonalizowania MOF w trakcie syntezy, częściej modyfikacji poddaje się gotowy szkielet. Ze względu na silne wiązanie metal tlen (np. Zr-O), wymiana metalu w klastrze (np. w UiO-66 i MOF-808) po syntezie może być utrudniona, z tego powodu istotne jest opracowanie metody syntezy struktur bimetalicznych zawierający np. cer i cyrkon.

Sposób projektowania MOF zawierających nanocząstki metali lub tlenków metali zależy od właściwości ich komponentów. Wyzwaniem w syntezie materiałów hybrydowych zawierających MOF jest dobór odpowiednich warunków ich preparatyki. Należy uwzględnić (i) odporność termiczną i stabilność chemiczną (np. w środowisku prowadzonej syntezy) struktury MOF, (ii) sposób redukcji (*in situ* lub *ex situ*) naniesionego prekursora fazy metalicznej, tak aby nie naruszał on integralności szkieletu oraz (iii) rozmiar enkapsulowanych nanocząstek, tak aby zmieściły się do wnętrza szkieletu.

Warto dodać, że struktury MOF wytwarzane są w skali przemysłowej [65]. Głównym producentem szkieletów metaloorganicznych na skalę przemysłową jest firma BASF. Oferuje ona do sprzedaży takie produkty jak Basolite[®]C300 (HKUST-1), Basolite[®]A100 (MIL-53(Al)), Basolite[®]Z1200 (ZIF-8) [66]. Innymi producentami szkieletów metaloorganicznych są np. MOF Technologies, Strem Chemicals i novoMOF.

2. Przegląd wybranych struktur MOF

Struktury metaloorganiczne są przedmiotem badań od około 20 lat [67]. Na Rys. 10 zestawiono rezultaty wyszukiwania niektórych struktur MOF (ZIF-8, UiO-66, HKUST-1, MOF-5, UiO-67 i MOF-808) i liczby przypadków, w których każda z nich jest wymieniona jako temat na stronie *Web of Science* (dane lub informacje na dzień 20.03.2022 r.). Każda z tych struktur zawiera pewną kombinację cech, które spowodowały, że są przedmiotem badań, m.in. łatwa i powtarzalna synteza, duża stabilność, możliwość modyfikowania i otrzymywania analogów izoretikularnych.



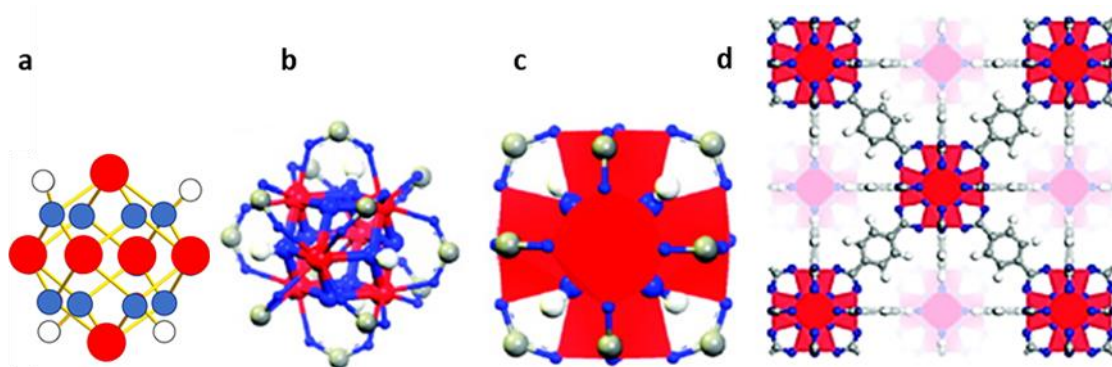
Rysunek 10. Liczba artykułów dotyczących wybranych struktur szkieletów metaloorganicznych na podstawie danych z serwisu *Web of Science* z dnia 20.03.2022 r.

Na szczególną uwagę zasługują dwa szkielety zawierające klastry cyrkonowe (Zr-MOF) - UiO-66 i MOF-808. Obie struktury charakteryzują się rozwiniętymi powierzchniami właściwymi wynoszącymi ponad 1000 m²/g, stabilnością termiczną sięgającą około 450°C i odpornością chemiczną w szerokim zakresie pH [68, 69]. Właściwości adsorpcyjne i/lub katalityczne Zr-MOF można modyfikować poprzez dodanie grup funkcyjnych do cząsteczek linkera oraz przez częściową lub całkowitą wymianę atomów Zr na atomy ceru [70] hafnu, [71] czy tytanu [72]. Struktury UiO-66 i MOF-808 (również modyfikowane) są stosowane jako katalizatory lub nośniki katalizatorów, np. w reakcjach utlenienia i uwodornienia [73]. Innym interesującym

szkieletem metaloorganicznym jest HKUST-1 zbudowany z klastrów miedziowych, który ze względu na bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię i system porów oraz łatwo dostępne centra metaliczne jest często badany w procesach magazynowania oraz separacji gazów [74].

2.1. UiO-66

Szkielet metaloorganiczny o nazwie UiO-66 jest zbudowany z heksanuklearnych klastrów cyrkonowych połączonych anionami kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego (BDC). Strukturę UiO-66 po raz pierwszy opisali Cavka i wsp. [68] w 2008 roku. Cechą charakterystyczną UiO-66 jest wysoka stabilność termiczna (nawet do 500°C w powietrzu) i chemiczna w szerokim zakresie pH oraz w wielu rozpuszczalnikach, m.in. w wodzie czy acetonie [75, 76]. UiO-66 krystalizuje w sześcienniej grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$ z parametrem sieci $a = 20,747 \text{ \AA}$. Klastry UiO-66 składają się z rdzenia $Zr_6O_4(OH)_4$, w którym trójkątne ściany ośmiościanu Zr_6 są naprzemiennie pokryte grupami μ_3-O i μ_3-OH (Rys. 11a) [56, 68]. Ośmiościan Zr_6 jest skoordynowany przez osiem atomów tlenu, tworząc czworokątną geometrię antypryzmatyczną. Każdy pojedynczy atom tlenu (-O) jest związany z trzema atomami cyrkonu, a pozostałe atomy tlenu są związane z atomami cyrkonu w postaci grup hydroksylowych (-OH) [77]. W strukturze UiO-66 wszystkie krawędzie wielościanu są połączone z dwunastoma karboksylami (-CO₂) pochodzącymi z anionu kwasu tereftalowego tworząc klaster $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ (Rys. 11b). Takie rozmieszczenie atomów w klastrze powoduje powstanie SBU w kształcie krzyża maltańskiego (Rys. 11c).



Rysunek 11. Struktura rdzenia Zr_6 (a) oraz SBU (b,c) występującego w strukturze UiO-66 (d). Atomy cyrkonu, tlenu, węgla i wodoru mają odpowiednio kolor czerwony, niebieski, szary i biały [68].

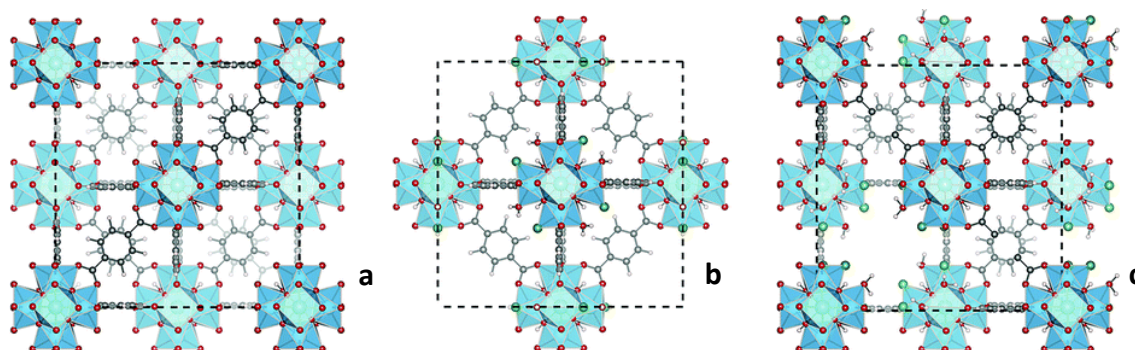
W powstałym szkielecie każda centryczna, oktaedryczna klatka o średnicy ~ 11 Å jest połączona z ośmioma narożnymi, czworościennymi klatkami mającymi średnicę ~ 8 Å. Klatki te są połączone między sobą trygonalnymi oknami o wymiarach ~ 6 Å (Rys. 11d). Powierzchnia Langmuira struktury UiO-66 wynosi 1187 m²/g, a teoretyczna objętość porów $0,77$ cm³/g [68,78].

2.1.1. Otrzymywanie UiO-66

Początkowo syntezy materiału UiO-66 wykonywano używając bardzo rozcieńczonych roztworów prekursora metalu i ligandu, bez modulatorów i środków deprotonujących [68, 79]. Później metodę wytwarzania zmodyfikowano poprzez zastosowanie modulatora kwasowego, co pozwoliło na obniżenie temperatury syntezy ze 120 do 80°C . Badania zespołu Farha wykazały [80], że dodatek kwasu solnego do środowiska syntezy zwiększa szybkość krystalizacji UiO-66 i poprawia jego właściwości teksturalne (powierzchnia $S_{\text{BET}} = 1570$ m²/g). Kwas solny ułatwia dysocjację cząsteczek linkera i przyspiesza przyłączenie klastrów metalicznych. Zazwyczaj dodatek kwasu do mieszaniny reakcyjnej spowalnia tworzenie MOF, jednak w przypadku UiO-66(Zr) jest odwrotnie – kwas przyspiesza krystalizację [81]. Jako inne modulatory badano również kwas octowy (AA), kwas mrówkowy (FA) kwas trifluoroctowy (TFA) oraz kwas benzoesowy (BA) [82, 83]. W przypadku syntezy z dodatkiem kwasu, wiąże się on z węzłem metalicznym, jednak zastosowany w nadmiarze może spowodować całkowite zahamowanie krystalizacji. W syntezie MOF stosowane są również czynniki deprotonujące, które mają za zadanie aktywację ligandów. Najczęściej do tego celu wykorzystuje się trietyloaminę (TEA). Jej głównym zadaniem jest usuwanie kationu wodoru z ligandu BDC w celu umożliwienia mu łączenia się z kationami metalu [84]. Wraz z wykorzystaniem modulatorów i środków deprotonujących w syntezie szkieletów metaloorganicznych rozpoczęła się nowa era MOF zawierających cyrkon. Modulatory umożliwiają kontrolę wzrostu kryształów MOF, zwiększając w ten sposób powtarzalność syntez oraz krystaliczność ich produktu. Ponadto umożliwiają skrócenie czasu reakcji i wpływają korzystnie na inne właściwości, takie jak porowatość oraz odporność termiczną szkieletu.

Badania nad syntezą UiO-66 obejmowały również poprawę jego funkcjonalności np. właściwości adsorpcyjnych, poprzez projektowanie i wytwarzanie struktur zawierających

defekty [85]. Istnieją dwa rodzaje defektów w strukturze MOF: brak linkera (*missing linker defect*) [86] oraz brak klastra (*missing cluster defect*) [87]. Węzeł metaliczny w szkieletcie UiO-66 ma wyjątkowo wysoką liczbę koordynacyjną wynoszącą 12. Możliwe jest celowe wprowadzenie defektów poprzez koordynowanie mniejszej liczby cząsteczek ligandów. Wykazano że struktura UiO-66 jest stabilna, gdy średnia liczba linkerów skoordynowanych do klastra wynosi 7,7 [86]. Im większa liczba defektów w UiO-66 tym mniejsza jest jego odporność termiczna. Zwiększa się również jego hydrofilowość ze względu na obecność wolnych miejsc koordynacyjnych na klastrze Zr [88, 89]. Obecność tego typu defektów wpływa pozytywnie na właściwości katalityczne i adsorpcyjne materiału, ponieważ brak linkera jest jednoznaczny z otwartym centrum metalicznym w SBU stanowiącym centrum kwasowe Lewisa. Drugi typ defektów, czyli wynikających z braku klastra metalicznego zaobserwowano kilka lat po pierwszych doniesieniach dotyczących defektów linkera [85]. Zwiększenie liczby brakujących klastrów w UiO-66 powoduje wzrost porowatości i powierzchni właściwej materiału, czego skutkiem jest ułatwiony dostęp cząsteczek reagentów do wnętrza [90]. Oba rodzaje defektów struktury MOF przedstawiono na Rys. 12.



Rysunek 12. Fragment struktury UiO-66 pozbawionej defektów (a), z defektem klastrów (b), z defektem linkera (c) [88].

Występowanie defektów w strukturze MOF jest przyczyną nierównomiernego rozkładu ładunku w szkieletcie, który musi zostać zubożniony. W miejsce defektu, jako przeciwjon, może przyłączać się anion z soli metalu [80], jonu modulatora [91], rozpuszczalnik stosowany do syntezy i/lub woda [82].

2.1.2. Właściwości adsorpcyjne i katalityczne UiO-66

Struktura UiO-66 ze względu na swoje właściwości i możliwość projektowania defektów jest proponowana do zastosowań m.in. w procesach adsorpcji i separacji gazów, oczyszczania wód oraz jako katalizator lub nośnik katalizatorów [92].

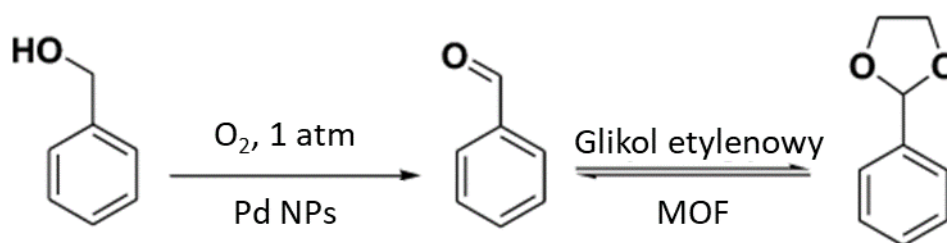
Kim i in. [93] badali UiO-66 jako katalizator cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu. Stwierdzili, że zapewnia on wysoką konwersję ditlenku węgla (94%) oraz 100% selektywności do produktu reakcji – cyklicznego węglanu (4-fenyl-1,3-dioksolan-2-on). Po trzech cyklach pracy katalizatora (T = 100°C, p = 20 bar) nie stwierdzono żadnych zmian w jego strukturze krystalicznej w stosunku do świeżej próbki. Badania temperaturowo programowanej desorpcji CO₂ i NH₃ wykazały, że na powierzchni struktury UiO-66 obecne są silne centra kwasowo – zasadowe typu Lewisa, które są miejscami adsorpcji i aktywacji tlenku styrenu (centra kwasowe) oraz CO₂ (centra zasadowe).

Wykazano w [94], że UiO-66 katalizuje syntezę związków heterocyklicznych zawierających azot, np. imidazopirydyny czy pochodnych pirydyny. W optymalnych warunkach UiO-66 zapewniał 93%-ową wydajność 3-(N-cykloheksylo)amino-2-fenylimidazopirydyny w temperaturze pokojowej. Innym przykładem może być synteza 2,4,6-trifenilopirydyny, w której UiO-66 jako katalizator zapewniał 91%-ową wydajność tego produktu już w temperaturze pokojowej. Zaproponowano mechanizm potwierdzający istotną rolę charakteru kwasowego Lewisa szkieletu UiO-66 w aktywacji aldehydu, acetofenonu i przejściowych, nienasyconych związków karbonylowych. Również w tym przypadku stabilność materiału w warunkach reakcji została potwierdzona.

UiO-66 może również pełnić rolę nośnika dla nanocząstek metali lub tlenków metali. Faza aktywna może zostać naniesiona metodą impregnacji lub poprzez enkapsulację [95]. Zhang i wsp. [96] osadzili nanocząstki platyny na UiO-66 stosując PVP (poliwinylopirolidon), jako stabilizator. Aktywność otrzymanego katalizatora badali w reakcji uwodornienia 1-heksenu, cyklooktenu, trans-stilbenu, trifenylotenu, których cząsteczki mają wymiary odpowiednio 2,5; 5,5; 5,6 i 5,8 Å. Stwierdzono, że wraz ze zwiększaniem się rozmiaru cząsteczki reagenta malała jego konwersja co było spowodowane utrudnioną dyfuzją ich cząsteczek do wnętrza porów katalizatora. Największą, 100%-ową konwersję uzyskano dla 1-heksenu, a najmniejszą, 8%-ową dla

trifenylometenu. Katalizator nie wykazywał aktywności w uwodornieniu tetrafenylometenu, którego rozmiar cząstek wynosi 6,7 Å, czyli więcej niż średnica porów UiO-66 wynosząca 6 Å.

Katalizator Pd@UiO-66, w którym nanocząstki palladu enkapsulowano wewnątrz szkieletu MOF zapewnił 91%-ową wydajność i 95%-ową selektywność w reakcji konwersji alkoholu benzyloвого do acetalu w 90°C. Wprowadzenie nanocząstek palladu do szkieletu UiO-66 pozwoliło na otrzymanie dwufunkcyjnego katalizatora, w którym pallad katalizował etap utleniania alkoholu benzyloвого do aldehydu, a centra kwasowe Lewisa w szkielecie MOF katalizowały reakcję acetylacji (Rys. 13) [97].



Rysunek 13. Schemat reakcji utleniania alkoholu benzyloвого, a następnie jego acetylacja do glikolu etylenowego [97].

Strukturę UiO-66 badano również w procesie separacji mieszaniny CO₂/CH₄ (30/70% obj.). Membrana wytworzona z poliamidu i nanocząstek UiO-66 charakteryzowała się wysoką stabilnością i selektywnością w tym procesie (p = 20 bar, T = 35-55°C). Dodatek MOF do poliamidu znacząco zwiększył efektywność rozdzielania obu gazów [98]. Przepuszczalność CO₂ wynosiła ok. 250 i 600 barrerów odpowiednio dla membrany bez MOF i membrany z nanocząstkami UiO-66, podczas gdy przepuszczalność CH₄ dla obu materiałów wynosiła ~30 barrerów.

Badania efektywności UiO-66 w adsorpcji i degradacji związków organicznych [99] i nieorganicznych w roztworach wodnych dowodzą, że wykazywał on duże powinowactwo do związków anionowych, np. fluorków [100], selenianów [101], arsenianów [102] i fosforanów [103]. Natomiast efektywność UiO-66 w usuwaniu kationów Cd, Cr, Hg i Pb z wody jest niewielka (poniżej 20%) [104]. Embaby i in. [105] wskazują, że większe powinowactwo UiO-66 do anionowych zanieczyszczeń wody może być efektem wymiany jonowej grup -OH w klastrach Zr₆O₄(OH)₄ z adsorbentem (zanieczyszczenia anionowe). W wodzie, która jest rozpuszczalnikiem obojętnym,

aniony barwników organicznych są przyciągane do węzłów w strukturze MOF w wyniku tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi w klastrze, a polarnymi grupami barwników. pH zobojętnienia powierzchni UiO-66 wynosi 3,9, co oznacza, że struktura MOF ma ładunek dodatni poniżej tej wartości pH. Dodatnio naładowana powierzchnia MOF silniej oddziałuje z jonami ujemnymi, co skutkuje zwiększoną pojemnością sorpcyjną względem barwników anionowych. Zaproponowany mechanizm adsorpcji związków anionowych wyjaśnia słabe właściwości sorpcyjne tego MOF względem kationów metali. Natomiast Chen i wsp. wykazali wysoką selektywność UiO-66 w usuwaniu barwników kationowych, takich jak błękit metylenowy, rodamina B i czerwień neutralna w porównaniu do barwników anionowych np. czerwieni metylenowej [106, 71], co jest sprzeczne z wnioskami zawartymi we wcześniej omawianej pracy.

2.1.3. Modyfikacje struktury UiO-66

Zastąpienie metalu w węźle struktury innym metalem lub wprowadzenie grupy funkcyjnej w linkerze organicznym umożliwia modyfikowanie adsorpcyjnych i katalitycznych właściwości UiO-66.

Ligandy BDC w UiO-66 funkcjonalizowano za pomocą takich grup, jak: -F, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -CF₃, -NO₂, -NH₂, -OH, -OCH₃, -(CO₂H)₂, -SO₃H, -(SH)₂ i -C₆H₄ [78, 107-112]. Funkcjonalizacja linkera w UiO-66 zwykle poprawia jego właściwości adsorpcyjne, jednak zmniejsza odporność termiczną. Grupa funkcyjna wprowadzona do pierścienia benzenowego w kwasie tereftalowym może zwiększyć efektywność UiO-66 w procesach magazynowania i separacji gazów [113, 114] oraz aktywność w katalizie heterogenicznej [115-118]. Większość izoretikularnych struktur MOF zawierających kationy Zr⁴⁺ charakteryzuje się stosunkowo wysoką stabilnością właściwości fizykochemicznych.

García i wsp. [119] otrzymali serię izoretikularnych MOF o topologii UiO-66-X (gdzie X = H, NH₂, NO₂, Br, Cl), które poddano testom aktywności katalitycznej w reakcji otwarcia pierścienia epoksydowego przy użyciu metanolu. Eksperyment kontrolny (bez katalizatora) wykazał, że konwersja tlenku styrenu w 50°C była poniżej 5%. Natomiast na UiO-66-X uzyskiwano konwersje od 7 do 95% w zależności od rodzaju podstawnika w pierścieniu aromatycznym linkera; malały one w kolejności:

Br > Cl > NH₂ > H > NO₂. Zmiany te powiązано z wpływem podstawnika na centra kwasowe Lewisa w katalizatorze. Ponadto, podstawnik mógł stanowić zawadę przestrzenną przez co pomimo zwiększonej kwasowości, aktywność katalizatora była mniejsza niż oczekiwano [119].

Materiały UiO-66 i UiO-66-NH₂ stosowano jako katalizatory estryfikacji kwasu lewulinowego za pomocą etanolu i 1-butanolu [120]. Oba materiały okazały się być aktywnymi i selektywnymi katalizatorami estryfikacji kwasu lewulinowego do lewulinianu etylu w 78°C. Wykazano, że aktywność katalityczna tych MOF była zależna od ilości defektów (brak linkera). Wartości TOF (*Turnover Frequency*) dla estryfikacji na dobrze skryształizowanym UiO-66-NH₂ i na UiO-66-NH₂ zawierającym defekty wynosiły odpowiednio 29 i 230 mol · mol⁻¹ · h⁻¹, a więc większa liczba defektów skutkowała wyższym TOF. Zdefektowany klaster posiada nienasycone centra metaliczne, co zwiększa stężenie centrów kwasowych. Wydajność estryfikacji kwasu lewulinowego 1-butanolem na UiO-66 i UiO-66-NH₂ wyniosła odpowiednio 95 i 91% (w ślepej próbie uzyskano 5,4% wydajności), co jest wartością znacznie większą niż na zeolitach H-BEA, H-MOR i H-Y, na których uzyskano odpowiednio 82, 30 i 32% [121].

Materiały UiO-66 zawierające grupy funkcyjne w pierścieniu benzenowym linkera—NO₂, —NH₂, —OH, —(CH₃)₂ i —(OCH₃)₂ wykazywały zwiększoną zdolność adsorpcji CO₂ pod niskim ciśnieniem w porównaniu do UiO-66 zawierającego grupy —F, —Cl, —Cl₂, —Br, —Br₂, bądź —I. Największą pojemnością sorpcyjną względem CO₂ charakteryzowała się struktura zawierająca grupę —OH - 3,45 mmol CO₂/g, podczas gdy niemodyfikowany UiO-66 adsorbował 2,88 mmol CO₂/g [122].

Właściwości UiO-66 można również modyfikować wymieniając kationy Zr⁴⁺ w klastrach metalicznych na inne, np. ceru, hafnu lub tytanu. Jakobsen i wsp. [123] otrzymali izoretikularny UiO-66, którego klastry zawierały wyłącznie kationy hafnu. Do syntezy użyto HfCl₄ jako prekursor metalu. Zawierająca Hf⁴⁺ struktura była stabilna termicznie do 500°C, podobnie jak UiO-66(Zr), jednak charakteryzowała się znacznie mniejszą powierzchnią właściwą (655 m²/g), co może być skutkiem większego promienia jonowego hafnu. Możliwa jest również wymiana kationów cyrkonu na kationy tytanu. Smith i in. [124] otrzymali UiO-66(Ti/Zr) na drodze modyfikacji post-syntezy. Materiały badano w procesie separacji mieszaniny CO₂/N₂. Udowodniono, że wymiana cyrkonu na tytan w UiO-66 korzystnie wpływa na permeację CO₂ przez

membranę MOF-polimer, co zwiększa efektywność rozdziału tych gazów. Analiza metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej wykazała, że membrana UiO-66(Ti/Zr)-polimer miała wyższą temperaturę rozkładu niż sama membrana polimerowa (bez MOF), co potwierdza istnienie silnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami polimeru, a szkieletem MOF.

Struktura UiO-66 może również być nośnikiem dla nanocząstek metali i tlenków metali. Lazar i wsp. [125] impregnowali UiO-66 roztworem azotanu(V) niklu, a uzyskany prekursor redukowali borowodorkiem sodu. Otrzymane UiO-66 i Ni@UiO-66 badano w reakcji metanizacji CO₂. Struktura UiO-66 nie wykazywała aktywności, natomiast konwersja CO₂ na Ni@UiO-66 w 350°C wyniosła 32,8% a selektywność do CH₄ 71,9%. Na podstawie wyników CO₂-TPD stwierdzono, że na obu materiałach CO₂ desorbuje w zakresie niskich temperatur (poniżej 200°C). Badania ujawniły również drugi obszary desorpcji ditlenku węgla (powyżej 200°C), odpowiadający desorpcji CO, powstałego na skutek dysocjacyjnej adsorpcji CO₂. Wprowadzenie nanocząstek Ni do szkieletu UiO-66 zwiększyło pojemność sorpcyjną względem dwutlenku węgla. Pomiarzy H₂-TPD wykazały, że desorpcja wodoru zachodzi w zakresie temperatur 225-325°C, a impregnacja solą niklu zdecydowanie zwiększa zdolność adsorpcji H₂. Prowadzone przez tą samą grupę badawczą badania katalizatorów niklowo-paladowych i niklowo-palladowych osadzonych na Al₂O₃, wykazały, że adsorpcja CO₂ zachodzi głównie na nośniku, a faza metaliczna nie wpływa znacząco na zdolność adopcji CO₂ [126].

Fisher i in. [127] enkapsulowali nanocząstki platyny i palladu w UiO-66. Materiał Pt/Pd@UiO-66(Zr) stosowano jako katalizator selektywnego uwodornienia nitrobenzenu (NB) do aniliny w obecności innych związków np. dimetylonitrobenzenu (dmNB). Otrzymany materiał charakteryzował się porównywalną do katalizatora platynowego osadzonego na węglu aktywnym (Pt/C) konwersją NB (około 75%). Jednak konwersja dmNB na Pt/C była znacznie wyższa i wynosiła ponad 50%, podczas gdy Pt/Pd@UiO-66(Zr) nie wykazywał aktywności w tej reakcji. Selektywne uwodornienie NB na Pt/Pd@UiO-66 było możliwe dzięki temu, że mała średnica porów UiO-66 (6 Å) uniemożliwia dyfuzję dmNB do centrów aktywnych katalizatora.

Izoretikularne UiO-66 mogą być również stosowane jako nośniki nanocząstek. Przykładem takiego materiału jest Pd@UiO-66(Hf), który był badany w reakcji uwodornienia fenyloacetyleny za pomocą boroazanu. Katalizator zawierający Pd wykazywał zdecydowanie większą aktywność w porównaniu do MOF bez nanocząstek

Pd [128]. Należy jednak dodać, że katalizatory palladowe osadzone na różnych nośnikach znane są z wysokiej aktywności w reakcjach uwodornienia.

2.1.4. UiO-66 zawierający kationy ceru

W literaturze opisano zarówno mono- jak i bimetaliczne struktury UiO-66 zawierające w klastrach metalicznych cer.

Wprowadzenie jonów Ce^{4+} do struktury MOF prowadzi do materiałów aktywnych w reakcjach redoks. Ze względu na łatwe i odwracalne przejście $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$, materiały zawierające CeO_2 , są stosowane jako katalizatory wielu reakcji utleniania i redukcji [129-131], w tym konwersji CO_2 [132, 133].

2.1.4.1. UiO-66(Ce/Zr)

W 2013 roku Bandosz i Ebrahim [134] badali bimetaliczny UiO-66(Ce/Zr) w procesie sorpcji NO_2 . Materiał o teoretycznym stosunku Zr:Ce = 1:1, w rzeczywistości zawierał 8-krotnie mniej ceru niż cyrkonu i miał powierzchnię właściwą $1035 \text{ m}^2/\text{g}$, czyli większą niż uzyskany w tym samym laboratorium UiO-66(Zr), którego powierzchnia wynosiła $891 \text{ m}^2/\text{g}$. Obecność Ce^{3+} w strukturze korzystnie wpłynęła na pojemność sorpcyjną względem NO_2 : w przypadku materiałów bimetalicznych była ona większa niż dla próbek wyłącznie cyrkonowych. W osuszonym strumieniu gazu UiO-66(Ce/Zr) adsorbował o 30% więcej NO_2 niż UiO-66(Zr), natomiast w obecności wilgoci ilość zaadsorbowanego gazu była mniejsza, ale nadal większa niż na strukturze zawierającej jedynie cyrkon.

Nouar i in. [135] badali aktywność UiO-66(Ce/Zr) w reakcji rozkładu metanolu. Stwierdzono, że 5%-owe podstawienie kationów cyrkonu cerem w tej strukturze zwiększyło adsorpcję metanolu i jego późniejszy rozkład do CO_2 , co przypisano obecności aktywnych kationów ceru oraz defektów linkera w strukturze MOF. Autorzy stwierdzili, że cer występował na dwóch stopniach utlenienia Ce^{4+} i Ce^{3+} .

Grupa Stock'a [70] badała stabilność bimetalicznych struktur UiO-66 zawierających od ok. 8 do 80% ceru. Stwierdzono, że wymiana cyrkonu na cer w szkielecie UiO-66 spowodowała znaczne zmniejszenie odporności termicznej struktury. Materiał

UiO-66(Zr) ulegał rozkładowi w temperaturze ok. 450°C, natomiast wymiana > 40% cyrkonu na cer spowodowała, że struktura ulegała degradacji termicznej już w 220°C.

2.1.4.2. UiO-66(Ce)

Możliwa jest całkowita wymiana cyrkonu na cer w strukturze UiO-66. W 2016 roku Dalapati i wsp. [136] otrzymali UiO-66(Ce) i potwierdzili obecność w niej jonów Ce^{4+} , jak i Ce^{3+} . Materiał ten wytworzono z użyciem azotanów(V) amonu i ceru(IV) oraz kwasu 3,4-dimetylotieno[2,3-b]-tiofeno-2,5-dikarboksylowego (H_2DMTDC). Wykazano wysoką aktywność tego materiału w reakcji utlenienia tiofenu do 1,2-difenyldisiaczku wynikającą z obecności aktywnych jonów ceru.

Lammert i in. [137] również otrzymali UiO-66(Ce) jednak analiza XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) nie potwierdziła obecności Ce^{3+} w strukturze. Materiał zawierający w klastrach metalicznych kationy ceru wykazał znacznie wyższą aktywność w reakcji utlenienia alkoholu benzyłowego niż UiO-66(Zr) czy CeO_2 . Większa aktywność katalityczna UiO-66(Ce) była efektem redukcji kationów Ce^{4+} w heksanuklearnym klastrze MOF do Ce^{3+} .

Smolders i wsp. [138] badali UiO-66(Ce) w reakcji utleniania alkoholu benzyłowego w obecności 2,2,6,6-(tetrametylopiperidyn-1-yl)oksyłu (TEMPO). W próbce świeżego katalizatora UiO-66(Ce) potwierdzono obecność Ce^{4+} . Na podstawie rezultatów EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) autorzy stwierdzili, że w warunkach reakcji Ce^{4+} ulega redukcji do Ce^{3+} , co prowadzi do zniekształceń w klastrze cerowym wynikających z różnic promieni jonowych Ce^{3+} (1,143 Å) i Ce^{4+} (0,97 Å). Mimo to integralność struktury UiO-66(Ce) została zachowana.

Bakuru i wsp. [139] porównali kwasowość Brønsteda struktur UiO-66 zawierających kationy cyrkonu, ceru i hafnu oraz określili ich aktywność katalityczną w syntezie (2,2-dimetylo-1,3-diokso-4-yl)metanolu (solketalu) z glicerolu i acetonu. Reakcja zachodziła z najmniejszą wydajnością na UiO-66(Zr) (konwersja 1,5%, a selektywność do solketalu 73,2%). UiO-66(Ce) zapewnił 70,1% konwersji z selektywnością 90,1%. Najwyższą 94,5%-ową konwersję przy selektywności 97,2% uzyskano na UiO-66(Hf). Większa konwersja glicerolu i selektywność do solketalu na UiO-66 zbudowanym z klastrów Ce lub Hf w porównaniu do UiO-66(Zr) była wynikiem większej kwasowości SBU tych MOF (UiO-66(Hf) > UiO-66(Ce) > UiO-66(Zr)). W strukturze UiO-66 do SBU

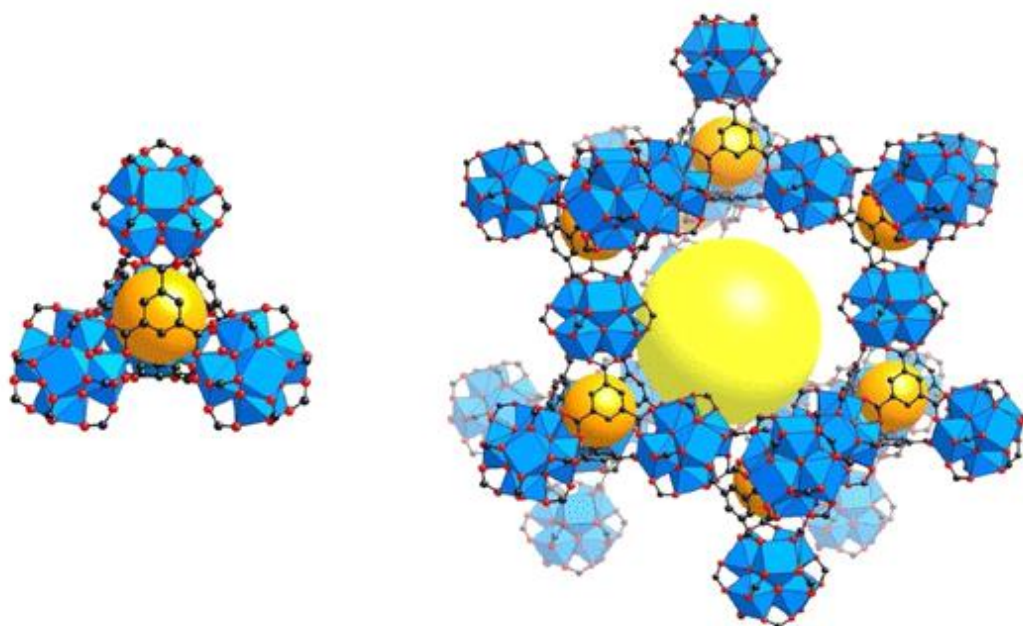
przyłączone są grupy μ_3 -OH, a poprzez zastosowanie metali o różnych właściwościach oksofilowych można wpływać na charakter kwasowy tych grup. Zmiana charakteru oksofilowego jest związana z energią wiązania metal-tlen (Hf(IV) – 801 kJ/mol, Ce(IV) – 790 kJ/mol, Zr(IV) – 766 kJ/mol). Większa oksofilowość metalu wpływa na wzrost charakteru kwasowego grup -OH przyłączonych do klastra metalicznego struktury MOF.

W 2019 roku Zhang i wsp. [140] wymienili część jonów ceru w UiO-66(Ce) na jony tytanu otrzymując UiO-66(Ce/Ti). Oba materiały badano w reakcji fotokatalitycznego rozkładu tetracyklin. UiO-66(Ce/Ti) okazał się bardziej aktywny od UiO-66(Zr), TiO₂, czy CeO₂. Wprowadzenie tytanu do szkieletu UiO-66(Ce) spowodowało powstawanie dużej ilości wakancji tlenowych w strukturze, co sprzyjało wytwarzaniu rodników $\bullet\text{OH}$ / $\bullet\text{O}_2^-$. Synergizm pomiędzy Ce i Ti znacząco zwiększył aktywność fotokatalityczną struktury UiO-66(Ce/Ti) w procesie rozkładu tetracyklin.

Struktura UiO-66 ze względu na wysoką stabilność termiczną i chemiczną oraz możliwość modyfikacji w tym tworzenia defektów może być atrakcyjną alternatywą dla obecnie stosowanych katalizatorów i adsorbentów. Wprowadzenie do niej ceru może zwiększyć właściwości kwasowe Lewisa uzyskanego szkieletu.

2.2. MOF-808

Strukturę MOF-808 otrzymali jako pierwsi Furukawa i wsp. [69] w 2014 roku. Składa się ona z heksanuklearnych klastrów cyrkonowych Zr₆ połączonych anionami kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego (BTC). MOF-808 krystalizuje w sześciennej grupie przestrzennej Fd $\bar{3}m$ z parametrem sieci $a = 35,076 \text{ \AA}$. Nieorganiczne SBU są połączone z sześcioma cząsteczkami linkera BTC, a każda z nich jest skoordynowana z trzema cząsteczkami SBU. Ponadto koordynacja SBU jest uzupełniona sześcioma ligandami mrówczanowymi, które stanowią przeciwjony i są skoordynowane z atomami Zr. Takie połączenie komponentów organicznych i nieorganicznych prowadzi do małych, czworościennych klatek o średnicy $4,8 \text{ \AA}$, (Rys. 14a) otaczających dużą klatkę adamantanową o średnicy $18,4 \text{ \AA}$ (Rys. 14b).



Rysunek 14. Klatka czworościenna (a) i duże pory adamantanowe (b). Kolory atomów: C -czarny; o -czerwony; Zr -niebieskie. Żółte i pomarańczowe kule wskazują przestrzeń w szkielecie [69].

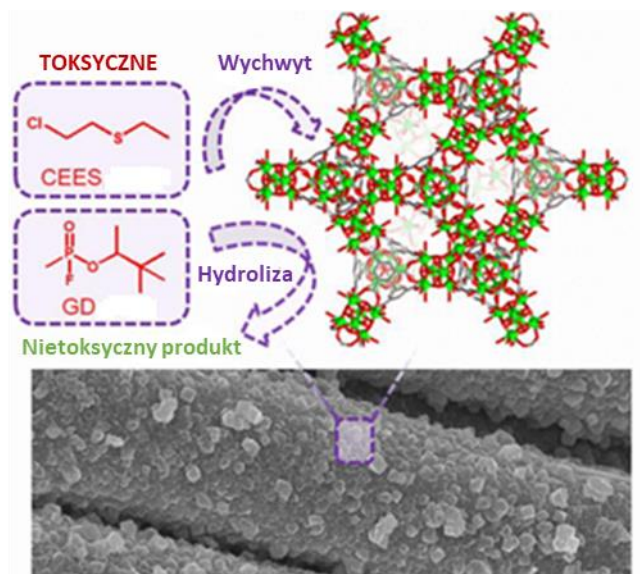
Pierwsza synteza MOF-808 trwała 7 dni i została wykonana przy użyciu uwodnionego chlorku cyrkonylu ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), jako medium reakcyjne zastosowano mieszaninę DMF i kwasu mrówkowego (objętościowo 1:1). Otrzymany MOF miał bardzo rozwiniętą powierzchnię S_{BET} wynoszącą $2060 \text{ m}^2/\text{g}$ i objętość porów $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ [69]. W kolejnych latach wprowadzono szereg modyfikacji, co pozwoliło na skrócenie czasu syntezy. W 2015 roku Li i wsp. [11] wytworzyli MOF-808 stosując syntezę wspomaganą mikrofalami i chlorek cyrkonu(IV) jako prekursor metalu. Stwierdzono, że nawet 5 min. synteza umożliwia otrzymanie materiału o wysokiej czystości i krystaliczności. Ardila-Suárez wraz z zespołem [141] określili wpływ rodzaju prekursora metalu (chlorek cyrkonu(IV), chlorek cyrkonylu ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i azotan(V) cyrkonylu ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)) na właściwości fizykochemiczne MOF-808. Syntezy prowadzono przez 24 h w temperaturze 120°C , a jako medium reakcyjne stosowano mieszaninę DMF i kwasu octowego w stosunku objętościowym 1:0,28. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanego prekursora nie wpływa znacząco na stabilność termiczną MOF-808 - wszystkie próbki były stabilne do ok. 300°C - jednakże zastosowanie uwodnionej soli cyrkonu zmniejsza krystaliczność otrzymanego MOF-808(Zr). Kryształy o najlepszej jakości otrzymano z ZrCl_4 , natomiast w przypadku pozostałych prekursorów jakość otrzymanego materiału była podobna, a stopień krystaliczności (stosunek masy substancji krystalicznej w badanej próbce do całkowitej masy próbki)

wynosił 73 i 62%, odpowiednio dla $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ i $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$. Różnice w krystaliczności otrzymanego produktu mogą wynikać z kinetyki procesu krystalizacji. Ragon i in. [142] badając proces krystalizacji UiO-66 ustalili, że woda obecna w środowisku syntezy może go przyspieszyć. Jednak szybsza krystalizacja może skutkować nieuporządkowanym wzrostem wielkości cząstek z powodu zjawiska dojrzewania Ostwalda polegającego na rozpuszczaniu się małych kryształów lub cząstek zolu połączonym z osadzaniem ich składników na większych kryształach (cząstkach zolu).

W procesie usuwania z wody jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} w obecności Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} zbudowane z poliakrylonitrylu i MOF-808 membrany wykazały znacznie większą zdolność adsorpcji Cd^{2+} i Zn^{2+} (odpowiednio 225 i 287 mg/g), przy zachowaniu wysokiej permeacji wody ($870 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$), niż sam poliakrylonitryl. Efektywność usuwania jonów Cd^{2+} malała o około 20% w obecności innych jonów. Konkurencyjna adsorpcja Na^+ była preferowana, ponieważ elektroujemność Paulinga Na^+ (0,93) jest mniejsza niż np. Cd^{2+} (1,69) [143].

Grupa badawcza Farha [144] testowała zawierające cyrkon struktury MOF w reakcji hydrolizy dimetylo-4-nitro fosfonianu (DMNP). Określono wpływ liczby ligandów skoordynowanych do klastra Zr_6 na aktywność katalityczną tych MOF. Porównano aktywność UiO-66, którego liczba koordynacyjna wynosi 12, NU-1000 zawierający 8-ligandów i MOF-808, posiadający 6-ligandów. Stwierdzono, że czas połowicznego rozpadu DMNP wynosił odpowiednio 35, 15 i poniżej 0,5 minuty. Większa liczba ligandów skoordynowanych do klastra zmniejsza dostępność centrów metalicznych, które są miejscami aktywnymi katalizatora. Badania te potwierdziły, że MOF-808 jest również aktywny w warunkach ciągłego przepływu substratów przez złożę.

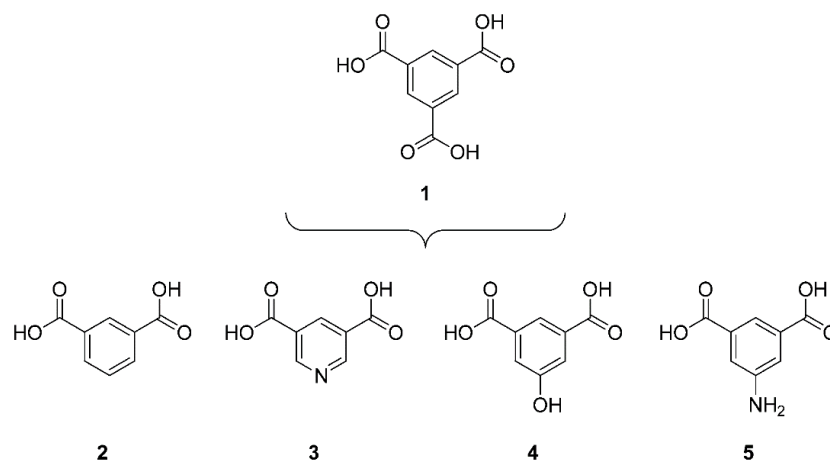
W 2019 roku ta sama grupa zaproponowała efektywną metodę powlekania tkanin kryształami MOF-808 (zawartość MOF 6,5% mas.) w celu otrzymania odzieży ochronnej (Rys. 15) [145]. Tkaniny powleczone MOF wykazywały wysoką aktywność katalityczną w hydrolizie chemicznych gazów bojowych takich jak Soman i DMNP. Całkowita konwersja DMNP nastąpiła po 1,5 minuty, a reakcja zachodziła w warunkach otoczenia przy wilgotności powietrza minimum 30%.



Rysunek 15. Schemat wychwyty i hydrolizy gazów bojowych na kompozycie MOF-808/PET [145].

2.2.1. Modyfikacje struktury MOF-808

Mautschke i wsp. [146] otrzymali serię izoretikularnych MOF-808, częściowo zastępując kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy różnymi związkami dikarboksylowym (Rys. 16).



Rysunek 16. Kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (1) i ligandy dikarboksylowe (2-5) wykorzystane do syntezy zdefektowanych struktur MOF-808 [146].

Zastąpienie części BTC ligandem dikarboksylowym doprowadziło do materiału zawierającego od 3 do 7% molowych defektów strukturalnych (MOF-808-DE). Wprowadzenie innego ligandu do struktury MOF-808 nie pogorszyło jego właściwości

teksturalnych, a otrzymane zdefektowane struktury charakteryzowały się lepszymi właściwościami katalitycznymi w reakcji redukcji Meerwein–Ponndorf–Verley’a (redukcja ketonów lub aldehydów do odpowiadających im alkoholi). Stosując MOF-808 uzyskano niemal całkowitą konwersję cykloheksanonu po 2 h reakcji, natomiast na MOF-808-DE konwersja ok. 90% została osiągnięta już po 1 h. Większa aktywność katalityczna struktury zawierającej defekty wynika z obecności szerszych porów, co zwiększa dostępność centrów metalicznych w węzłach szkieletu.

Nguyen i in. [147] otrzymali MOF-808 zawierający wyłącznie kationy Hf^{4+} . Syntezę prowadzono w sposób konwencjonalny a jako modulator stosowano kwas mrówkowy. Otrzymany MOF-808(Hf) miał powierzchnię S_{BET} wynoszącą ok. $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, co jest wartością porównywalną do powierzchni struktury MOF-808(Zr).

Grupa z uniwersytetu w Walencji [148] badała aktywność katalityczną zawierających kation hafnu lub cyrkonu struktur MOF-808 w reakcji kondensacji aldolowej furfuralu z acetonem. Nie stwierdzono różnic w aktywności MOF-808(Zr) i MOF-808(Hf). Na obu katalizatorach wartość TOF wynosiła $9,3 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Dobre właściwości katalityczne MOF-808(Hf) wynikają z jego odporności na zanieczyszczenia takie jak woda lub roztwory kwasów, które dezaktywują wiele innych typów katalizatorów kondensacji. Badania NMR potwierdziły, że szkielet obu struktur MOF sprzyja enolizacji acetonu. Aceton przyłącza się do klastra metalicznego w szkielecie MOF i przekształca w produkt pośredni - enolan metalu, który może atakować grupę karbonylową furfuralu, tworząc wiązanie C – C pomiędzy nimi. Ponadto stwierdzono, że MOF-808(Hf) może być nośnikiem dla cząstek palladu, a katalizator Pd@MOF-808(Hf) (0,5% mas. Pd) jest aktywny w reakcjach uwodorniania wiązania podwójnego w 4-fenylobut-3-en-2-one (ketonie metylowo-styrenowym). Katalizator ten jest stabilny chemicznie i może być regenerowany i ponownie wykorzystany w kilku cyklach reakcyjnych z niewielką tylko utratą aktywności. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Przez pięć kolejnych cykli nie obserwowano zmniejszenia wydajności produktu poniżej 90%.

2.2.2. Struktury MOF-808 zawierające kationy ceru

2.2.2.1. MOF-808(Ce/Zr)

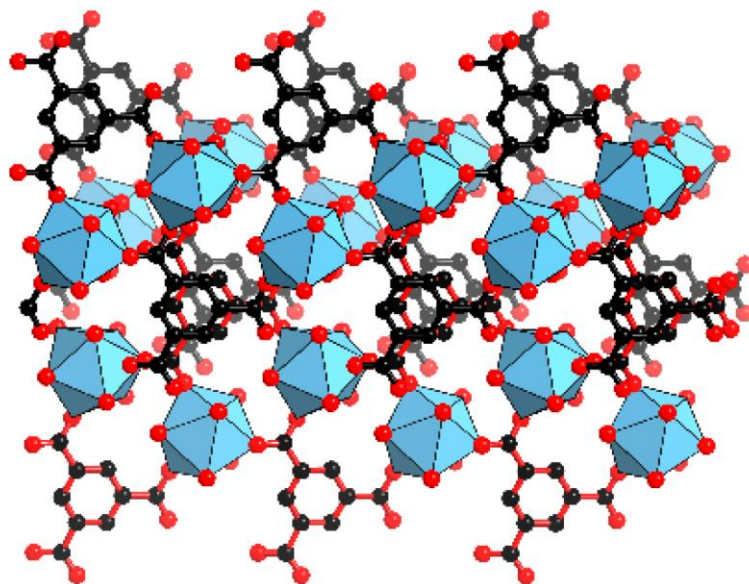
W literaturze tematu znaleziono tylko jeden raport opisujący materiał MOF-808 zbudowany z zarówno klastrów Zr jak i Ce [70]. Bimetaliczne MOF-808(Ce/Zr) zawierające od ok. 20% do 70% mas. Ce otrzymano z azotanu amonu i ceru(IV) $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$, chlorku cyrkonu(IV) i kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego. Stwierdzono, że wprowadzenie 20% mas. ceru w miejsce cyrkonu do struktury MOF-808(Zr) zmniejsza odporność termiczną z 300 do 170°C oraz powierzchnię S_{BET} z 2060 do 1310 m²/g.

Pomimo niekorzystnego wpływu dodatku ceru do MOF-808 na właściwości teksturalne oraz odporność termiczną tego szkieletu, wydaje się, że modyfikacja taka może poprawić jego zdolności adsorpcyjne i katalityczne, jednak istotne jest opracowanie metody powtarzalnej syntezy w większej skali.

2.2.2.2. MOF-808(Ce)

W 2015 roku Lammert i wsp. [149] jako pierwsi opisali syntezę MOF-808(Ce). Jako prekursora metalu użyto $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, syntezę prowadzono w środowisku kwasu mrówkowego przez 15 minut w 100°C. Całkowite zastąpienie cyrkonu cerem znacznie pogorszyło wytrzymałość termiczną, która dla MOF-808(Ce) wynosiła 150°C, jednak nie miało istotnego wpływu na powierzchnię S_{BET} , która wynosiła 1725 m²/g.

Analiza doniesień literaturowych prowadzi do wniosku, że dla uzyskania materiału o strukturze MOF-808(Ce) istotnym jest użycie do syntezy prekursora ceru na +4 stopniu utlenienia. Sun i in. [150] obserwowali, że użycie do syntezy uwodnionego azotanu ceru(III) prowadzi do struktury o grupie przestrzennej *Cc*, oznaczonej jako Ce-BTC. Najważniejszą różnicą pomiędzy strukturami Ce-BTC, a MOF-808(Ce) jest klaster Ce_6 (Rys. 17). W szkielecie Ce-BTC atomy tlenu grup karboksylowych pochodzące od liganda BTC, są skoordynowane bezpośrednio do kationów Ce^{3+} . Dodatkowo centralny atom ceru jest połączony z jedną cząsteczką wody. Wytworzony klaster CeO_8 miał geometrię antypryzmatu kwadratowego, a nie heksanuklearną jak w przypadku MOF-808(Ce) [151].



Rysunek 17. Model struktury Ce-BTC [150] (Ce- niebieski, O-czerwony, C-czarny).

Powierzchnia właściwa Ce-BTC wynosiła 28,9 m²/g i była znacznie mniejsza niż powierzchnia właściwa MOF-808(Ce) (469 m²/g). Struktury MOF-808(Ce) i Ce-BTC użyto jako matrycę do syntezy zdefektowanego CeO₂ badanego następnie jako katalizator utleniania toluenu. Otrzymane tlenki ceru charakteryzowały się wysokim stężeniem defektów strukturalnych (wakancji tlenowych), wywołanych występowaniem Ce³⁺. Tlenek ceru, którego matrycą był MOF-808, wykazywał się lepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą, większą zawartością Ce³⁺ i większą aktywnością katalityczną niż CeO₂ otrzymany z Ce-BTC. Występowanie wakancji tlenowych odgrywa istotną rolę w mechanizmie katalitycznego spalania toluenu. Konwersja toluenu na CeO₂-MOF-808(Ce) w 278°C wynosiła 90%, a na CeO@-Ce-BTC około 70% (GHSV = 60000 ml · g⁻¹ · h⁻¹). Większa powierzchnia właściwa i liczba wakancji tlenowych w CeO₂-MOF-808(Ce) były efektem porowatej struktury MOF-808(Ce) [150].

Smolders i wsp. [138] badali MOF-808(Ce) w reakcji utlenienia alkoholu benzyłowego tlenem w obecności TEMPO w fazie ciekłej (ciśnienie 6 bar, temperatura 110°C, czas reakcji 7 h). Przed reakcją katalizatory aktywowano termicznie w próżni (UiO-66 w 180°C, MOF-808 w 100°C). MOF-808(Ce) okazał się bardziej aktywnym niż UiO-66(Ce), dodatkowo temperatura jego aktywacji była znacznie niższa. Konwersja alkoholu na MOF-808(Ce) wynosiła 97%, a na UiO-66(Ce) 29%. Większą aktywność

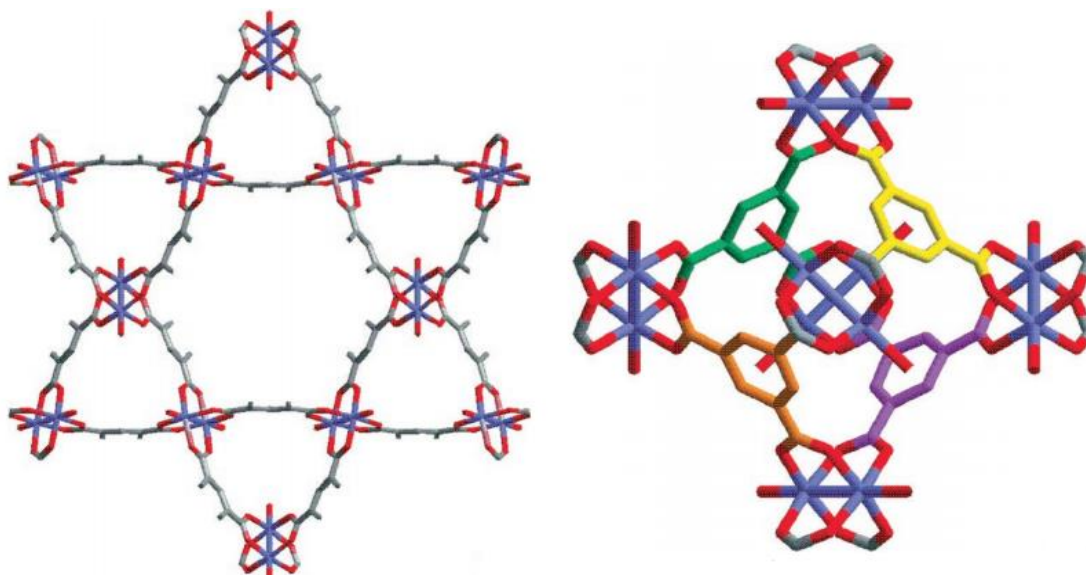
MOF-808(Ce) wyjaśniono większym rozmiarem porów niż w UiO-66(Ce) co ułatwiło dyfuzję cieczy do wnętrza katalizatora.

Struktura MOF-808 zawiera mniej ligandów skoordynowanych do klastra Zr_6 niż struktura UiO-66, czego efektem jest mniejsza stabilność termiczna. Jednak w stosunku do innych znanych struktur MOF jest ona relatywnie duża. Mniejsza liczba linkerów sprawia, że MOF-808 ma niewysyczone miejsca koordynacyjne. Dodatkowo średnica porów w MOF-808 jest większa. Wymienione czynniki mogą mieć więc wpływ na zwiększoną aktywność katalityczną MOF-808 w stosunku do struktury UiO-66.

Większość opisanych w literaturze syntez struktur UiO-66 i MOF-808 (mono- i bimetalicznych) zawierających w klastrach cer prowadzono w bardzo małej skali. Jednym z wyzwań badawczych jest opracowanie powtarzalnej syntezy w większej skali, która w przyszłości umożliwi komercyjne zastosowanie tych materiałów.

2.3. HKUST-1

HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*) po raz pierwszy został opisany przez Chui i wsp. w 1999 roku [152]. Jest to struktura składająca się z klastrów miedziowych (Cu_2) połączonych anionami kwasu BTC. W szkielecie HKUST-1 kationy miedzi(II) tworzą dimery, w których pojedynczy atom miedzi jest koordynowany przez cztery atomy tlenu pochodzącego z anionu BTC^{3-} i cząsteczek wody. HKUST-1 tworzy sześciennie, krystaliczne struktury, łącząc oktaedryczne SBU z innymi jednostkami poprzez współdzielenie narożnika, w wyniku czego powstaje trójwymiarowy układ porów o wymiarach 9 na 9 Å (Rys. 18). W każdym z porów znajduje się do 10 cząsteczek wody na jednostkę SBU.



Rysunek 18. Struktura HKUST-1 (Cu- niebieski, C-szary, O-czerwony) (a) oraz SBU (b) [152].

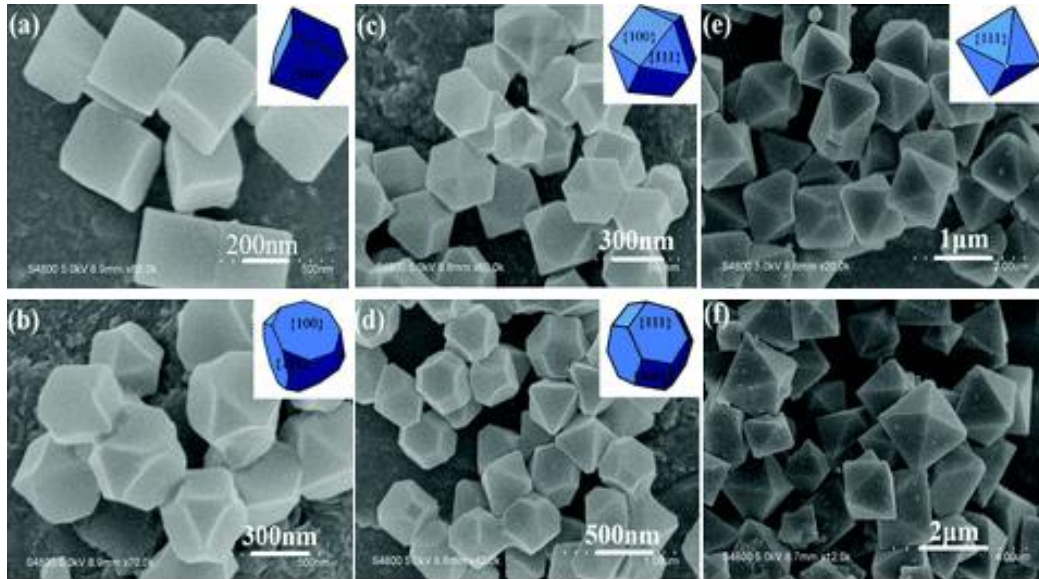
Materiał HKUST-1 charakteryzuje się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą od 690 do 1400 m²/ g i objętością porów do ok. 0,71 cm³/ g. Cechuje go relatywnie duża stabilność termiczna do 240°C, dehydratacja następuje w temperaturze 100°C. W szkielecie tym istnieje możliwość funkcjonalizacji kanałów wewnętrznych poprzez np. wprowadzenie cząsteczek pirydyny w miejsce skoordynowanych cząsteczek wody [153].

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania HKUST-1 jest synteza solwotermalna [154], ale materiał ten był również otrzymywany innymi metodami

np. mechanochemiczną [155] elektrochemiczną [156], czy sonochemiczną [157], jednak na uwagę zasługuje synteza prowadzona w roztworach wodnych w niskich temperaturach, która jest ekologiczną alternatywą dla metod konwencjonalnych, w których stosuje się rozpuszczalniki organiczne. Syntezę HKUST-1 w środowisku wodnym w temperaturze pokojowej po raz pierwszy opisali Bradshaw i wsp. w 2013 roku [158]. Wykazali oni możliwość kontrolowania wielkości kryształitów poprzez czas reakcji i rodzaj zastosowanego prekursora miedzi. Czas trwania reakcji w łagodnych warunkach można skrócić z 24 do 1 h, poprzez zastosowanie TEA, która deprotonuje BTC i w ten sposób przyspiesza krystalizację HKUST-1. Tak otrzymany materiał charakteryzuje się strukturą nanokrystaliczną. Użycie równomolowej mieszaniny TEA i BTC pozwala na otrzymanie kryształów o wielkości od 175 nm do 16 μm , a zastosowanie trzykrotnego nadmiaru aminy pozwala zmniejszyć ich rozmiar do 65 nm. Działanie TEA różni się od działania klasycznych modulatorów, ponieważ amina ta powoduje zwiększenie pH roztworu, co prowadzi do szybszej deprotonacji BTC i jego koordynacji z kationami miedzi, a w konsekwencji przyspiesza zarodkowanie kryształów. Materiały uzyskane z pomocą TEA mają większą powierzchnię właściwą, mikroporowatość, a przede wszystkim wykazują bardzo dobrą zdolność do adsorpcji gazów np. CO_2 [72].

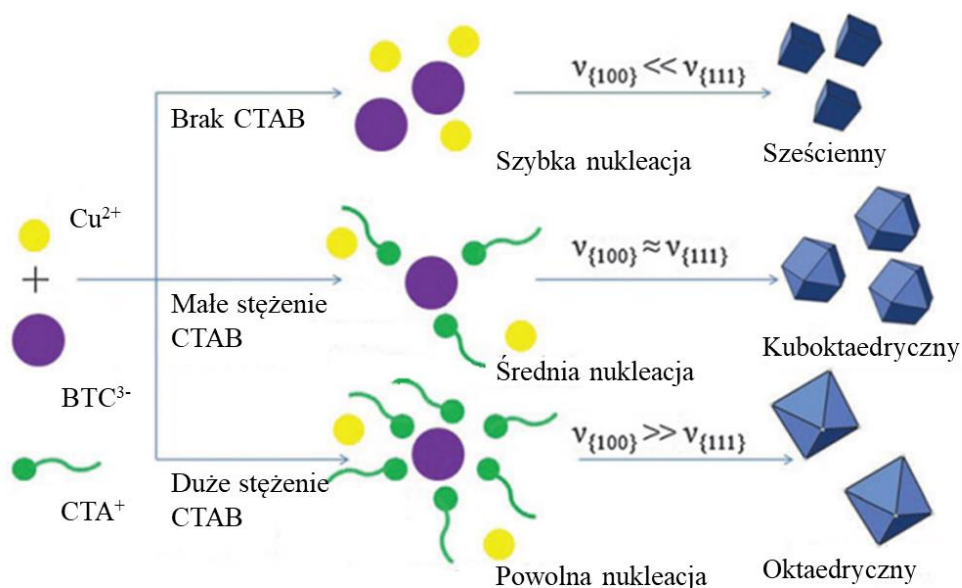
Użycie środków powierzchniowo czynnych w trakcie syntezy HKUST-1 pozwala kontrolować wielkość i szybkość wzrostu kryształów. W syntezie HKUST-1 najczęściej stosowanymi środkami powierzchniowo czynnymi są kwas poliakrylowy [159] i bromek cetrymonowy (CTAB) [160].

Kryształy HKUST-1 otrzymane bez użycia CTAB miały kształt sześciątów o średnim rozmiarze około 300 nm i sieci przestrzennej {100} (Rys. 19a). Po dodaniu CTAB zmieniła się morfologia kryształów - w przypadku CTAB o stężeniu 0,005 M powstała sieć {111} (Rys. 19b). Wzrost stężenia CTAB do 0,01 M spowodował zwiększenie rozmiarów kryształów HKUST-1 do 400 nm i miały one kształt wielościanów (Rys. 19c). Dalszy wzrost stężenia surfaktantu powodował zmianę kształtu cząstek na oktaedryczny i zwiększenie ich rozmiarów (Rys. 19d-f). Zaskakującym efektem użycia roztworu CTAB o wyższym stężeniu był wzrost wielkości kryształów HKUST-1 z 300 nm do 1 μm , ponieważ duża ilość surfaktantu zazwyczaj hamuje wzrost ich wielkości. W tym przypadku, CTAB skutecznie spowolnił szybkość zarodkowania kryształów, co skutkowało zwiększeniem ich wielkości [161].



Rysunek 19. Zdjęcia SEM HKUST-1 otrzymane z użyciem różnych stężeń CTAB: (a) 0; (b) 0,005; (c) 0,01; (d) 0,05; (e) 0,1 i (f) 0,5 M [160].

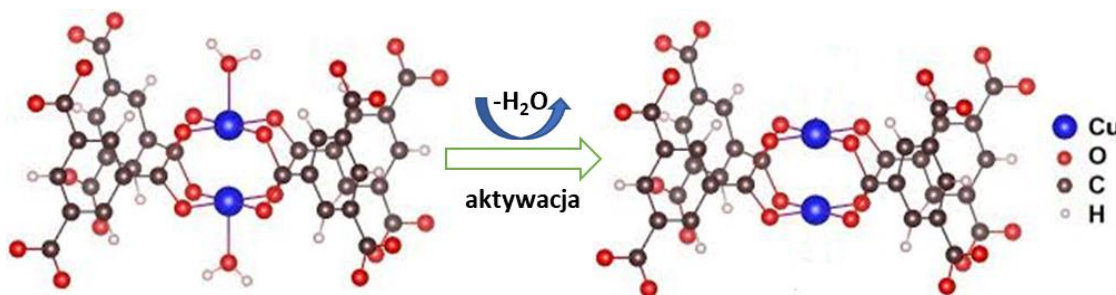
CTAB jest kationowym środkiem powierzchniowo czynnym i w roztworze występuje jako CTA^+ i Br^- . Kation CTA^+ ma dodatnio naładowaną „głowę” i długi hydrofobowy „ogon”, podczas gdy linker istnieje jako ujemnie naładowana grupa, powstała w wyniku deprotonacji liganda (BTC^{3-}). Duże stężenie CTAB sprawiło, że aniony BTC^{3-} w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, zostały otoczone przez kationy CTA^+ , przez co grupy hydrofobowe ograniczały łączenie się Cu^{2+} z ligandami w celu utworzenia szkieletu MOF, a więc proces krystalizacji zachodził wolniej (Rys. 20) [162].



Rysunek 20. Proponowany mechanizm krystalizacji HKUST-1 w środowisku zawierającym CTAB [160].

Jak wspomniano, stężenie CTAB w mieszaninie reakcyjnej ma bezpośredni wpływ na szybkość krystalizacji, a to z kolei przekłada się na kształt kryształów HKUST-1. Zaobserwowano, że jeśli szybkość krystalizacji jest duża, to uzyskane kryształy mają kształt sześciątów, zaś mała szybkość nukleacji prowadzi do powstania kryształów oktaedrycznych.

HKUST-1 posiada wolne (nieskoordynowane przez cząsteczki liganda) centra metaliczne, dzięki czemu jest potencjalnym katalizatorem. Zwykle po syntezie w szkielecie nie ma żadnych miejsc aktywnych, ponieważ MOF wiąże się z cząsteczkami rozpuszczalnika, np. H_2O (Rys. 21), które należy usunąć na etapie aktywacji i w ten sposób wytworzyć wolne miejsca koordynacyjne. Po usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika klastry Cu_2 są koordynacyjnie niewysyczone [163].



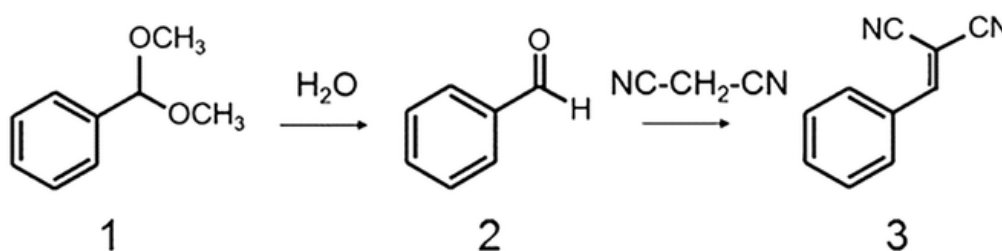
Rysunek 21. Schemat przedstawiający aktywację centrów metalicznych w klastrach Cu_2 [163].

Szkielet metaloorganiczny HKUST-1 badano jako katalizator wielu reakcji. Na przykład Yopez i wsp. [164] testowali go w reakcji utleniania kwasu transferulowego nadtlaniem wodoru do waniliny. Wykazali, że po 1 h prowadzenia eksperymentu w $100^\circ C$, HKUST-1 zapewnia 98%-ową konwersję substratu do pożądanego produktu. Stwierdzono, że dla aktywacji HKUST-1, kluczowe znaczenie ma usuwanie wody skoordynowanej do klastra Cu_2 w szkielecie MOF, co pozwala na stworzenie niewysyczonych koordynacyjnie centrów metalicznych i jest warunkiem uzyskania dużej wydajności reakcji katalitycznego utleniania kwasu transferulowego.

Arzehgar i wsp. [165] syntezowali 1,4-dihydropirydynę (1,4-DHP) w etanolu (95% wydajności) używając HKUST-1 jako katalizatora. Guo i in. [166] wprowadził kationy Pd^{2+} do struktury HKUST-1 uzyskując bimetaliczny katalizator $[Cu_{3-x}Pd_x(BTC)_2]$, który badano w syntezie 1,4-DHP. Stwierdzono, że wprowadzenie Pd^{2+} do węzłów Cu w HKUST-1 pozwoliło na uzyskanie katalizatora z niewysyczonymi centrami palladu. Katalizator ten zawierał pewne ilości Cu^+ , a więc szkielet HKUST-1 musiał posiadać

defekty. Otrzymany materiał wykazywał dużą aktywność w utlenianiu alkoholu tlenem, przegrupowaniu allilowym, cykloizomeryzacji i uwodornieniu olefin.

Struktura HKUST-1 może pełnić również rolę nośnika fazy metalicznej. Toyao wraz z grupą badawczą [167] badali katalizator $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 w reakcjach deacetalizacji dimetyloacetalu benzaldehydu (1) i kondensacji Knoevenagela aldehydu benzoowego (2) do benzylidenomalononitrylu (3) (Rys. 22), prowadzonych w jednym reaktorze (*one-pot synthesis*). Reakcja deacetalizacji jest katalizowana przez centra kwasowe Brønsteda, natomiast kondensacja Knoevenagela przez centra zasadowe Brønsteda lub kwasowe Lewisa. $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 zapewniał 99%-ową wydajnością tworzenia benzylidenomalononitrylu, stąd można wnioskować, że posiada on zarówno centra kwasowe jak i zasadowe Brønsteda. Eksperyment kontrolny, w którym do reakcji użyto HKUST-1 bez Fe, wykazał, że reakcja zaszła z 94%-ową wydajnością, co wskazuje jak istotną rolę w katalizowaniu tych reakcji odgrywa struktura MOF. W ślepej próbie (bez katalizatora) reakcja zachodziła z zaledwie 2%-ową wydajnością.



Rysunek 22. Schemat reakcji otrzymywania benzylidenomalononitrylu z dimetyloacetalu benzaldehydu [167].

Ye i in. [168] wykazali, że HKUST-1 i $\text{Pd}@$ HKUST-1 zapewniają 100%-ową konwersję CO do CO_2 odpowiednio w 240 i 220°C. Zaobserwowano, że HKUST-1 stał się amorficzny po impregnacji Pd, ale stwierdzono, że destrukcja struktury wynikająca z rozszczepienia wiązań koordynacyjnych przyczynia się do zwiększenia aktywności katalitycznej materiału ze względu na większą liczbę niewysyconych koordynacyjnie kationów Cu^{2+} , które są aktywnymi miejscami koordynacji CO.

Ze względu na obecność porów o średnicach 4, 10 i 11 Å, HKUST-1 jest potencjalnie atrakcyjnym materiałem dla adsorpcji i magazynowania metanu. Obecność wolnych centrów koordynacyjnych w HKUST-1 dodatkowo zwiększa jego pojemność. Pomimo nie największej powierzchni BET (1850 m^2/g) i niezbyt dużej masowej pojemności magazynowania metanu (0,216 g/dm^3), HKUST-1 wykazuje wysoką pojemność objętościową CH_4 wynoszącą 267 cm^3/g (STP) w 25°C i pod ciśnieniem 65 barów [169]

wynikającą z małej gęstości materiału. Jak wspomniano wcześniej, czynnikiem istotnym dla sorpcji metanu jest obecność niewysyconych koordynacyjnie centrów metalicznych oraz odpowiedni rozmiar porów w HKUST-1 [170].

HKUST-1 jest również proponowany jako sito cząsteczkowe w procesach separacji gazów. Przetestowano go do rozdzielania mieszanin stosunkowo małych cząsteczek, takich jak eten i etan [171]. Wang i wsp. [172] wykazali, że materiał Cu-BTC w temperaturze pokojowej sorbuje więcej C_2H_4 niż C_2H_6 , szczególnie pod niskim ciśnieniem. Prawdopodobnie jest to wynikiem interakcji pomiędzy kationami miedzi i elektronami π w podwójnym wiązaniu w etenie. Ponadto, biorąc pod uwagę budowę cząsteczek etenu i etanu, pierścień aromatyczny zawarty w linkerze organicznym może sprzyjać uprzywilejowanej sorpcji C_2H_4 dzięki oddziaływaniom π pierścienia w linkerze MOF z elektronami π wiązania podwójnego C_2H_4 .

HKUST-1 stosowano do usuwania substancji zapachowych (np. tetrahydrotiofenu (THT)) z gazu ziemnego. Stwierdzono, że możliwe jest obniżenie zawartości związków siarki z 10-15 ppm do wartości poniżej 1 ppm w temperaturze pokojowej w reaktorze ze złożem nieruchomym. Całkowita pojemność sorpcyjna HKUST-1 względem THT wynosiła $70 \text{ g}_{THT}/\text{dm}^3_{\text{MOF}}$ i przewyższała parametry handlowych węgli aktywnych takich jak CarboTech (typ C38/4; $0,5 \text{ g}_{THT}/\text{dm}^3$) lub Noritu (typ RB4; $6,5 \text{ g}_{THT}/\text{dm}^3$) [38].

2.3.1. Wprowadzenie kationów Ce do struktury HKUST-1

Ze względu na bardzo dobre właściwości redoks ceru, układ Ce – Cu wydaje się być atrakcyjną alternatywą dla metali szlachetnych stosowanych jako katalizatory reakcji utlenienia CO. Zamaro i in. [173] badali katalizatory CuO – CeO₂ osadzone na HKUST-1 w reakcji utleniania CO tlenem. Sam HKUST-1 nie wykazywał istotnej aktywności, gdyż 100%-ową konwersję CO osiągnięto w 240°C, jednak okazał się dobrą matrycą do syntezy tlenków CuO – CeO₂. Katalizator zapewniał 100% konwersję CO w 150°C [173].

Tan i wsp. [174] spreparowali HKUST-1 w obecności CTAB. Dodatkowe kationy Ce³⁺ wprowadzili poprzez wymianę jonową z kationami CTA⁺. W pierwszym etapie syntezy tworzył się kompleks miedziowy, który następnie reagował z CTAB, w wyniku czego nastąpił wzrost kryształów HKUST-1 z przyłączonymi kationami CTA⁺ (*guest cation imprinted*). Te z kolei były wymieniane na jony Ce³⁺. Otrzymane materiały badano pod kątem zdolności usuwania błękitu metylenowego (MB) oraz oranżu metylenowego

(MO) z wody. Ujemnie naładowane szkielety HKUST-1 i M/HKUST-1 (gdzie $M = \text{Cu}^{2+}$, Ce^{3+}) zapewniały selektywną adsorpcję kationów MB, czego nie można osiągnąć stosując do adsorpcji HKUST-1 otrzymany metodą konwencjonalną.

Struktura HKUST-1 zawiera niewysyczone koordynacyjnie centra metaliczne, jest stabilna termicznie do około 250°C (w zależności od metody syntezy) i jest odporna na działanie wody i innych rozpuszczalników (np. etanolu). Dzięki temu może być dobrym nośnikiem dla fazy cerowej w celu otrzymania układu katalitycznego Cu-Ce. Uporządkowana struktura MOF i łatwo dostępne centra metaliczne sprzyjają oddziaływaniom pomiędzy komponentami. Jednakże istotne jest opracowanie metody syntezy Ce@HKUST-1 zapewniającej dobrą dyspersję fazy cerowej na powierzchni tego MOF.

3. Dytlenek węgla i wpływ jego emisji na środowisko

Wzrost efektu cieplarnianego jest uważany za jedno z najpoważniejszych, globalnych zagrożeń dla istnienia człowieka. Efekt cieplarniany jest zjawiskiem naturalnym a jego główną przyczyną jest obecność pary wodnej w atmosferze. Spełnia on funkcję ziemskiego termostatu i dzięki jego występowaniu możliwe jest życie na naszej planecie. Jednak od pewnego czasu średnia temperatura na Ziemi stopniowo wzrasta co może doprowadzić do szeregu bardzo niekorzystnych zjawisk – środowisko naturalne może stać skrajnie niekorzystne dla istnienia życia w formie, którą znamy. Powszechnie za przyczynę tych zmian uważa się emisję tzw. antropogenicznych gazów cieplarnianych do atmosfery. Uważa się, że około 60% globalnego wzrostu temperatury jest spowodowane emisją CO₂ [175]. Według Międzypaństwowego Zespołu ds. Zmian Klimatu (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) [176] stężenie CO₂ w XXI wieku może osiągnąć wartość 570 ppm, powodując wzrost średniej temperatury o około 1,9°C i wzrost poziomu wód w morzach o około 3,8 m [177]. Aby zapobiec negatywnym skutkom globalnego ocieplenia podjęto międzynarodową współpracę poprzez m. in., opracowanie Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (UNFCCC lub FCCC - *United Nations Framework Convention on Climate Change*) czyli tzw. Protokołu z Kioto. W 2015 roku w Paryżu odbyła się 21 konferencja UNFCCC, której celem było osiągnięcie kompromisu w sprawie ograniczenia zmian klimatycznych. Głównym wypracowanym założeniem porozumienia paryskiego jest utrzymanie globalnego wzrostu temperatury w tym stuleciu poniżej 2°C, a nawet jego ograniczenie do 1,5°C [178]. Według IPCC, w tym celu konieczne będzie obniżenie emisji CO₂ o około 45% do 2030 roku (w porównaniu do poziomu z 2010 roku) [179].

Zaproponowano rozmaite strategie mające na celu ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, w tym: bardziej efektywne wykorzystanie energii, stosowanie paliw alternatywnych (np. wodoru lub metanolu) i energii odnawialnej (np. słonecznej, geotermalnej, hydrotermalnej, wiatru itd.) oraz opracowanie nowych technologii wychwytu, magazynowania i konwersji ditlenku węgla.

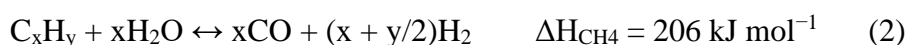
3.1. Technologie wychwytywania CO₂

Metody ograniczania emisji dwutlenku węgla do atmosfery poprzez jego wychwytywanie można podzielić ze względu na umiejscowienie instalacji wychwytu tego gazu w procesie technologicznym. Wyróżnia się metody, w których wychwytywanie CO₂

następuje przed spalaniem paliwa (*pre-combustion*), metody w których usuwanie CO₂ ze spalin ma miejsce po spalaniu paliwa (*post-combustion*), oraz spalanie tlenowe (*oxy-fuel combustion*), w którym do procesu spalania zamiast powietrza stosuje się tlen lub powietrze wzbogacone w tlen [180].

3.1.1. Metody wychwytu ditlenku węgla przed procesem spalania

W metodach typu *pre-combustion* dekarbonizacja paliwa odbywa się kilku etapowo, pierwszy etap polega na zgazowaniu surowego paliwa, np. węgla lub biomasy (1), lub w reakcji reformingu parowego węglowodorów (2) [181].



Uzyskany gaz jest poddawany reakcji konwersji z parą wodą (WGS - *Water-Gas Shift*) (3), w wyniku której CO zostaje utleniony do CO₂.



Powstający dwutlenek węgla zostaje w kolejnym etapie odseparowany, a wodór jest wykorzystywany jako paliwo niskoemisyjne w blokach gazowo-parowych ze zintegrowanym zgazowaniem paliwa (IGCC - *Integrated Gasification Combined Cycle*) [182, 183]. Odseparowanie CO₂ ze strumienia gazów po WGS jest mniej energochłonne niż w procesach *post-combustion*, ponieważ jego stężenie i ciśnienie w mieszaninie poreakcyjnej są wyższe (stężenie = 15 - 40%, ciśnienie = 3 - 40 bar) [184, 185]. Separacja CO₂ jest prowadzona np. w kolumnach absorpcyjnych.

3.1.2. Spalanie w atmosferze wzbogaconej tlenem

Spalanie w atmosferze wzbogaconej w tlen powoduje, że stężenie CO₂ w spalinach sięgać może nawet 65-85% i nie jest wymagane użycie żadnych reagentów ani rozpuszczalników w celu oddzielenia go od pozostałych gazów. To skutkuje niższymi kosztami operacyjnymi, jednakże trzeba zaznaczyć, że w procesie tym stosuje się duże ilości czystego tlenu, co zwiększa koszty inwestycyjne oraz zużycie energii [186].

3.1.3. Metody wychwytu ditlenku węgla po procesie spalania.

Metody *post combustion* polegają na odseparowaniu ditlenku węgla ze strumienia gazów spalinowych, powstałych na skutek spalania pierwotnych nośników energii, zanim zostaną one wyemitowane do atmosfery. Niektóre składniki spalin (NO_x i SO_x , cząstki stałe) muszą być usunięte do bardzo niskiego poziomu zawartości, ponieważ ich obecność znacząco obniża efektywność procesu wychwytu CO_2 [187].

Metody wychwytu CO_2 ze spalin: w tym procesy absorpcji chemicznej [188], adsorpcji [188], separacji membranowej [189], wapniowej pętli chemicznych (Ca-Looping) [190] i frakcjonowania kriogenicznego [191] pozostają na różnym etapie rozwoju. Większość z nich nie jest jeszcze stosowana komercyjnie. Jedną z głównych barier w ich stosowaniu w elektrowniach węglowych jest niskie ciśnienie cząstkowe CO_2 w spalinach (ciśnienie atmosferyczne, stężenie od 13 do 15%) [192]. Metody usuwania CO_2 po procesie spalania są więc bardzo energochłonne, ponieważ konieczne jest jego dodatkowe sprężenie.

Absorpcja chemiczna jest jedynym procesem stosowanym na skalę przemysłową do oczyszczania gazów odlotowych z elektrowni [193]. Najczęściej wykorzystuje się do tym celu roztwory amin, np. monoetylenoaminy. Technologia absorpcji chemicznej jest dobrze rozwinięta i ma wysoką wydajność, jednak jej duża energochłonność stanowi siłę napędową do poszukiwania alternatywnych rozwiązań [194]. Separacja membranowa [195] stanowi atrakcyjną alternatywę, ponieważ w przeciwieństwie do absorpcji chemicznej, nie zachodzi reakcja chemiczna, a zatem ma ona mniejszy wpływ na środowisko. Ponadto oczekuje się, że zużycie energii będzie znacznie mniejsze, ponieważ nie ma konieczności regeneracji rozpuszczalnika.

3.2. Adsorpcja CO_2

Adsorpcja CO_2 jest przedmiotem licznych prac B+R. Różne materiały są badane jako adsorbenty CO_2 , m. in.: zeolity, tlenek glinu, krzemionka, węgle aktywne czy szkielety metaloorganiczne [196]. Potencjalny adsorbent musi się charakteryzować odpowiednią pojemnością sorpcyjną ditlenku węgla, selektywnością względem tego gazu, małą entalpią adsorpcji CO_2 , tak by jego desorpcja była możliwa do przeprowadzenia w łagodnych warunkach, wytrzymałością termiczną i mechaniczną, niską ceną i małą szkodliwością dla środowiska na każdym etapie swego życia.

Węgłe aktywne są powszechnie stosowane jako adsorbenty ze względu na niski koszt produkcji, wysoką stabilność termiczną i odporność na wilgoć oraz niewielki koszt regeneracji. Jednak ich pojemność sorpcyjna względem CO₂ w temperaturze otoczenia i pod niskim ciśnieniem jest mała [197, 198]. Zeolity, tlenek glinu i krzemionka charakteryzują się dobrą pojemnością sorpcyjną CO₂, ale wszystkie te materiały wymagają dużej ilości energii do zdesorbowania wychwyconego gazu, co prowadzi do niskiej wydajności energetycznej i wysokich kosztów procesu. Dodatkowo zeolity są hydrofilowe i wrażliwe na obecność pary wodnej, co negatywnie wpływa na efektywność adsorpcji CO₂. Z tego powodu konieczne jest wcześniejsze osuszanie oczyszczanych gazów, znacząco podnosząc koszty procesu.

Zeolity są uważane za potencjalnie atrakcyjne adsorbenty do zastosowań w procesie wychwytu CO₂ [199]. Selektywna adsorpcja ditlenku węgla na powierzchni zeolitów odbywa się za pomocą różnych mechanizmów, sita molekularnego bądź w oparciu o interakcje między cząsteczką CO₂, a kationami znajdującymi się w porach zeolitu. Kluczowa jest wartość modułu krzemowego zeolitu (Si/Al), im jest mniejsza tym większa jest ilość tych kationów i pojemność sorpcyjna CO₂ [200]. Zeolit 13X jest najczęściej badanym pod kątem tych zastosowań [201].

Również szkielety metaloorganiczne są proponowane jako sorbenty do wychwytywania CO₂. Wydzielanie CO₂ na MOF wymaga relatywnie niskich nakładów energii, ponieważ desorpcja tego gazu jest dużo łatwiejsza niż w przypadku zeolitów [202]. Pojemność sorpcyjna CO₂ MOF w temperaturze pokojowej i pod niskim ciśnieniem zależy przede wszystkim od charakteru chemicznego powierzchni szkieletu i ciepła adsorpcji adsorbentu. Natomiast na proces adsorpcji przy wyższym ciśnieniu wpływa powierzchnia właściwa adsorbentu, jego struktura, rozmiar porów, wytrzymałość mechaniczna i entalpia adsorpcji gazu [203].

Jedną ze struktur badanych w procesie wychwytu CO₂ jest MOF-177 posiadający szkielet zbudowany z cynku i 1,3,5-tri-(4-karboksyfenylo)benzenu (H₃BTB). Dzięki dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej i dużej objętości porów, wykazuje on bardzo dużą pojemność sorpcyjną CO₂, wynoszącą 33,5 mmol/g przy ciśnieniu 35 barów i w temperaturze 298,15 K [204].

Według danych literaturowych struktura MIL-101(Cr) posiada jedną z największych pojemności sorpcyjnych względem CO₂ w 304 K i przy ciśnieniu 50 bar wynosi ona 40 mmol CO₂/g. W celu zwiększenia objętości porów tego MOF aktywowano go

etanołem i NH_4F . Stwierdzono, że metoda aktywacji ma znaczący wpływ na jego właściwości adsorpcyjne [202].

Farha i wsp. [205] zaprojektowali i wytworzyli szkielet metaloorganiczny o nazwie NU-1000 składający się z klastrów miedzi i ligandu LH6 (*N,N'*-dimetylo-*N,N'*-etylo-bis(5-bromo-3-(1*H*-benzomidazol-2-yl)hydrazinaylidene)-2-hydroksybenzylamina). NU-1000 posiada dużą powierzchnię właściwą wynoszącą 6143 m^2/g i w 298 K pojemność sorpcyjną CO_2 46,4 mmol/g pod ciśnieniem 40 barów.

Furukawa i in. [206] zsyntetyzowali MOF-210 o bardzo dużej porowatości i powierzchni BET wynoszącej 10400 m^2/g . MOF-210 ma pojemność sorpcyjną CO_2 54,5 mmol/g pod ciśnieniem 50 barów i w temperaturze 298 K.

Wprowadzenie do szkieletu metaloorganicznego grupy funkcyjnej o silnym powinowactwie do CO_2 , np. aryloaminy [207], alkiloaminy czy grupy hydroksylowej, może zwiększyć zdolność adsorpcji CO_2 , jak również selektywność jego wychwytywania z mieszaniny gazów. Szkielety metaloorganiczne funkcjonalizowane aminą wykazują duże pojemności sorpcyjne względem CO_2 pod niskim ciśnieniem. Wang i in. [208] badali zdolności sorpcyjne CO_2 dla UiO-66 i UiO-66- NH_2 i zaobserwowali, że wprowadzenie grupy aminowej do szkieletu MOF zwiększyło pojemność sorpcyjną UiO-66 z 1,75 do 3,02 mmol CO_2/g . Mu i wsp. [209] stwierdzili, że dodanie do linkerów grup będących donorami elektronów poprawia selektywność w procesie rozdziału mieszaniny CO_2 i CH_4 .

Prace nad syntezą szkieletów metaloorganicznych do adsorpcji i wychwytu CO_2 , ignorują aspekt rzeczywistego składu spalin, ponieważ zawierają one parę wodną w ilości około 5-7% objętościowych [210]. Zapewnienie stabilności szkieletów metaloorganicznych w środowisku zawierającym parę wodną jest największym wyzwaniem w wykorzystaniu ich jako adsorbentów CO_2 , ponieważ niektóre z nich w tych warunkach ulegają destrukcji. Na przykład stwierdzono, że MOF-5 ma charakter hydrofilowy, a po kontakcie z parą wodną zmniejsza się jego krystaliczność [211]. Stabilność chemiczna i termiczna struktur MOF jest zwykle mniejsza niż w przypadku innych adsorbentów z powodu słabej interakcji pomiędzy metalem a ligandem organicznym [210]. Wiązanie to ulega hydrolizie gdy MOF wejdą w kontakt z wodą. Siła wiązania zależy od wartości pKa ligandu organicznego [196]. Możliwe jest zwiększenie adsorpcji CO_2 lub stabilizacja struktur MOF, szczególnie w obecności pary wodnej, poprzez dodanie grup funkcyjnych do szkieletu. Istnieje wiele różnych rodzajów szkieletów metaloorganicznych, ale tylko te o wysokiej stabilności hydrotermalnej mogą

znaleźć praktyczne zastosowania. Usuwanie wilgoci z gazów spalinowych zwiększa koszty procesu i jest niepraktyczne na dużą skalę, dlatego ważne, aby stosowane struktury MOF wykazywały stabilność w obecności pary wodnej [196].

Liang i wsp. [212] porównali zdolność sorpcyjną CO₂ materiałów HKUST-1 i zeolitu 13X w temperaturze 25°C i p = 15 bar. Zaobserwowali, że nasycenie zeolitu ditlenkiem węgla następuje w niższych ciśnieniach (do 1 bara). Natomiast dla materiału HKUST-1 pojemność sorpcyjna CO₂ rośnie niemal liniowo w zakresie od 0 do 5 barów. Wyższa zdolność sorpcyjna CO₂ struktury HKUST-1 wynika z oddziaływań między molekułami gazu, a dodatnio naładowanym szkieletem MOF. Dane dotyczące pojemności sorpcyjnej CO₂ niektórych zeolitów, węgla aktywnych i szkieletów metaloorganicznych oraz materiałów opisanych w tym podrozdziale zestawiono w Tab. 2.

Tabela 2. Pojemność sorpcyjna CO₂ na materiałach porowatych.

GRUPA MATERIAŁÓW	RODZAJ	POJEMNOŚĆ SORPCYJNA CO ₂ [mmol/g]	WARUNKI		Ref.
			p [bar]	T [°C]	
WĘGLE AKTYWNE	BPL AC	2,2	1	25	[213]
	BPL AC	4,2	5	25	[214]
ZEOLITY	13X	4,2	1	25	[213]
	13X	4,5	5	25	[214]
	13X	6,9	15	25	[212]
MOF	MOF-177	33,5	35	25	[204]
	MIL-101	40	50	31	[202]
	NU-1000	46,4	40	25	[205]
	MOF-210	54,5	50	25	[206]
	UiO-66(Zr)	1,75	1	25	[208]
	UiO-66-NH ₂	3,02	1	25	[208]
	MOF-808(Zr)	1,38	1	25	[215]
	HKUST-1	12,7	15	25	[212]

3.3. Katalityczne metody konwersji CO₂

Dwutlenek węgla może być wykorzystany jako surowiec do produkcji chemikaliów i paliw [216] jednak jest to trudne i kosztowne z powodu stabilności chemicznej wiązania C = O ($\Delta H_{C=O} = +805$ kJ/mol) i wymaga dużego nakładu energii do jego zerwania [217].

Nie ma produktu rynkowego (zbywalnego), który można wytwarzać w tak dużych ilościach w jakich wytwarzamy CO₂. Dodatkowo inertny charakter CO₂ sprawia, że jego aktywacja wymaga bardzo dużo energii i dlatego produkty wytworzone z CO₂ będą drogie. Stąd w wielu ośrodkach B+R prowadzone są badania nad opracowaniem energooszczędnego procesu konwersji CO₂. W tym celu poszukuje się m.in. materiałów o dużej powierzchni właściwej i pojemności adsorpcyjnej względem CO₂, które dodatkowo charakteryzują się wysoką stabilnością i aktywnością katalityczną.

Koszty są głównym czynnikiem limitującym wykorzystanie dwutlenku węgla w procesach, w których CO₂ mógłby być źródłem atomu C do syntezy np. metanolu czy kwasu octowego. Analiza kosztów przedstawiona przez Wilk i wsp. [218] wskazuje, że ceny produktów otrzymanych z ditlenku węgla są znacznie wyższe od cen tych samych substancji otrzymanych metodami konwencjonalnymi. Jednakże stosowanie CO₂ do produkcji metanolu, kwasu octowego lub Na₂CO₃ ma wyraźne zalety środowiskowe, ponieważ ślad węglowy związany z wytwarzaniem tych substancji jest zdecydowanie mniejszy niż w metodach klasycznych. Z tego powodu konieczny jest dalszy rozwój technologii utylizacji CO₂ w celu poprawy ich konkurencyjności związanej z obniżeniem się kosztów inwestycyjnych.

Znanych jest wiele reakcji pozwalających na konwersję CO₂. Spośród najpopularniejszych można wymienić suchy reforming metanu (DRM - *Dry Reforming of Methane*) [219], uwodornienie do eteru dimetylowego [220], czy odwrócona konwersja gazu wodnego (RWGS z ang. *Revers Water Gas Shift*) [221].

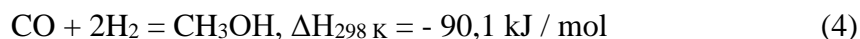
Szkielety metaloorganiczne charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, obecnością łatwo dostępnych centrów metalicznych i dużą zdolnością do chemisorpcji CO₂, a więc posiadają wiele cech potencjalnych katalizatorów konwersji tego gazu [222]. Właściwości katalityczne struktur MOF można dostrajać poprzez dobór odpowiednich jonów metali i ligandów organicznych [223]. Modyfikacja MOF aktywnymi katalitycznie grupami funkcyjnymi umożliwia sterowanie, w pewnym zakresie, jego aktywnością katalityczną [206].

Większość podanych powyżej reakcji z udziałem CO₂ zachodzi w wysokich temperaturach i/lub w warunkach wysokiego ciśnienia, co uniemożliwia zastosowania szkieletów metaloorganicznych jako katalizatorów tych reakcji. Struktury MOF są proponowane jako katalizatory wielu innych reakcji, w których zużywa się CO₂ m.in. cykloaddycji [224], fotokatalizy [225] oraz konwersji elektrokatalitycznej [226].

Na przykład w reakcji cykloaddycji CO₂ do epoksydów, nienasycone centra metaliczne w strukturze MOF są centrami kwasowymi Lewisa, na których zachodzi aktywacja epoksydu. Wiele szkieletów metaloorganicznych badano jako katalizatory tej reakcji, np. Mg-MOF-74 testowano w reakcji cykloaddycji CO₂ do tlenku styrenu w temperaturze 100°C i przy ciśnieniu 20 bar. Największą wydajność węglanu cyklicznego (95%) uzyskano po 4 h testu. Po trzech cyklach pracy katalizatora nie obserwowano zmniejszenia aktywności katalitycznej ani zmian w strukturze [227]. Tlenku propylenu był otrzymywany na NU-1000 zawierającym kationy hafnu(IV) . Reakcję przeprowadzono w temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym w obecności kokatalizatora (bromku tetrabutylamoniumowego). Środowiskiem reakcji był acetonitryl. Uzyskano 100% wydajności węglanu po 26 h reakcji [228], więcej niż w przypadku stosowania HKUST-1, MOF-505, które zapewniały odpowiednio 49, 48% wydajności w podobnych warunkach eksperymentalnych, ale przy dłuższym czasie trwania reakcji (48 h) [229]. Większą aktywność NU-1000 przypisano dużej ilości miejsc kwasowych Lewisa (Hf⁴⁺) i stosunkowo dużym rozmiarom porów (13 - 29 Å).

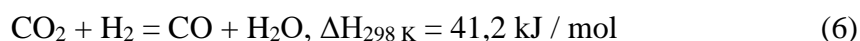
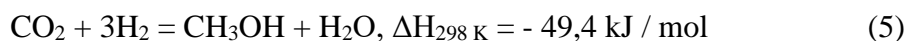
4. Synteza metanolu

Metanol posiada szereg zastosowań jako rozpuszczalnik, paliwo lub surowiec do syntezy innych chemikaliów, takich jak formaldehyd, kwas octowy, metakrylan metylu, tereftalan dimetylu, eter dimetylowy, chlorometan i inne. Jest on wytwarzany z gazu syntezowego przez uwodornienie CO (4).



Proces zwykle prowadzi się na katalizatorze Cu/ZnO/Al₂O₃ w temperaturze 230-280°C i pod ciśnieniem 50–120 barów [230-233]. Cu wraz z Zn tworzą centra aktywne katalizatora do produkcji metanolu z gazu syntezowego. Komercyjnie stosowany katalizator zawiera 60% Cu, 30% Zn i 10% Al. Fazę aktywną stanowi Cu, ZnO pełni rolę promotora, natomiast Al₂O₃ służy jako nośnik katalizatora. Efekt synergetyczny pomiędzy fazami Cu i Zn jest prawdopodobnie wynikiem tworzenia się przypowierzchniowego stopu Cu-Zn [234]. Sama miedź, bez domieszki Zn, słabo oddziałuje z CO, natomiast obecność Zn zwiększa jej zdolności adsorpcyjne [235]. Badane są również katalizatory zawierające metale szlachetne, np. Pt i Pd osadzone na nośnikach takich jak La₂O₃ [236], Nd₂O₅ [236] i CeO₂ [237]. Największą zaletą tych układów katalitycznych jest możliwość selektywnej konwersji CO do metanolu w niskich temperaturach. Matsumura i in. [237] stwierdzili, że szybkość powstawania metanolu na katalizatorze Pd/CeO₂ wynosiła 300 g · kg_{kat}⁻¹ · h⁻¹ w temperaturze 170°C i przy ciśnieniu 3 MPa podczas gdy katalizator Cu-ZnO wymagał zastosowania wyższej temperatury (230°C), aby uzyskać porównywalną wydajność CH₃OH.

Synteza metanolu poprzez uwodornienie CO₂ (5) jest trudna do realizacji, ponieważ selektywność reakcji do pożądanego produktu jest niewielka. Reakcja uwodornienia CO₂ do metanolu jest reakcją endotermiczną, zatem zachodzi w niższych temperaturach. Natomiast w wyższych temperaturach preferowane jest tworzenie się CO, więc zachodzi reakcja RWGS (6).



W reakcji tej zużywa się wodór, co skutkuje zmniejszeniem wydajności alkoholu. Poza tym, zarówno w reakcji (5), jak i w reakcji RWGS (6) powstaje woda, która blokuje centra aktywne katalizatora, co prowadzi do spadku jego aktywności [238].

W układzie Cu-Zn reakcja uwodornienia CO₂ zachodzi na centrach Cu⁰ [239], natomiast wprowadzenie cyrkonu sprzyja lepszej dyspersji cząstek miedzi [240] oraz zapobiega ich aglomeracji i spiekaniu zarówno w trakcie syntezy katalizatora jak i podczas reakcji [241].

Obecność ceru w katalizatorze korzystnie wpływa na wydajność metanolu. Graciani i in. [242] badali mechanizm aktywacji CO₂ na katalizatorze CeO_x/Cu i stwierdzili, że interakcja tych komponentów na granicy faz Cu-Ce zapewnia korzystniejszą ścieżkę reakcji uwodornienia CO₂ niż obserwowana dla stopu Cu-Zn. Podczas reakcji na katalizatorach CeO_x/Cu tworzą się powierzchniowe węglany, które charakteryzują się mniejszą trwałością niż mrówczany powstające na katalizatorach Cu-Zn. Dzięki temu proces tworzenia metanolu na katalizatorze Cu-Ce zachodzi szybciej i w łagodniejszych warunkach. Autorzy wykazali, że centrum aktywnym dla adsorpcji CO₂ w katalizatorze CeO_x/Cu był Ce₂O₃. Stwierdzono, że szybkość reakcji tworzenia metanolu na CeO_x/Cu była około 200 razy większa niż na Cu/ZnO. Kationy Ce³⁺ powstające w warunkach reakcji w wyniku redukcji Ce⁴⁺ wodorem, są miejscami adsorpcji CO₂. Na powierzchni katalizatora tworzy się silnie związany węglan (CO₃²⁻), który ulega uwodornieniu do związków karboksylowych (-COOH), a te następnie rozkładają się do CO i -OH. W kolejnych etapach CO jest uwodniony do metanolu poprzez twory pośrednie: CO* → CHO* → CH₂O* → CH₃O* → CH₃OH* (gdzie „*” oznacza centrum aktywne katalizatora). Allam i wsp. [243] badali katalizator CuO-ZnO-CeO₂, który wykazywał 20%-ową konwersję CO₂ i 90%-ową selektywność do metanolu w temperaturze 240°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Wprowadzenie CeO₂ zamiast Al₂O₃ do katalizatora (jak ma to miejsce w katalizatorze komercyjnym) zwiększa ilość aktywnych miejsc adsorpcji CO₂. Dodatkowo tlenki miedzi i cynku w katalizatorze CuO-ZnO-Al₂O₃ mogą tworzyć spinele (CuAl₂O₄ i ZnAl₂O₄), co osłabia efekt synergetyczny pomiędzy Cu i Zn oraz zmniejsza aktywność.

Większość katalizatorów syntezy metanolu zawierających Cu i Zn charakteryzuje się relatywnie niewielką powierzchnią właściwą (ok. 30 m²/g) co ogranicza dostępność miejsc aktywnych [244]. Szkielety metaloorganiczne dzięki dobrze rozwiniętej powierzchni, dużej objętości porów oraz synergizmowi pomiędzy składnikami mogą być pozbawione niektórych wad konwencjonalnych katalizatorów syntezy metanolu.

Rungtaweivoranit i wsp. [245] w reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu (T = 175°C, p = 10 bar) badali katalizatory zawierające nanocząstki miedzi enkapsulowane

w strukturach UiO-66, MIL-101 i ZIF-8 lub naniesione na ich powierzchnię. Aktywność wykazywał tylko katalizator zawierający UiO-66(Zr). Stwierdzono, że na aktywność tego katalizatora wpływa lokalizacja Cu. Miedź enkapsulowana w UiO-66 wykazała dwukrotnie większą aktywność ($\text{TOF} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) i stabilność niż osadzona na UiO-66. Korzystniejsze właściwości pierwszego katalizatora prawdopodobnie wynikały ze zwiększonej interakcji metalu z nośnikiem, co umożliwiło utworzenie aktywnych miejsc Cu do konwersji CO_2 do CH_3OH .

An i in. [246] otrzymali *in situ* ultra małe nanocząstki Cu i ZnO_x w porach UiO-bpy (bpy-2,2'-bipirydino-5,5'-dikarboksylian). Prekursory miedzi (CuCl_2) i cynku ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) wprowadzono na drodze modyfikacji post-syntezy, w wyniku metalacji ligandu, a następnie zredukowano w przepływie CO_2/H_2 (stosunek objętościowy = 1:3, $T = 250^\circ\text{C}$). Silne oddziaływanie pomiędzy SBU a Cu/ ZnO_x zapobiegało aglomeracji nanocząstek Cu i separacji faz Cu i ZnO_x . Po 30 minutach reakcji na tym katalizatorze w 250°C i $p = 4 \text{ MPa}$ uzyskano 7,2%-ową konwersję CO_2 przy 100%-owej selektywności do CH_3OH ($\text{STY} = 1,97 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{Cu}}/\text{h}$). Komercyjny katalizator Cu/ $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wykazywał wyższą konwersję CO_2 (11,1%), jednak znacznie mniejszą selektywność do metanolu (54,8%). Szybkość tworzenia metanolu wynosiła 0,83 $\text{g}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{Cu}}/\text{h}$.

Kobayashi i wsp. [60] badali hybrydowe katalizatory miedziowe osadzone na UiO-66(Zr), UiO-66- NH_2 (Zr), UiO-66- COOH (Zr) i UiO-66(Hf) (zawartość Cu od 13 do 19% mas.) w reakcji uwodornienia CO_2 do metanolu. Stwierdzili, że obecność grupy – COOH w linkerze BDC oraz substytucja Zr^{4+} przez Hf^{4+} sprawiły, że wydajność metanolu była większa niż na komercyjnym Cu/ Al_2O_3 . Wydajność metanolu na UiO-66- COOH (Zr) i UiO-66(Hf) wyniosła ok. 380 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Cu}}/\text{h}$, a na Cu/ Al_2O_3 114 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Cu}}/\text{h}$ ($T = 220^\circ\text{C}$, $p = 2 \text{ atm}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:5$). Stwierdzono też, że aktywność badanych katalizatorów nie była związana z ilością defektów w klastrach Zr_6 . Czynnikiem determinującym aktywność katalizatorów był transfer ładunku w układzie hybrydowym pomiędzy MOF, a nanocząstkami miedzi. Zaobserwowano, że po wprowadzeniu miedzi, kationy Zr^{4+} (w klastrach MOF) zostały częściowo zredukowane, a faza Cu utleniona. Transfer ładunków nie był natomiast obserwowany w przypadku katalizatora Cu/ Al_2O_3 .

Bezpośrednie uwodornienie CO_2 wydaje się atrakcyjnym sposobem recyklingu tego gazu, ponieważ pozwala związać ten gaz np. w postaci metanolu, który jest też nośnikiem

energii. Wiąże się to jednak z większym zużyciem wodoru niż w przypadku użycia gazu syntezy. Jednakże CO₂ jest gazem odpadowym, a jego zagospodarowanie ma aspekt środowiskowy. Dlatego opracowanie efektywnych i ekonomicznych sposobów konwersji CO₂ stanowi wyzwanie.

5. Utlenianie CO

Pod względem ekologicznym, najbardziej atrakcyjnym nośnikiem energii jest wodór, [247]. Wodór może być wykorzystywany do produkcji energii w ogniwach paliwowych np. PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Jednakże w PEMFC stosuje się katalizatory na bazie platyny, które są wrażliwe na działanie CO, stąd konieczne jest usuwanie tego gazu ze składu gazu wodorowego [248]. Na skalę przemysłową wodór otrzymuje się głównie z gazu syntezowego, a następnie usuwa się tlenek węgla(II) w jego reakcji z parą wodną. Reakcja WGS pozwala na zmniejszenie stężenia CO w surowym gazie wodorowym do ok. 1% obj. Dalsze oczyszczanie gazu wodorowego realizowane jest metodami fizycznymi, np. metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA - *Pressure Swing Adsorption*) lub chemicznymi poprzez utlenianie CO do CO₂ (tzw. reakcja PROX - *Preferential Oxidation*) [249].

Usuwanie CO jest istotne również z punktu widzenia ochrony środowiska, ponieważ jest on silnie toksycznym zanieczyszczeniem powietrza. Negatywnie oddziałuje na organizmy żywe i pośrednio zwiększa globalne ocieplenie. Szacuje się, że w krajach rozwiniętych spaliny samochodowe są źródłem około 64% CO uwalnianego do atmosfery [250]. Stężenie CO w atmosferze osiąga duże wartości szczególnie w obszarach miejskich i dlatego regulacje prawne ograniczają jego zawartość w spalinach emitowanych z silników pojazdów. W tym celu stosuje się jego „dopalenie”. Wysoką aktywność wykazują w tej reakcji katalizatory zawierające metale szlachetne [250, 251].

Katalizatory używane do utleniania CO można podzielić na trzy grupy. Pierwsza grupa to metale szlachetne, takie jak platyna, pallad i rod o wysokiej aktywności katalitycznej już w temperaturach 150 - 250°C [252]. Druga grupa katalizatorów utleniania CO to układy zawierające złoto w formie nanocząstek wykazujące aktywność w bardzo niskich temperaturach [253]. Trzecia grupa katalizatorów obejmuje tlenki metali, takie jak tlenki żelaza, niklu, manganu, chromu, miedzi czy kobaltu [254-257].

Tlenek miedzi wykazuje znaczącą aktywność w utlenianiu CO [258-261]. Badania katalizatorów zawierających CuO osadzony na różnych nośnikach, takich jak Al₂O₃ [262], ZrO₂ [263], CeO₂ [264], TiO₂ [265] wykazały, że tlenek ceru(IV) jako nośnik umożliwia uzyskanie aktywności porównywalnej do metali szlachetnych [266, 267].

Szkielety metaloorganiczne również są badane jako katalizatory utleniania CO. Zou i wsp. [268] badali w tej reakcji szkielet składający się z kationów miedzi oraz 5-metyloizoftalanu. Całkowitą konwersję CO do CO₂ osiągnięto w temperaturze 200°C (GHSV = 20000 cm³ · h⁻¹ · g_{kat}⁻¹). Jiang i in. [269] badali hybrydowe katalizatory składające się z nanocząstek złota oraz ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Framework*) zawierające od 0,5 do 5% mas. Au. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości złota w próbce rośnie aktywność katalityczna układu hybrydowego. Najwyższą aktywność wykazywał katalizator zawierający 5% mas. Au zapewniając całkowitą konwersję CO w 225°C. Opisywany katalizator zawiera relatywnie dużo Au, co dyskwalifikuje możliwość jego praktycznego zastosowania. Ponadto znane są przykłady bardziej aktywnych katalizatorów zawierających nominalnie mniej Au. Na przykład Valechha i wsp. [270] uzyskali 100% konwersji CO do CO₂ już w 30°C stosując jako katalizator 1% mas. Au/CeO₂. W tej samej reakcji Lin i wsp. [271] badali szkielety Ce-BTC i Pd/Ce-BTC-zawierające od 3 do 7% mas. Pd. Najbardziej aktywnym katalizatorem okazał się 5% mas. Pd/Ce-BTC, który zapewniał całkowitą konwersję CO w 92°C, jednak należy zwrócić uwagę na fakt, że stężenie Pd było duże. Wysoką aktywność opisywanego układu przypisuje się synergii między nanocząstkami Pd a aktywnymi centrami Ce w szkielecie. Autorzy sugerują, że aktywność tych katalizatorów wynika z przeniesienia elektronów z nanocząstek Pd do kationu Ce⁴⁺ (redukcja do Ce³⁺), a następnie przeniesienia elektronów z Ce³⁺ do cząsteczki tlenu zaadsorbowanej na granicy faz Pd-MOF, co prowadzi do utworzenia aktywnej (elektrofilowej) formy tlenu, niezbędnej do utleniania CO. Podobny mechanizm zaproponowano dla wyjaśnienia aktywności katalizatorów Pd/CeO₂ w niskotemperaturowym utlenianiu CO. Układy Ce-BTC były stabilne w warunkach reakcji i nie obserwowano tworzenia się CeO₂. Analiza XRD zużytego katalizatora wykazała, że struktura krystaliczna Ce-BTC została zachowana po kilku cyklach utleniania CO. Zhang i wsp. [272] badali wpływ aktywacji termicznej Cu-BTC na jego aktywność katalityczną w utlenianiu CO. Katalizator był aktywowany w 240°C w przepływie gazów takich jak CO, O₂, H₂ i Ar. Aktywność katalizatora rosła w zależności od atmosfery aktywacji: H₂ < Ar < O₂ < CO. Całkowite utlenienie CO na tak aktywowanych katalizatorach obserwowano odpowiednio w temperaturach 255, 255, 170 i 145°C. Aktywacja wodorem spowodowała całkowitą degradację struktury Cu-BTC. Natomiast pozostałe katalizatory były stabilne zarówno w warunkach aktywacji, jak i reakcji. Aktywacja katalizatora w przepływie CO

spowodowała częściową degradację jego struktury i powstanie defektów, co wpłynęło na zwiększenie porowatości materiału oraz uformowanie się Cu_2O na jego powierzchni.

Reakcja utleniania CO jest jedną z najdokładniej zbadanych w historii katalizy heterogenicznej, a liczba publikacji na jej temat rośnie z roku na rok. Dodatkowo utlenianie CO jest uważane za reakcję umożliwiającą ocenę potencjału utleniającego katalizatora w innych reakcjach utleniania [273]. Jak wskazano powyżej metale szlachetne (np. Pt, Pd) charakteryzują się dobrą aktywnością w tej reakcji, jednak wysoka cena tych metali oraz ich wrażliwość na zatrucie sprawiają, że poszukuje się nowych materiałów aktywnych do utlenienia CO, zawierających np. Cu, Ce, które mogłyby zostać substytutami platynowców w katalizatorach utleniania CO.

II. CEL I ZAKRES PRACY

Na podstawie analizy literatury oraz wykonanych badań wstępnych sformułowałam podstawowe tezy mojej rozprawy, które określają zasadniczy cel pracy:

- istnieje potrzeba opracowania nowych materiałów aktywnych sorpcyjnie/katalitycznie umożliwiających wychwyt i utylizację ditlenku węgla,
- szkielety metaloorganiczne charakteryzują się unikalnymi właściwościami teksturalnymi, obecnością wyeksponowanych centrów metalicznych oraz niemal nieograniczoną możliwością wprowadzania różnego rodzaju modyfikacji pozwalających na sterowanie ich właściwościami sorpcyjnymi i katalitycznymi,
- cer ze względu na duże powinowactwo do CO₂, właściwości redoks oraz aktywność katalityczną w reakcjach utleniania jest dobrym kandydatem do modyfikowania katalitycznych właściwości w reakcjach uwodornienia CO₂ i utleniania CO.

Głównym celem badań opisanych w niniejszej rozprawie było określenie efektu, jaki modyfikacja szkieletów metaloorganicznych o topologii UiO-66, MOF-808 oraz HKUST-1, wywiera na ich właściwości krystaliczne i teksturalne, morfologię, stabilność termiczną, zdolności sorpcyjne względem CO₂ oraz aktywność katalityczną w reakcjach uwodornienia CO₂ do metanolu oraz utleniania CO.

Struktury UiO-66 i MOF-808 były poddawane modyfikacjom składu chemicznego polegającym na:

- a) częściowej lub całkowitej substytucji jonów cyrkonu jonami ceru w klastrach metalicznych w celu poprawy ich właściwości sorpcyjnych względem CO₂, oraz
- b) osadzeniu na ich powierzchniach fazy miedziowej w celu polepszenia właściwości katalitycznych w reakcji konwersji CO₂ do metanolu.

Modyfikacje struktury HKUST-1 polegały na wprowadzeniu na jej powierzchnię tlenu ceru celem zwiększenia aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO do CO₂.

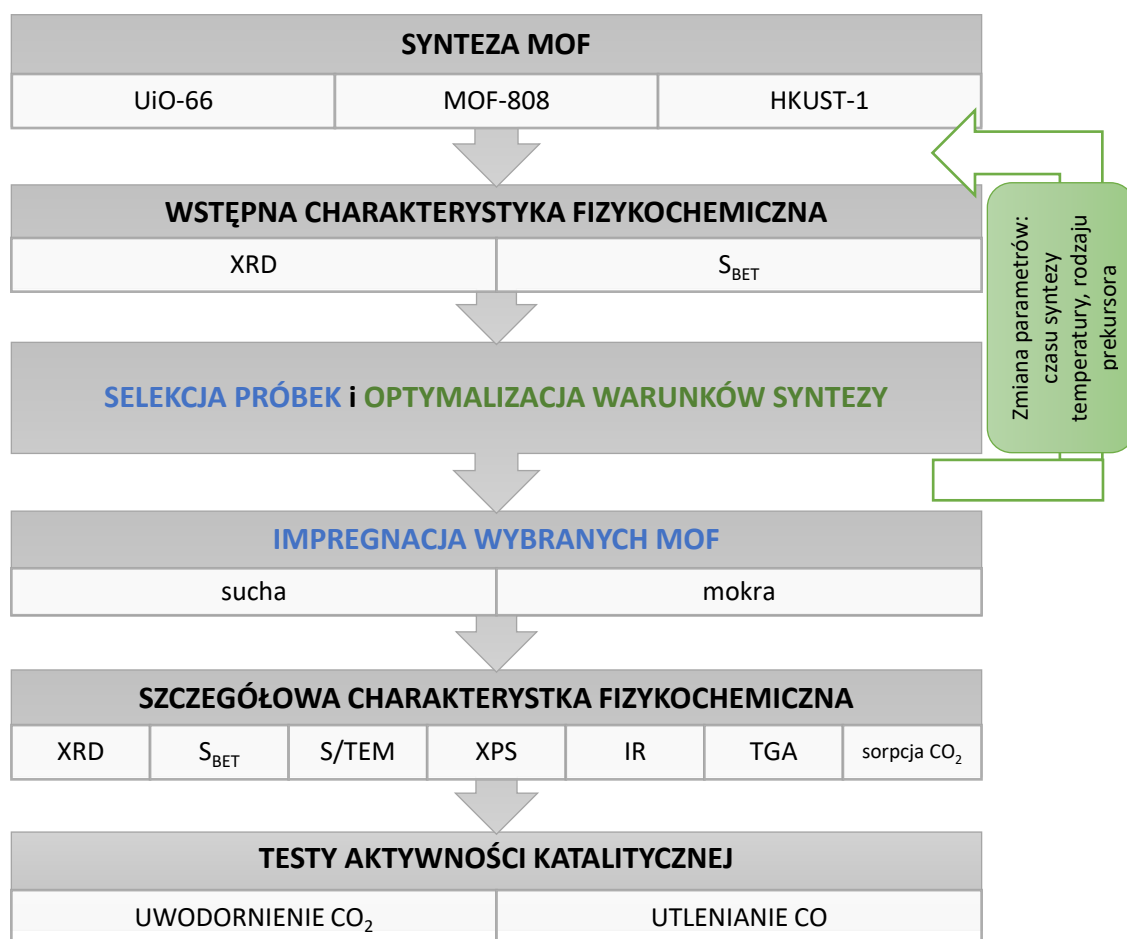
Fizykochemiczne właściwości wytworzonych materiałów określono metodami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), niskotemperaturowej sorpcji N₂, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), obrazowania z wykorzystaniem mikroskopów elektronowych (skaningowego oraz transmisyjnego) oraz analizy termogravimetrycznej. Ponadto określono zdolności sorpcyjne, względem CO₂, zmodyfikowanych struktur o topologii UiO-66 i MOF-808.

Pośrednim celem pracy było opracowanie metodyki syntezy modyfikowanych MOF jako katalizatorów wybranych reakcji. Założono, że materiały te powinny się charakteryzować czystością fazową, homogeniczną morfologią, dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą i stabilnością termiczną.

Dla osiągnięcia tego celu określono wpływ rodzaju metody solwotermalnej (konwencjonalna vs wspomagana mieszaniem bądź działaniem ultradźwięków) i jej warunków (czas syntezy, temperatura, rodzaj stosowanego prekursora fazy metalicznej, nadmiar tego prekursora w stosunku do linkera organicznego oraz właściwości kwasowo-zasadowe modulatora) na właściwości fizykochemiczne modyfikowanych szkieletów metaloorganicznych o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1.

III. METODYKA BADAŃ

Badania wykonane w pracy obejmowały syntezę struktur MOF o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1, wstępną charakterystykę fizykochemiczną wytworzonych materiałów, na podstawie której dokonywano selekcji próbek. W przypadku gdy parametry fizykochemiczne otrzymanych próbek były niezadowalające, procedurę syntezy poddawano modyfikacji i optymalizacji w celu poprawy jego właściwości. Materiały o odpowiedniej strukturze krystalograficznej i rozwiniętej powierzchni właściwej wykorzystywano jako nośniki do syntezy materiałów hybrydowych. Kolejnym etapem była szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna wszystkich materiałów (zarówno MOF jak i materiałów hybrydowych). Następnie przeprowadzono testy aktywności katalitycznej wytworzonych próbek w wybranych reakcjach. Ogólny schemat procedury badań prowadzonych w ramach zrealizowanej pracy doktorskiej przedstawiono na Rys. 23.



Rysunek 23. Schemat metodyki pracy.

W trakcie realizacji badań do pracy doktorskiej zdefiniowano kilka problemów badawczych, które w dużej mierze dotyczyły opracowania efektywnego sposobu wprowadzania ceru do materiałów UiO-66, MOF-808 oraz HKUST-1, zapewniającego uzyskanie struktur krystalicznych, homogenicznych, o dobrych właściwościach teksturalnych, adsorpcyjnych i katalitycznych.

W przypadku częściowej lub całkowitej wymiany kationów cyrkonowych na cerowe w klastrach metalicznych sieci o topologiach UiO-66 i MOF-808 konieczne było dokładne określenie parametrów każdej z syntez. W trakcie prowadzenia badań stwierdzono m.in., że powodzenie syntezy materiału cerowego lub cyrkonowo-cerowego (zarówno UiO-66 jak i MOF-808) zależy od temperatury, czasu trwania i środowiska reakcji, jak również od użytej soli ceru.

Natomiast problemem badawczym na etapie preparatyki materiałów Ce@HKUST-1 było opracowanie sposobu wprowadzenia fazy cerowej bez zniszczenia struktury HKUST-1, która wykazuje umiarkowaną stabilność termiczną i chemiczną oraz określenie jego wpływu na właściwości fizykochemiczne szkieletu. W trakcie planowania syntezy materiału hybrydowego Ce@HKUST-1 należało wziąć pod uwagę stosunkowo małą stabilność termiczną nośnika (HKUST-1).

1. Odczynniki

W Tab. 3 zestawiono odczynniki stosowane do syntezy szkieletów metaloorganicznych UiO-66, MOF-808 i HKUST-1 oraz preparowania katalizatorów hybrydowych typu Me@MOF.

Tabela 3. Odczynniki stosowane do syntezy MOF i preparatyki materiałów hybrydowych typu Me@MOF.

Nazwa	Wzór	Producent	Czystość
Chlorek cyrkonu(IV)	ZrCl ₄	Sigma-Aldrich	98%
Azotan amonu i ceru(IV)	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Sigma-Aldrich	98,5%
Chlorek ceru(III) heptahydrat	CeCl ₃ · 7H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%
Azotan ceru(III) heksahydrat	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	99%
Azotan miedzi(II) trihydrat	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,5%
Kwas 1,4-benzenodikarboksylowy	H ₂ BDC	Sigma-Aldrich	98%
Kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy	H ₃ BTC	Sigma-Aldrich	95%
Kwas solny 35%	HCl	Avantor	99,9%
Kwas trifluorooctowy	CF ₃ COOH	Sigma-Aldrich	99%
Kwas octowy 99,9%	CH ₃ COOH	Avantor	99,9%
Trietyloamina (TEA)	(C ₂ H ₅) ₃ N	Chempur	98%
Dimetyloformamid (DMF)	C ₃ H ₇ NO	Sigma-Aldrich	99,8%
Alkohol etylowy 96% (etanol)	C ₂ H ₅ OH	Pol-Aura	99,9%
Alkohol metylowy (metanol)	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich	99,9%
Hydrazyna monohydrat 40%	H ₄ N ₂ · H ₂ O	Sigma-Aldrich	98%
Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	Sigma-Aldrich	99%

2. Synteza MOF

2.1. Synteza materiałów o topologii UiO-66

UiO-66(Zr). Monometaliczny UiO-66(Zr) zbudowany z klastrów cyrkonowych otrzymano zgodnie z procedurą opisaną przez Katz'a i wsp. [80]. Do roztworu 1 g (4,3 mmola) ZrCl₄ w 40 ml DMF dodano 8 ml stężonego HCl. Osobno przygotowano roztwór 0,984 g (5,9 mmola) BDC (linker) w 80 ml DMF. Oba roztwory połączono w szklanej butelce i mieszano na mieszadle magnetycznym przez 30 minut. Następnie butelkę zamknięto i umieszczono na 24 h w nagrzaną do 80°C suszarce. Otrzymany biały produkt odfiltrowano pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto trzykrotnie 40 ml

DMF. Kolejnym etapem była wymiana DMF pozostającego w porach szkieletu na rozpuszczalnik niskowrzący. W tym celu otrzymany osad umieszczono w 100 ml etanolu na trzy dni. Następnie materiał ponownie przesączono i suszono w 80°C przez 12 h.

UiO-66(Ce/Zr). Szkielet UiO-66 zawierający w klastrach zarówno cyrkon jak i cer otrzymano metodą solwotermalną. Roztwór 1,73 g (3,15 mmola) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ i 0,74 g (3,15 mmola) ZrCl_4 w 15 ml DMF i mieszano przez 20 minut. Roztwór linkera organicznego przygotowano rozpuszczając 1 g (6 mmoli) H_2BDC w 68 ml DMF przy ciągłym mieszaniu przez 30 min. Oba roztwory przeniesiono do reaktora teflonowego w stalowej obudowie i ogrzewano w 120°C przez 0,5, 24 i 48 h. Jasnożółty produkt odsączono, przemyto trzykrotnie 40 ml DMF i umieszczono w 100 ml etanolu na trzy dni w celu usunięcia z porów materiału DMF. Produkt ponownie odsączono i suszono w 80°C przez 12 h. Otrzymane próbki oznaczono jako **UiO-66(Ce/Zr)/X**, gdzie X oznacza czas trwania syntezy (X=0,5; 24; 48).

UiO-66(Ce). Zbudowane z klastrów cerowych struktury UiO-66(Ce) wytwarzano trzema metodami: solwotermalną, solwotermalną z mieszaniem (na mieszadle magnetycznym) i solwotermalną wspomaganą ultradźwiękami. Prekursorem ceru był $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, a ligandem organicznym BDC. Stosunek molowy metalu do linkera (M:L) wynosił 1:1 i 2:1.

Syntezę wykonywano zgodnie z następującą procedurą: 2,74 g (5 mmoli) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ rozpuszczono w 10 ml wody dejonizowanej, 0,87g (5 mmoli) lub 0,435g (2,5 mmola) H_2BDC (odpowiednio dla M:L=1:1 i 2:1) rozpuszczono w 30 lub 15 ml DMF. Następnie roztwory ceru i linkera zmieszano.

W syntezie solwotermalnej konwencjonalnej (K) mieszaninę roztworów prekursora ceru i linkera umieszczono w szklanej butelce i ogrzano do 110°C w suszarce. Po 30 minutach butelkę powoli schłodzono do temperatury pokojowej.

W syntezie solwotermalnej z ciągłym mieszaniem (M) mieszaninę reagentów w szklanej butelce umieszczono w nagrzanej do 110°C łaźni olejowej, którą ustawiono na mieszadle magnetycznym. Po 30 minutach zawartość butelki schłodzono do temperatury pokojowej cały czas mieszając.

W syntezie solwotermalnej wspomaganiej ultradźwiękami (S) roztwór prekursora ceru z linkerem umieszczono w butelce szklanej i ogrzewano do 50°C w łaźni

ultradźwiękowej o częstotliwości drgań 35 kHz. Po 30 minutach mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej.

Otrzymane osady odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i przemyto 20 ml H₂O i 40 ml DMF. W kolejnym etapie otrzymane próbki UiO-66(Ce) zdyspergowano w 40 ml etanolu i pozostawiono na 3 dni w celu usunięcia z porów DMF, a następnie odsączono. Próbki suszono w 80°C przez 12 godzin. Zsyntetyzowane materiały oznaczono jako **UiO-66(Ce)XM:L**, gdzie X to metoda syntezy (X = K, M lub S), a M:L to stosunek molowy metal:linker, tj. 1 lub 2.

Materiał UiO-66(Ce) wytworzono również z wykorzystaniem czynnika deprotonującego, tj. trietyloaminy (TEA) oraz modulatorów kwasowych, takich jak kwas solny (HCl), kwas octowy (AA) i kwas trifluorooctowy (TFA). Procedura syntezy z modulatorami była analogiczna do procedury syntezy próbki UiO-66(Ce)M1 z następującą modyfikacją: modulator kwasowy (40 mmoli) dodano do roztworu prekursora metalu, natomiast czynnik deprotonujący (3,35 mmola) do roztworu liganda. Otrzymane próbki oznaczono jako **UiO-66(Ce)/X**, gdzie X = TEA, HCl, AA, TFA. Warunki syntezy materiałów o topologii UiO-66 przedstawiono w Tab. 4.

Tabela 4. Warunki syntezy materiałów o topologii UiO-66.

Próbka	Prekursor I	Prekursor II	T [°C]	t [h]	Rozpuszczalnik (V [ml])	Metoda syntezy	Modulator
UiO-66(Zr)							
UiO-66(Zr)	ZrCl ₄	-	80	24	DMF (60)	Solwotermalna	HCl
UiO-66(Ce/Zr)							
UiO-66(Ce/Zr)/0,5	ZrCl ₄	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	120	0,5	DMF (83)	Solwotermalna	-
UiO-66(Ce/Zr)/24	ZrCl ₄	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	120	24	DMF (83)	Solwotermalna	-
UiO-66(Ce/Zr)/48	ZrCl ₄	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	120	48	DMF (83)	Solwotermalna	-
UiO-66(Ce)							
UiO-66(Ce)M1	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	0,5	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna z mieszaniami	-
UiO-66(Ce)S1	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	50	0,5	DMF/H ₂ O (30/15)	Sonochemiczna	-
UiO-66(Ce)H1	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	0,5	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna	-
UiO-66(Ce)M2	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	0,5	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna z mieszaniami	-
UiO-66(Ce)S2	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	50	0,5	DMF/H ₂ O (30/15)	Sonochemiczna	-
UiO-66(Ce)H2	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	0,5	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna	-
UiO-66(Ce)/HCl	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	1	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna z mieszaniami	HCl
UiO-66(Ce)/TFA	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	1	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna z mieszaniami	CF ₃ COOH
UiO-66(Ce)/AA	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	110	1	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna z mieszaniami	CH ₃ COOH
UiO-66(Ce)/TEA	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	80	1	DMF/H ₂ O (30/15)	Solwotermalna z mieszaniami	(C ₂ H ₅) ₃ N

2.2. Synteza materiałów o topologii MOF-808

MOF-808(Zr). Monometaliczny MOF-808(Zr) zawierający w klastrach cyrkon otrzymano metodą solwotermalną wg. procedury opisanej w pracy [274]. Jako prekursor metalu stosowano $ZrCl_4$. Stosunek molowy soli cyrkonu do linkera wynosił 3:1. 0,31 g (1,5 mmola) BTC (linker) rozpuszczono w 45 ml DMF i sonifikowano przez 30 minut. 1,05 g (4,5 mmola) $ZrCl_4$ rozpuszczono w 45 ml stężonego kwasu octowego. Oba roztwory połączono w szklanej butelce i poddawano działaniu ultradźwięków przez 30 minut. Butelkę następnie zamknięto i umieszczono na 48, 72 lub 96 h w suszarce nagrzanej do 120°C. Po tym czasie butelkę schłodzono do temperatury pokojowej, a powstały biały produkt odsączono i przemyto trzykrotnie 100 ml acetonu. Uzyskany materiał przeniesiono do zlewki i zdyspergowano w 100 ml acetonu w celu wymiany rozpuszczalnika. Po trzech dniach ponownie go przefiltrowano, a następnie suszono w 80°C przez 12 h. Otrzymany produkt oznaczono jako **MOF-808(Zr)/X**, gdzie **X** oznacza czas trwania syntezy, tj. **48, 72 lub 96**.

MOF-808(Ce/Zr). Szkielet MOF-808 zawierający w klastrach cer i cyrkon otrzymano wg procedury syntezy MOF-808(Zr). Jako prekursor cyrkonu i ceru użyto $ZrCl_4$ oraz $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ lub $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. Roztwór linkera przygotowano rozpuszczając 0,31 g (1,5 mmola) BTC w 45 ml DMF, który następnie sonifikowano przez 30 minut. Roztwory soli Zr i Ce przygotowano w osobnych zlewkach rozpuszczając 0,525 g (2,25 mmola) $ZrCl_4$ w 22,5 ml stężonego kwasu octowego oraz 0,977 g (2,25 mmola) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ lub 0,838 g (2,25 mmola) $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ w 22,5 ml kwasu octowego. Roztwory linkera oraz prekursorów Zr i Ce przeniesiono do szklanej butelki, którą umieszczono na 72 h w suszarce nagrzanej do 120°C. Otrzymany biały produkt przemyto trzykrotnie 100 ml acetonu, a następnie umieszczono w tym samym rozpuszczalniku na 3 dni. Po wymianie rozpuszczalnika produkt odsączono i suszono w 80°C przez 12 h. Otrzymane materiały opisano jako **MOF-808(Ce/Zr)I** i **MOF-808(Ce/Zr)II** (I - $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ i II - $CeCl_3 \cdot 7H_2O$).

MOF-808(Ce). Materiały o topologii MOF-808(Ce) zbudowane z klastrów cerowych wytwarzano dwiema metodami: solwotermalną i solwotermalną z mieszaniami. Sprawdzano wpływ zastosowanego prekursora ceru, czas syntezy jak również dodatek modulatora kwasowego do środowiska reakcji na strukturę krystaliczną otrzymanej próbki.

Stosunek molowy prekursora metalu do linkera wynosił 3:1. 0,31 g (1,5 mmola) BTC (linker) rozpuszczono w 45 ml DMF i sonifikowano przez 30 minut. Roztwór prekursora ceru przygotowano rozpuszczając 1,954 g (4,5 mmola) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub 1,676 g (4,5 mmola) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lub 2,46 g (4,5 mmola) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ w 45 ml DMF (lub w 45 ml stężonego kwasu octowego). Roztwory linkera oraz soli ceru przeniesiono do szklanej butelki, którą następnie zamknięto i umieszczono w nagrzanej do 120°C suszarce na 24 h. Otrzymany produkt przemyto trzykrotnie 100 ml acetonu, a następnie umieszczono w tym samym rozpuszczalniku na 3 dni. Następnie produkt odsączono i suszono w 80°C przez 12 h. Otrzymane materiały opisano jako **MOF-808(Ce)/X/24** oraz **MOF-808(Ce)/X/24/M**, gdzie 24 to czas syntezy, a X = CN – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub CC – $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lub CAN – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ oraz M -dodatek modulatora.

Syntezy solwotermalne z mieszanym wykonano zgodnie z procedurą: Stosunek molowy prekursora ceru do linkera wynosił 3:1. 0,31 g (1,5 mmola) H_3BTC (linker) rozpuszczono w 30 ml DMF, a 1,954 g (4,5 mmola) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub 2,46 g (4,5 mmola) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ w 10 ml wody. Roztwory linkera oraz soli ceru przeniesiono do szklanej butelki, którą następnie zamknięto i umieszczono na 1 h w łaźni olejowej nagrzanej do 120°C. Przez cały czas syntezy mieszaninę mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego. Otrzymany osad odsączono i przemyto 20 ml H_2O i 40 ml DMF. Następnie materiał umieszczono w 40 ml etanolu i pozostawiono na 3 dni w celu wymiany rozpuszczalnika. W kolejnym kroku osad odsączono i suszono w 80°C przez 12 h. Zsyntetyzowane materiały oznaczono jako **MOF-808(Ce)/X/1**, gdzie 1 to czas syntezy, a X = CN – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub CAN – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Warunki syntezy materiałów o topologii MOF-808 przedstawiono w Tab. 5.

Tabela 5. Warunki syntezy materiałów o topologii MOF-808.

Próbka	Prekursor I	Prekursor II	T [°C]	t [h]	Rozpuszczalnik (V [ml])	Metoda syntezy	Modulator
MOF-808(Zr)							
MOF-808(Zr)/48	ZrCl ₄	-	120	48	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Zr)/72	ZrCl ₄	-	120	72	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Zr)/96	ZrCl ₄	-	120	96	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Ce/Zr)							
MOF-808(Ce/Zr)I	ZrCl ₄	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	120	72	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Ce/Zr)II	ZrCl ₄	CeCl ₃ · 7H ₂ O	120	72	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Ce)							
MOF-808(Ce)/24/CC	CeCl ₃ · 7H ₂ O	-	120	24	DMF (90)	Solwotermalna	-
MOF-808(Ce)/24/CN	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	-	120	24	DMF (90)	Solwotermalna	-
MOF-808(Ce)/24/CAN	CeCl ₃ · 7H ₂ O	-	120	24	DMF (90)	Solwotermalna	-
MOF-808(Ce)/24/CAN/M	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	120	24	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Ce)/24/CC/M	CeCl ₃ · 7H ₂ O	-	120	24	DMF/CH ₃ COOH (45/45)	Solwotermalna	CH ₃ COOH
MOF-808(Ce)/1/CN	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	-	120	1	DMF/H ₂ O (30/10)	Solwotermalna z mieszaniami	-
MOF-808(Ce)/1/CAN	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	-	120	1	DMF/H ₂ O (30/10)	Solwotermalna z mieszaniami	-

2.3. Synteza HKUST-1

HKUST-1. Strukturę HKUST-1 otrzymano metodą solwotermalną używając roztworu 5,073 g (21 mmoli) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 2,5281g (12 mmoli) BTC w mieszaninie 62,5 ml DMF i 62,5 ml alkoholu etylowego. Roztwór sonifikowano przez 10 min po czym umieszczono na 24 h w suszarce nagrzanej do 120°C. Niebieski produkt odsączono pod próżnią i przemyto 130 ml DMF oraz 200 ml etanolu i suszono w 80°C przez 12 h. Zsyntezowany materiał oznaczono jako **HKUST-1**.

Szkielet HKUST-1 otrzymano również w syntezie z udziałem modulatora, co pozwoliło na użycie łagodniejszych warunków [174]. Do 72 ml dejonizowanej wody dodano 8,4 ml 0,11 M roztworu linkera BTC (0,924 mmola). Następnie wkroplono 1,82 ml trietyloaminy i całość mieszano przez 30 min. W drugiej zlewce 1,13 ml 0,5 M wodnego roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,565 mmola) zmieszano z 48 ml 0,1 M roztworu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (4,8 mmola) i 30 ml wody dejonizowanej. Zawartości obu zlewek połączono i mieszano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Otrzymany jasnoniebieski produkt odsączono, przemyto 200 ml etanolu i suszono w 80°C przez 12 h. Zsyntetyzowany materiał oznaczono jako **HKUST-1_M**.

Warunki syntezy materiałów o topologii HKUST-1 przedstawiono w Tab. 6.

Tabela 6. Warunki syntezy materiałów o topologii HKUST-1 (RT-temperatura pokojowa).

Próbka	Prekursor	T [°C]	t [h]	Rozpuszczalnik (V [ml])	Metoda syntezy	Modulator
HKUST-1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120	24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{DMF}$ (62,5/62,5)	Solwotermalna	-
HKUST-1_M	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	RT	0,5	H_2O (102)	Solwotermalna z mieszaniami	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ + CTAB

3. Synteza materiałów hybrydowych

W zależności od wytrzymałości termicznej danej struktury MOF, odpowiednie materiały hybrydowe typu Me@MOF, gdzie Me = Cu lub Ce, a MOF = UiO-66, MOF-808 lub HKUST-1, preparowano na drodze impregnacji suchej lub mokrej. Struktura UiO-66 charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną, co umożliwia stosowanie impregnacji suchej. Z kolei struktura MOF-808 wykazuje zdecydowanie mniejszą odporność termiczną, dlatego aby uniknąć jej degradacji podczas ogrzewania materiały hybrydowe na bazie MOF-808 otrzymywano metodą impregnacji mokrej. Szkielety HKUST-1 są odporne termicznie do około 220°C, dlatego materiał hybrydowy typu Ce@HKUST-1, wytwarzano obiema metodami.

3.1. Nanoszenie fazy aktywnej metodą impregnacji mokrej

3.1.1. Otrzymywanie materiałów Cu@MOF-808

Naważkę 0,25 g MOF-808(Zr lub Ce/Zr) zdyspergowano w 10 ml wody dejonizowanej i umieszczono na mieszadle magnetycznym. Do zawiesiny dodano 0,095 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i po 1 h wkroplono 0,2 cm³ hydrazyny w celu zredukowania Cu^{2+} do Cu^0 . Stosunek molowy hydrazyny do miedzi wynosił 2,5:1. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano do temperatury 80°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 h, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i przemyto 200 ml wody destylowanej i 100 ml etanolu. Otrzymane próbki nazwano **Cu@MOF-808(Zr)** i **Cu@MOF-808(Ce/Zr)**. Teoretyczna zawartość miedzi w tych próbkach wynosiła 10% mas. w stosunku do masy nośnika.

3.1.2. Otrzymywanie materiałów Ce@HKUST-1

Próbki HKUST-1 i HKUST-1_M o masie 1 g dyspergowano przez 5 min w 190 ml etanolu. Do otrzymanej zawiesiny wkroplono powoli 7 ml metanolowego 0,1 M roztworu $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i mieszano przez 3 h. Produkt odsączono pod próżnią i przemyto etanolem. Otrzymane materiały, oznaczone jako **Ce@HKUST-1(W)** i **Ce@HKUST-1_M(W)** (gdzie „W” oznacza impregnację mokrą) suszono w 160°C

przez 12 godzin. Teoretyczna zawartość ceru w obu próbkach wynosiła 10% mas. w stosunku do masy nośnika.

3.2. Nanoszenie fazy aktywnej metodą impregnacji suchej

3.2.1. Otrzymywanie materiałów Cu@UiO-66

W pierwszym etapie wyznaczono chłonność etanolu materiałów UiO-66(Zr) , UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce) (zwanymi dalej nośnikami). Następnie przygotowano roztwory $\text{Cu(NO}_3)_2$ w $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ o objętości odpowiadającej całkowitej porowatości naważki nośnika, zawierające taką ilość soli metalu, która jest niezbędna dla uzyskania jego założonej zawartości w katalizatorze. Roztwory powoli wkraplano do zlewek, w których znajdował się 1 g nośnika i mieszano w sposób ciągły. Otrzymany produkt pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej do wyschnięcia, a następnie ogrzewano w piecu w temperaturze 170°C przez 12 godzin. Azotan miedzi rozkłada się do CuO w zakresie temperatur od 152 do 215°C [275]. Aby uniknąć degradacji struktury MOF, proces rozkładu naniesionej soli prowadzono w 170°C wydłużając czas wygrzewania. Otrzymane próbki nazwano **Cu@UiO-66(Zr)** , **Cu@UiO-66(Ce/Zr)** i **Cu@UiO-66(Ce)** . Teoretyczna zawartość miedzi w próbkach wynosiła 10% mas. w stosunku do nośnika.

3.2.2. Otrzymywanie materiałów Ce@HKUST-1

Materiały typu Ce@HKUST-1 zostały również otrzymane metodą suchej impregnacji. Na podstawie wyznaczonych chłonności etanolu materiałów HKUST-1 i HKUST-1_M (zwanymi dalej nośnikami) przygotowano etanolowy roztwory $\text{Ce(NO}_3)_3$ o objętościach wystarczających do wypełnienia porów obu nośników i zawierających taką ilość soli metalu, która jest niezbędna dla uzyskania jego założonej zawartości w katalizatorze. Materiał pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki suszono w 160°C przez 12 h, w celu rozkładu termicznego soli metalu. Azotan(V) ceru(III) rozkłada się termicznie do CeO_2 w zakresie temperatur od 230 do 360°C [276]. Aby zapobiec degradacji struktury HKUST-1 zdecydowano o zastosowaniu niższej temperatury i wydłużeniu czasu ogrzewania próbki. Otrzymane materiały oznaczono jako **Ce@HKUST-1(D)** i **$\text{Ce@HKUST-1}_M(\text{D})$** (gdzie D oznacza impregnację suchą). Teoretyczna zawartość Ce w obu próbkach wynosiła 10% mas. w stosunku do nośnika. Warunki syntezy materiałów hybrydowych przedstawiono w Tab. 7 i 8.

Tabela 7. Warunki syntezy materiałów hybrydowych otrzymanych metodą mokrej impregnacji.

Próbka	Prekursor nanoszonego metalu	m_{prekursora} [g]	T [°C]	t [h]	Rozpuszczalnik	V rozp. [ml]	Czynnik redukujący
Cu@MOF-808(Zr)	Cu(NO ₃) ₃ · H ₂ O	0,095	80	1	H ₂ O	10	Hydrazyna
Cu@MOF-808(Ce/Zr)	Cu(NO ₃) ₃ · H ₂ O	0,098	80	1	H ₂ O	10	Hydrazyna
Ce@HKUST-1(W)	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0,309	RT	3	C ₂ H ₅ OH/CH ₃ OH	190/7	-
Ce@HKUST-1_M(W)	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0,309	RT	3	C ₂ H ₅ OH/CH ₃ OH	190/7	CTAB

Tabela 8. Warunki syntezy materiałów hybrydowych otrzymanych metodą suchej impregnacji.

Próbka	Prekursor nanoszonego metalu	m_{prekursora} [g]	T [°C]	t [h]	Rozpuszczalnik	V rozp. [ml]	T/t rozkładu prekursora [°C]/ [h]
Cu@UiO-66(Zr)	Cu(NO ₃) ₃ · H ₂ O	0,382	RT	24	C ₂ H ₅ OH	2,45	170/12
Cu@UiO-66(Ce/Zr)	Cu(NO ₃) ₃ · H ₂ O	0,379	RT	24	C ₂ H ₅ OH	1,80	170/12
Cu@UiO-66(Ce)	Cu(NO ₃) ₃ · H ₂ O	0,381	RT	24	C ₂ H ₅ OH	3,81	170/12
Ce@HKUST-1(D)	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0,311	RT	24	C ₂ H ₅ OH	0,75	160/12
Ce@HKUST-1_M(D)	Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0,064	RT	24	C ₂ H ₅ OH	0,20	160/12

4. Metody i techniki badawcze

4.1. Niskotemperaturowa sorpcja azotu

Porowatość i powierzchnię właściwą badanych materiałów określono metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu w temperaturze 77 K (aparat Autosorb 1C Quantachrome Instruments). Przed pomiarami próbki odgazowywano w próżni w temperaturze 100°C przez 12 h. Powierzchnie właściwe (S_{BET}) zostały wyznaczone przy użyciu modelu wielowarstwowej adsorpcji Brunauera, Emmetta i Tellera (BET). Równanie izotermi BET (8), które stanowi podstawę do obliczeń, ma postać:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a(p_0-p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8)$$

gdzie:

p – ciśnienie pomiaru [Pa]

p_0 – prężność pary nasyconej adsorbowanego gazu

C – stała równowagi adsorpcji

V_a – objętość zaadsorbowanego gazu pod ciśnieniem p

V_m – objętość zaadsorbowanego gazu, gdy powierzchnia adsorbentu jest pokryta monowarstwą azotu.

Całkowitą objętość porów wyznaczono na podstawie poboru N_2 przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,99$. Pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji N_2 wykonano w Katedrze Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej.

4.2. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Skład fazowy i strukturę krystalograficzną badanych materiałów określono metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD) przy użyciu aparatu Rigaku MiniFlex 600 wyposażonego w specjalną optykę do przeprowadzania analizy metodą rozpraszania niskokątowego (SAXS) przy promieniowaniu $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Skanowanie prowadzono w zakresie wartości kąta 2θ od 3 do 90° z szybkością 0,01°/krok. W celu identyfikacji dyfraktogramów wykorzystano bazę CSD (*Cambridge Structural Database*) oraz program *Match!*. Średni rozmiar krystalitów został obliczony przy użyciu równania Scherrer'a (7).

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (7)$$

gdzie:

D_{hkl} – średnia wielkość krystalitów [nm]

K – stała Scherrera (0,89-1)

λ – długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego [nm]

β – szerokość połówkowa analizowanego piksu [rad]

θ_{hkl} – kąt Bragga [rad].

Analizy XRD wykonano w Katedrze Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej.

4.3. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oznaczono jakościowy i ilościowy skład chemiczny powierzchni. Badania metodą XPS wykonano przy użyciu spektrometru Thermo-Scientific K-ALPHA wyposażonego w analizator cylindryczny półkulisty. Widma XPS otrzymano przy wzbudzeniu promieniowania Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) i napięciu przyspieszającym 13 kV. Analizę rozkładu widm wykonano poprzez dopasowanie krzywej eksperymentalnej do kombinacji linii Lorentza (30%) i Gaussa (70%). Energie wiązania odniesiono do linii C1s = 284,6 eV. Dokładność energii wiązań wynosiła $\pm 0,1$ eV.

Analizy metodą XPS wykonano na Uniwersytecie w Alicante w Hiszpanii.

4.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Obecność grup funkcyjnych w szkieletach MOF określono metodą fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) techniką transmisyjną z wykorzystaniem aparatu IRAffinity-1S (Shimadzu) w zakresie liczb falowych 400 – 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 1 cm^{-1} . Stosując analizę FT-IR określono jakie grupy funkcyjne znajdują się w analizowanym związku oraz skuteczność wymiany DMF na etapie wmywania rozpuszczalnika.

Analizy FT-IR wykonano w Katedrze Chemii Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej.

4.5. Analiza termograwimetryczna (TGA)

W celu oceny stabilności termicznej oraz obliczenia liczby defektów wykonano analizę TGA – DTG. Badania termograwimetryczne wykonano przy użyciu aparatu Autosorb iQ (Quantachrome) w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu Poznańskiego. Zmiany masy próbki rejestrowano w przepływie powietrza przy naroście temperatury od 25 do 900°C z szybkością nagrzewania 10°C/min.

4.6. Mikroskopia elektronowa

Morfologię szkieletów metaloorganicznych badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), a ich teksturę za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM) z analizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Próbki przed badaniem były poddane napyłaniu grafitem.

Zdjęcia SEM wykonano na urządzeniu Jeol JSM-6610LVnx zintegrowanym z detektorem dyspersji energii (Oxford Aztec Energy) z napięciem przyspieszającym w zakresie od 300 V do 300 kV.

Zdjęcia TEM wykonano za pomocą mikroskopu S/TEM Titan 80-300 (FEI) pracującego przy napięciu przyspieszającym do 300 kV, wyposażonego w działło polowe typu Schottky'ego, korektor aberracji sferycznej soczewki obiektywowej (CEOS, Heidelberg), filtr energii kinetycznej elektronów (Tridium 863, Gatan) i detektor EDS.

Zdjęcia SEM wykonano na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, natomiast zdjęcia TEM i HRTEM zostały wykonane w Politechnice Śląskiej (Wydział Mechaniczny Technologiczny).

4.7. Pomiary sorpcji CO₂ i benzenu

Strukturę porów szkieletów metaloorganicznych określono metodą sorpcji CO₂ i benzenu w temperaturze 25°C. Izotermi adsorpcji/desorpcji CO₂ uzyskano przy ciśnieniu w zakresie od 0 do 700 mmHg. Zastosowanie równania Dubinina-Raduszkiewicza (DR) pozwoliło na określenie objętości mikro- i mezoporów dostępnych dla CO₂. Ponadto określono ilość zaadsorbowanego odwracalnie i nieodwracalnie CO₂. Ilość nieodwracalnie zaadsorbowanego CO₂ oznaczono na podstawie różnicy mas

analizowanej próbki po desorpcji CO₂ i po jej odgazowaniu przed testem. Izotermy BET adsorpcji/desorpcji benzenu otrzymano przy ciśnieniu względnym p/p_0 w zakresie od 0 do 1. Na podstawie krzywej desorpcji wyznaczono rozkład objętości i powierzchni mezoporów szczelinowych w funkcji ich wymiarów. Przed adsorpcją CO₂ i benzenu próbkę odgazowano pod próżnią w temperaturze 100°C.

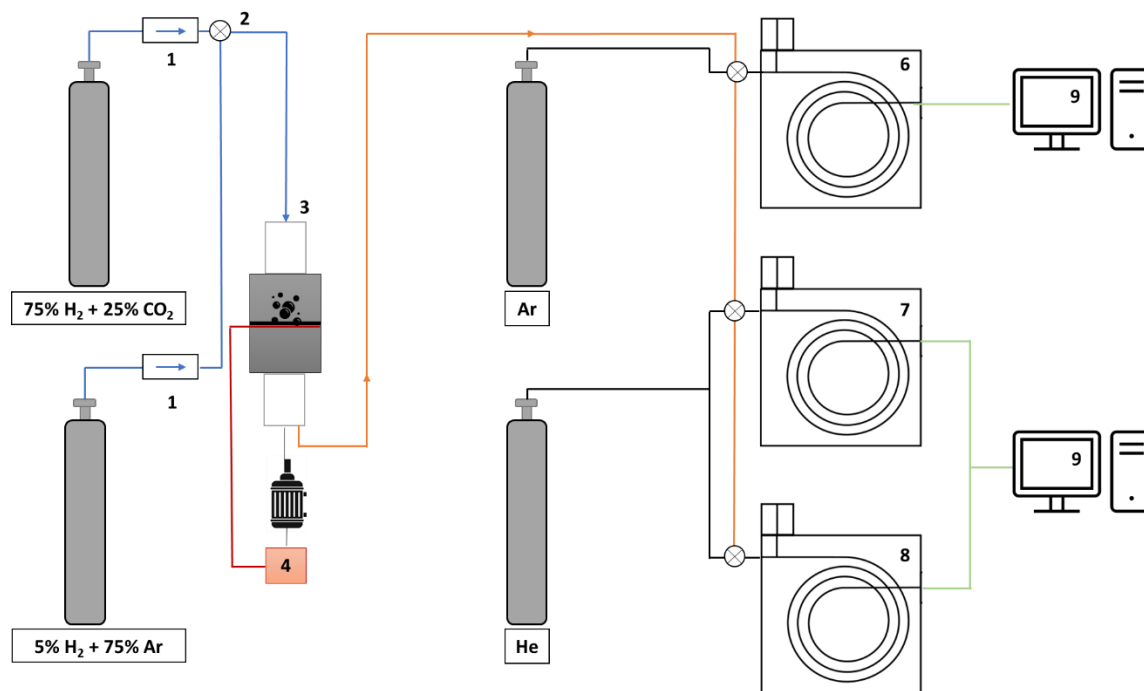
Badania pojemności sorpcyjnej CO₂ wykonano w Katedrze Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej.

5. Testy aktywności katalitycznej

Określenie aktywności katalitycznej zawierających cer i miedź materiałów na bazie wytworzonych MOF określono w reakcjach uwodornienia CO₂ do metanolu i utleniania CO.

5.1. Uwodornienie CO₂ do metanolu

Testy katalityczne reakcji uwodornienia CO₂ do metanolu prowadzono w ciśnieniowym reaktorze bezgradientowym o objętości 300 cm³. Jako surowiec stosowano mieszaninę H₂ i CO₂ o stosunku objętościowym 3:1, podawaną z objętościowym natężeniem przepływu 80 cm³/min. Testy prowadzono w temperaturze 200°C przy ciśnieniu 1,8 MPa stosując katalizator o masie 0,2 g. Katalizator nie był formowany przed testami, proszek uzyskany podczas syntezy był załadowany do reaktora i redukowany wodorem w 200°C przez 2h. Skład produktów organicznych (metanolu i eteru dimetylowego) reakcji określono za pomocą chromatografu gazowego (14B (Shimadzu) wyposażonego w detektor FID i kolumnę: 10% PGE 20/chromosorb WaW. Skład mieszaniny poreakcyjnej oznaczano chromatograficznie: CH₄, oraz CO₂ oznaczono na chromatografie Giede 18.3, z detektorem cieplno - przewodnościowym (TCD); wodór oznaczano z zastosowaniem chromatografu N - 503 (Mera - Elmat), wyposażonym w detektor TCD. W czasie pierwszych 8 h trwania analizy wykonywano co 1 h, po tym czasie kolejny pomiar wykonano po 25 h trwania testu. Schemat aparatury przedstawiono na Rys. 24.



Rysunek 24. Schemat aparatury do badań aktywności katalitycznej w reakcji syntezy metanolu: 1 - elektroniczne regulatory przepływu, 2 - zawór trójdrożny, 3 - bezgradientowy reaktor ciśnieniowy, 4 - programator temperatury, 5 - zawór sześciopięciowy, 6 - chromatograf gazowy Mera - Elmat N - 503, 7 - chromatograf gazowy Shimadzu GC - 14B, 8 - chromatograf gazowy Giede 18.3, 9 - komputer z kartą pomiarową.

Wydajność powstałego metanolu (STY) wyrażono jako ilość produktu powstałego na masę katalizatora w jednostce czasu (9).

$$STY = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CO_2} \cdot m_{kat} \cdot MV} \cdot V_{CO_2} \cdot MW_{CH_3OH} \quad (9)$$

gdzie:

STY – liczba moli utworzonego produktu [$n_{CH_3OH} \cdot kg_{kat}^{-1} \cdot h^{-1}$]

n_{CH_3OH} – liczba moli wytworzonego metanolu [mol]

V_{CO_2} – natężenie przepływu CO_2 [$cm^3 \cdot h^{-1}$]

n_{CO_2} – liczba moli CO_2 na wlocie reaktora [mol]

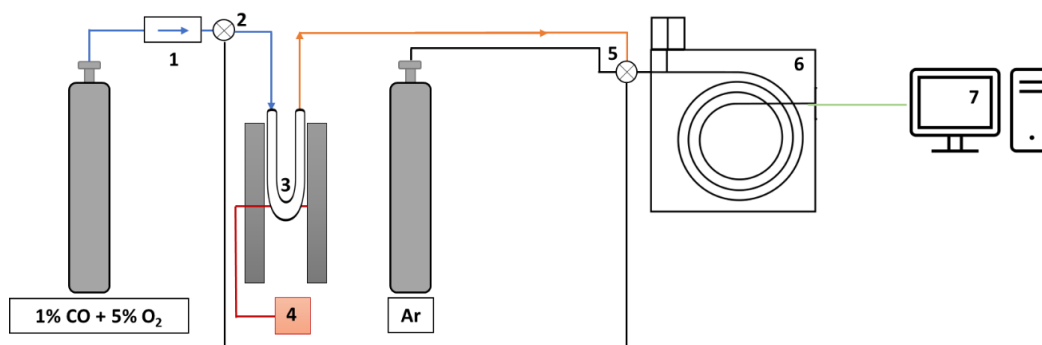
m_{kat} – masa katalizatora [kg]

MV - objętość molowa gazu [$22\,400\,cm^3 \cdot mol^{-1}$]

MW_{CH_3OH} – masa molowa metanolu [$g \cdot mol^{-1}$]

5.2. Utlenianie CO

Określono aktywność katalityczną otrzymanych materiałów w reakcji utleniania CO w temperaturach 140 - 220°C. Testy katalityczne prowadzono zawsze przy obciążeniu katalizatora (GHSV - *Gas Hourly Space Velocity*) wynoszącym 10000 h⁻¹. W związku z tym przez złożę katalizatora o objętości 0,5 cm³ przepuszczano mieszaninę reakcyjną o natężeniu przepływu 50 cm³/min. Naważkę katalizatora umieszczano w przepływowym reaktorze kwarcowym typu U-rurka o średnicy wewnętrznej 8 mm. Reaktor umieszczano w piecu z regulatorem temperatury i ogrzewano do 220°C z szybkością 5°C/min w przepływie argonu o natężeniu 50 cm³/min. Po osiągnięciu zadanej temperatury wprowadzono mieszaninę reakcyjną składającą się z 1% obj. CO i 5% obj. O₂ w Ar. Po co najmniej 3 h prowadzenia eksperymentu w warunkach izotermicznych temperatura była obniżana o 10°C aż do 140°C. Skład gazu na wylocie reaktora był monitorowany w sposób ciągły (co 10 minut) za pomocą chromatografu gazowego wyposażonego w detektor TCD oraz dwie kolumny, z których jedna była wypełniona porapakem Q (PQ), natomiast druga była wypełniona sitami molekularnymi SMX. Dzięki zastosowaniu systemu dwukolumnowego możliwe było rozdzielenie mieszaniny i detekcja CO₂, CO i O₂. Gazem nośnym był argon. Schemat instalacji przedstawiono na Rys. 25.



Rysunek 25. Schemat aparatury do badań aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO: 1 – elektroniczny regulator przepływu, 2 – zawór trójdrożny, 3 – reaktor kwarcowy typu U-rurka, 4 – programator temperatury, 5 – zawór trójdrożny, 6 – chromatograf gazowy z detektorem TCD, 7 – komputer.

Konwersję obliczono na podstawie powstałego CO₂ (11).

$$\text{Konwersja CO [\%]} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_0} \cdot 100\% \quad (11)$$

gdzie:

C_{CO_2} – stężenie CO₂ na wyjściu reaktora [mol · dm⁻³]

C_0 – stężenie początkowe CO [mol · dm⁻³]

IV. WYNIKI i DYSKUSJA

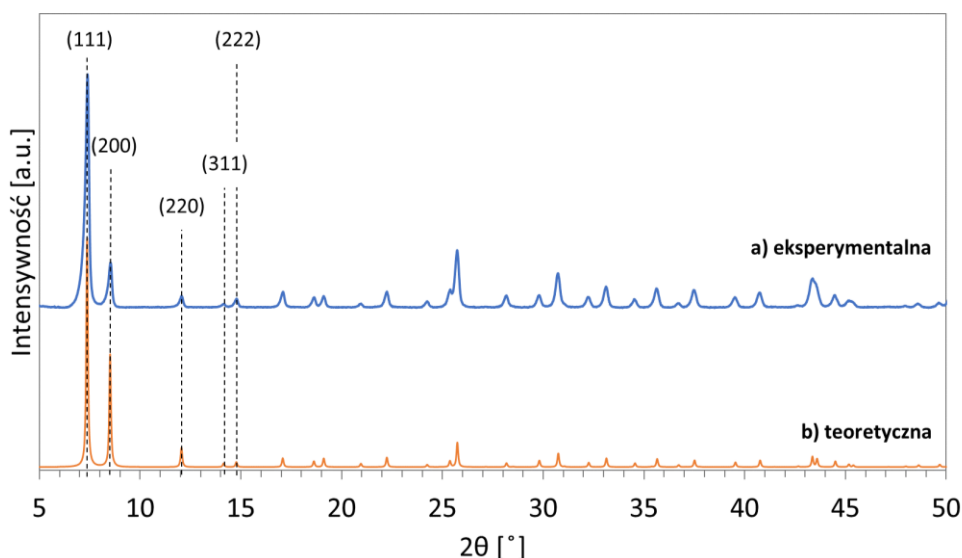
1. Właściwości fizykochemiczne MOF

1.1. Wpływ dodatku ceru do struktury UiO-66 na jej właściwości fizykochemiczne

1.1.1. Struktura krystalograficzna i morfologia materiałów UiO-66

Strukturę krystalograficzną materiałów o topologii UiO-66 zawierających w klastrach cyrkon (UiO-66(Zr)), cyrkon i cer (UiO-66(Ce/Zr)) oraz cer (UiO-66(Ce)) określono za metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD).

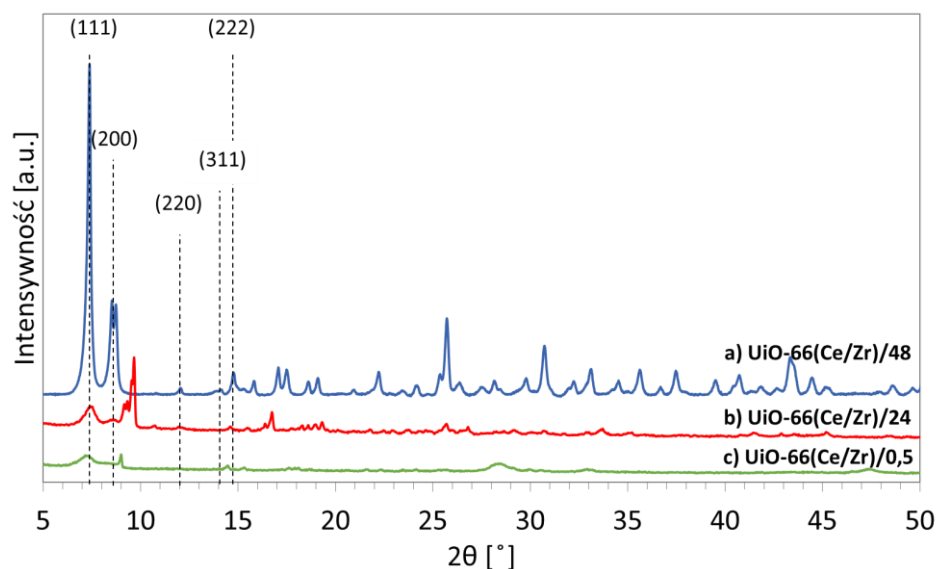
Rysunek 26a przedstawia dyfraktogram próbki UiO-66(Zr) otrzymanej w wyniku syntezy opisanej w sekcji III. 2.1. Widoczne są intensywne refleksy występujące przy tych samych wartościach kąta 2θ , co w przypadku dyfraktogramu teoretycznej struktury UiO-66 (Rys. 26b): 7,38; 8,52; 12,06; 14,15 i 14,78°, odpowiadające odpowiednio płaszczyznom (111), (200), (220), (311) i (222) [91]. Korzystając z równania Scherrera obliczono, że średnia wielkość krystalitów wytworzonego UiO-66(Zr) wynosiła 32 nm (Tab. 10).



Rysunek 26. Dyfraktogramy rentgenowskie UiO-66(Zr) otrzymanego w pracy (a) oraz struktury teoretycznej (b) [91].

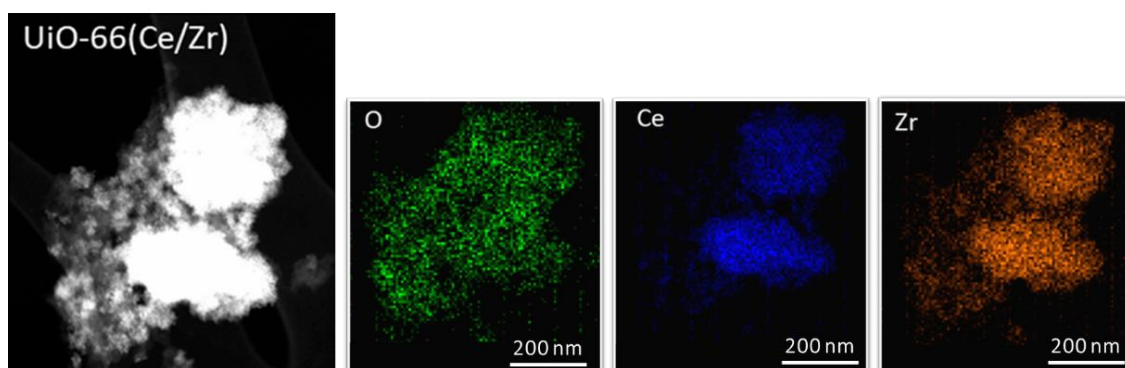
Analiza metodą XRD pozwoliła również na określenie struktury krystalograficznej UiO-66 po częściowym i całkowitym zastąpieniu klastrów cyrkonowych klastrami cerowymi.

Na Rys. 27 przedstawiono dyfraktogramy próbek UiO-66(Ce/Zr)/X, w których teoretyczny stosunek Ce:Zr = 1:1, natomiast X oznacza czas trwania syntezy. Analiza tych dyfraktogramów wskazuje, że uzyskanie krystalicznego materiału o topologii UiO-66 wymagało syntezy trwającej 48 h (refleksy charakterystyczne dla struktury UiO-66 przy $2\theta = 7,38; 8,52; 12,06; 14,15$ i $14,78^\circ$ - Rys. 27a), Natomiast krótszy czas syntezy, tj. 24 h, prowadzi do produktu w znacznym stopniu zanieczyszczonego niezidentyfikowaną fazą krystaliczną (Rys. 27b). Radykalne skrócenie czasu syntezy do 0,5 h, prowadzi do materiału amorficznego (Rys. 27c). Tak więc synteza bimetalicznego UiO-66(Ce/Zr) wymaga dłuższego czasu niż synteza UiO-66(Zr), który otrzymano w syntezie trwającej 24 h. Częściowe zastąpienie cyrkonu jonami ceru spowodowało, że wyznaczona dla płaszczyzny (111) średnia wielkość krystalitów w próbce UiO-66(Ce/Zr)/48 wynosiła 52,7 nm (Tab. 10) i była o 65% większa w porównaniu do UiO-66(Zr).



Rysunek 27. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66(Ce/Zr)X, gdzie X oznacza czas syntezy. Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od struktury UiO-66.

Na podstawie obrazów STEM próbki UiO-66(Ce/Zr)/48 (Rys. 28) można stwierdzić, że krystality UiO-66 mają nieregularny kształt i tworzą agregaty. Mapowanie tej próbki potwierdziło równomierne rozmieszczenie ceru i cyrkonu. Wyniki analizy EDS (Tab. 9) wykazały, że rzeczywiste stężenie Ce było mniejsze od zakładanego, a zatem mniej niż 50% jonów Zr^{4+} zostało zastąpione przez jony Ce^{4+} , mimo, iż do syntezy wykorzystano równomolową mieszaninę soli Ce i Zr.



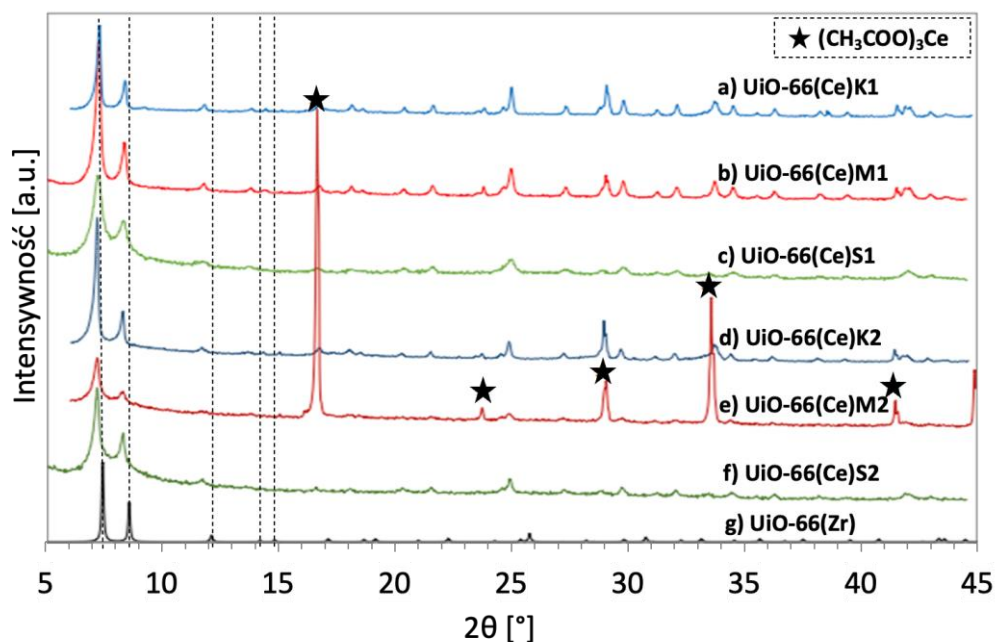
Rysunek 28. Obraz mikroskopowy STEM z mapami rozmieszczenia Ce, Zr i O w powierzchniowych warstwach próbki UiO-66(Ce/Zr/48).

Tabela 9. Skład ilościowy UiO-66(Ce/Zr)/48 wyznaczony na podstawie analizy EDS.

Pierwiastek	[% mas.]	[% at.]
C	44,4	68,1
O	21,4	24,8
Zr	17,4	4,2
Ce	16,8	2,9

Dyfraktogramy próbek UiO-66(Ce) (Rys. 29) wykazują, że wszystkie zsyntetyzowane materiały są krystaliczne i posiadają topologię UiO-66. Refleksy przypisane płaszczyznom (111), (200), (220), (311) i (222) występują przy $2\theta = 7,15; 8,23; 11,64; 13,75; 14,36^\circ$, zatem są przesunięte w kierunku niższych wartości kąta 2θ w porównaniu do UiO-66(Zr). Przesunięcie to jest wynikiem zastąpienia mniejszych kationów Zr^{4+} przez większe kationy Ce^{4+} .

Sposób syntezy UiO-66(Ce) wpływa na średni rozmiar jego krystalitów (Tab. 10). Korzystając z równania Scherrera dla płaszczyzny (111) wyliczono, że największe krystality UiO-66(Ce) otrzymano na drodze syntezy prowadzonej w sposób konwencjonalny (K), natomiast w wyniku wspomaganie mieszaniem (M) uzyskane krystality były mniejsze o ok. 25%. Z kolei zastosowanie ultradźwięków (S) podczas syntezy UiO-66(Ce) skutkowało produktem, w którym średni rozmiar krystalitów był aż o 45% mniejszy w porównaniu do produktu syntezy konwencjonalnej (K). Nie stwierdzono korelacji pomiędzy rozmiarami krystalitów UiO-66(Ce), a stosunkiem molowym reagentów (M:L).



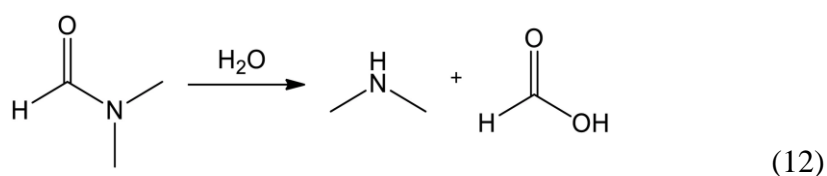
Rysunek 29. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66(Ce) otrzymanych w syntezie solwotermalnej konwencjonalnej (K) wspomaganą mieszaniami (M) i sonochemiczną (S) różniących się stosunkiem molowym metal : linker (M:L=1 lub 2) (a-f) oraz dyfraktogram teoretycznej struktury UiO-66(Zr) (g). Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od teoretycznej struktury UiO-66.

Ważnym etapem procesu krystalizacji jest dyfuzja substancji krystalizującej z wnętrza mieszaniny reakcyjnej do powierzchni kryształu, dlatego wspomaganie syntezy mieszaniami wpływa na rozmiar powstających kryształitów. Wydaje się, że w rozpatrywanym tu przypadku krystalizacja w warunkach statycznych sprzyja propagacji, czyli wbudowaniu się jednostek wzrostowych w istniejącą już siatkę krystaliczną, powodując, że powstające kryształy mają większy rozmiar, co następnie przekłada się na większy rozmiar kryształitów. Natomiast mieszanie roztworu zwiększa szybkość transportu masy z głębi roztworu i sprzyja nukleacji, co skutkuje powstawaniem większej liczby małych kryształów oraz może generować siły niszczące, powodując zrywanie mostków krystalicznych i rozbijanie powstających aglomeratów, a następnie tworzą się mniejsze kryształy. Rodzaj mieszania wpływa na ruch roztworu, a zatem na skuteczność i szybkość transportu masy. Również szybkość mieszania, temperatura czy śladowe zanieczyszczenia mogą wpływać na szybkość zarodkowania oraz szybkość wzrostu kryształów [277, 278]. W niniejszej pracy, w wyniku syntezy wspomaganą ultradźwiękami (S) otrzymano mniejsze kryształy UiO-66(Ce) niż w syntezie wspomaganą mieszaniami (M). Enomoto i wsp. [279] również obserwowali, że krystalizacja pod wpływem ultradźwięków z mniej stężonych roztworów prowadzi do mniejszych i bardziej jednorodnych cząstek, niż w przypadku mieszania

z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego, natomiast nie ma znaczącej różnicy w rozkładzie wielkości krystalitów w przypadku użycia roztworów bardziej stężonych.

Sposób syntezy UiO-66(Ce) wywiera również wpływ na wielkość komórki elementarnej. Najmniejszą długość krawędzi komórki elementarnej posiada próbka UiO-66(Ce) otrzymana metodą konwencjonalną a największą, próbka wytworzona z wykorzystaniem ultradźwięków (Tab. 10). Różnice te są wynikiem defektów sieci krystalicznej w postaci braku linkera. Defekty mogą prowadzić do występowania (i) naprężeń ściskających, skutkujących wzrostem wartości „a” i przesunięciem refleksów dyfrakcyjnych w kierunku mniejszych wartości kąta 2θ , oraz (ii) naprężeń rozciągających, powodujących zmniejszenie rozmiaru komórki elementarnej i przesunięcie refleksów dyfrakcyjnych w kierunku wyższych wartości kąta 2θ . W przypadku próbek UiO-66(Ce) otrzymanych przy M:L = 1 rozmiary wielkości komórki elementarnej rosną w kolejności: K < M < S. Wzrost wartości parametru „a” w zależności od metody syntezy UiO-66(Ce) może być spowodowany obecnością jonów Ce^{3+} , które mają większy promień niż jony Ce^{4+} (1,143 Å wobec 0,97 Å [280]).

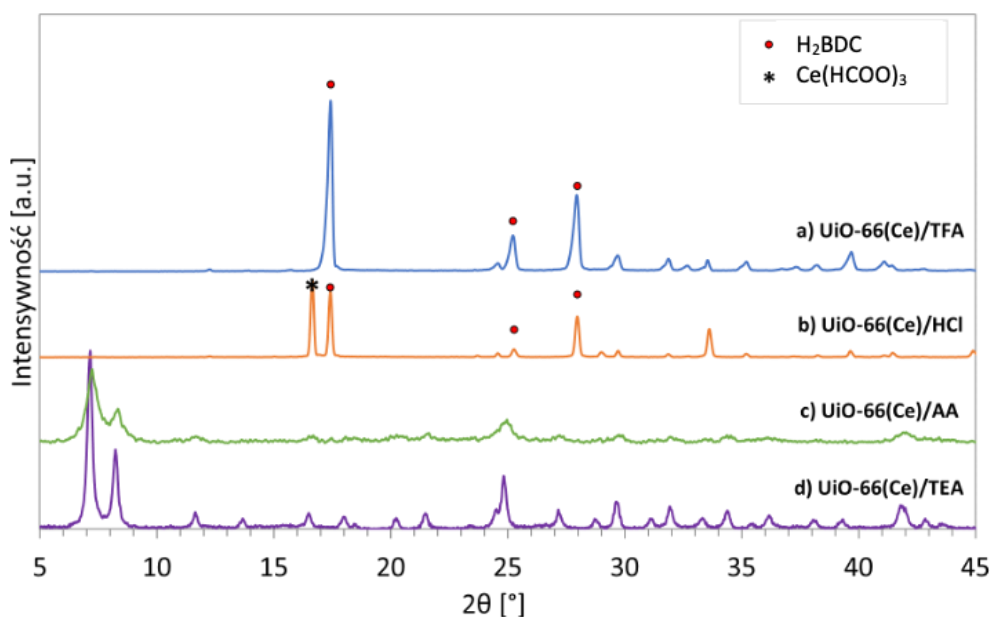
Sposób preparatyki wpływa także na czystość próbek UiO-66(Ce). Na przykład, obecność intensywnych refleksów przy $2\theta = 16,5; 28,9$ i $33,5^\circ$ na dyfraktogramie próbki otrzymanej solwotermalnie (z mieszaniem) przy nadmiarze prekursora ceru (UiO-66(Ce)M2) (Rys. 29e), można przypisać obecności mrówczanu ceru ($Ce(HCOO)_3$). Tworzenie się tego niepożądanego produktu jest konsekwencją hydrolizy DMF do kwasu mrówkowego i dimetyloaminy (12).



Reakcja (12) zachodzi w obecności wody, która została użyta w syntezie jako jeden z rozpuszczalników. Wiązanie wodorowe między wodą a amidami jest silniejsze niż między cząsteczkami wody [281], a więc w warunkach reakcji nie można uniknąć hydrolizy DMF. Ponadto szybkość powyższej reakcji rośnie wraz z temperaturą. Biorąc pod uwagę warunki syntezy, można przypuszczać, że większe ryzyko wykrystalizowania mrówczanu ceru występuje w syntezie konwencjonalnej oraz syntezie wspomaganą mieszaniem, ponieważ obie prowadzono w znacznie wyższych temperaturach niż syntezę wspomaganą ultradźwiękami.

Przyczyną dużej zawartości mrówczanu ceru w UiO-66(Ce)M2 (Rys. 29e) są trzy czynniki występujące równocześnie: (i) obecność H₂O jako jednego z rozpuszczalników, (ii) nadmiar soli ceru w mieszaninie reakcyjnej i (iii) stosunkowo wysoka temperatura reakcji. Temperatury w syntezie konwencjonalnej oraz syntezie wspomaganiej mieszaniem były z założenia takie same, jednak w obu stosowano inne źródło ciepła. W tej pierwszej do ogrzewania naczynia reakcyjnego wykorzystano suszarkę laboratoryjną, która charakteryzuje się dobrą stabilnością temperatury. Natomiast w tej drugiej zastosowano mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą, która z kolei wykazuje znaczną bezwładność co mogło powodować przegrzewania mieszaniny reakcyjnej i wzrost szybkości hydrolizy DMF.

Materiał UiO-66(Ce) wytworzono również w obecności modulatorów kwasowych i zasadowych (TFA, HCl, AA i TEA). Dyfraktogramy XRD uzyskanych materiałów przedstawiono na Rys. 30. Zaobserwowano, że pH środowiska reakcji ma duże znaczenie z punktu widzenia krystaliczności oraz czystości fazowej uzyskanego produktu. i tak, przy pH poniżej 4,5, w obecności HCl i TFA, synteza UiO-66(Ce) nie zachodzi, natomiast krystalizuje mrówczan ceru, którego obecność potwierdza refleks przy $2\theta = 16,5^\circ$ (Rys. 30b). Refleks przy $2\theta = 17,4^\circ$ świadczy o obecności linkera organicznego, czyli kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego (Rys. 30a i b).



Rysunek 30. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66(Ce) otrzymanych przy użyciu modulatorów kwasowych (a-c) i modulatora zasadowego (d).

Prawdopodobnie dodatek mocnego kwasu przyspieszył hydrolizę DMF, przez co zamiast tworzenia struktury MOF zachodziła konkurencyjna reakcja jonów cerowych z powstającymi anionami mrówczanowymi. Wiadomo, że dodatek modulatora kwasowego do syntezy spowalnia deprotonację linkera, zbyt duży jego nadmiar może całkowicie zahamować ten proces [23, 282]. Wraz ze wzrostem pH środowiska syntezy obserwuje się pojawienie się refleksów charakterystycznych dla UiO-66(Ce): jego obecność jest widoczna w próbce syntezowanej już przy $\text{pH} = 4,5$, w obecności relatywnie słabego kwasu octowego (AA) (Rys. 30c). Użycie modulatora zasadowego (TEA) prowadziło do krystalicznego UiO-66(Ce) (Rys. 30d). Trietyloamina jako słaba zasada, ułatwia odłączenie protonu od linkera, a następnie reakcję z solą ceru i wytworzenie struktury UiO-66.

Wprowadzenie TEA do środowiska syntezy UiO-66(Ce) spowodowało zmniejszenie średniego rozmiaru krystalitów o 43% w porównaniu do materiału uzyskanego bez tego dodatku (UiO-66(Ce)M1) (Tab. 10). Jak stwierdzono w [283] deprotonacja linkera zachodzi szybciej przy wyższych wartościach pH. Skutkuje to szybką nukleacją, a powstające krystality mają mniejszy rozmiar, w porównaniu do tych otrzymanych przy niższym pH.

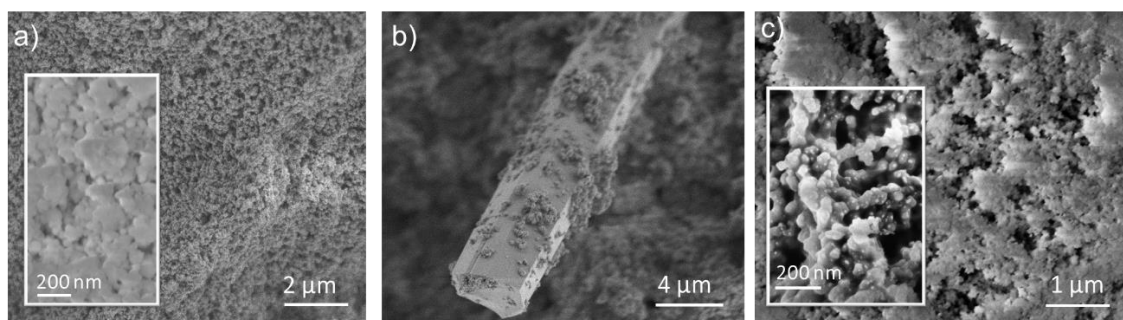
Tabela 10. Długość krawędzi komórki elementarnej w próbkach UiO-66 (a) i średnia wielkość krystalitów obliczona dla płaszczyzny (111) (D_{111}).

Próbka	a [Å]	D_{111} [nm]
UiO-66(Zr)	20,804	32,0
UiO-66(Ce/Zr)	21,011	52,7
UiO-66(Ce)K1	21,047	83,5
UiO-66(Ce)M1	21,211	65,8
UiO-66(Ce)S1	21,280	43,4
UiO-66(Ce)K2	21,410	83,7
UiO-66(Ce)M2	21,454	59,7
UiO-66(Ce)S2	21,347	46,9
UiO-66(Ce)/TEA	21,445	36,2
UiO-66(Zr) [68]	20,700	-

Długości krawędzi komórki elementarnej „a” wytworzonych w pracy materiałów o topologii UiO-66 (Tab. 10) są zbliżone do wartości podanych w [149]. Można zauważyć, że substytucja cyrkonu cerem (częściowa lub całkowita) w strukturze UiO-66 powoduje wzrost wielkości parametru „a”. Jak wspomniano wcześniej promień jonowy ceru jest większy od promienia jonowego cyrkonu, co może sprawiać, że wymiana Zr^{4+}

na Ce^{4+} skutkuje utworzeniem komórek o dłuższych krawędziach. Również średni rozmiar krystalitów UiO-66(Zr) jest mniejszy niż w przypadku UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce).

Badania morfologii wybranych próbek UiO-66(Ce) przy użyciu SEM potwierdziły obserwacje poczynione na podstawie analiz XRD. Na Rys. 31 przedstawiono obrazy SEM próbek uzyskanych w syntezie wspomaganej mieszaniami przy M:L = 1 i 2 (UiO-66(Ce)M1 i UiO-66(Ce)M2), oraz w obecności TEA (UiO-66(Ce)/TEA). Wszystkie próbki zawierają drobnokrystaliczny UiO-66(Ce) a rozmiary jego cząstek wynoszą 70-100 nm dla UiO-66(Ce)M1 i UiO-66(Ce)M2 oraz 40-70 nm dla UiO-66(Ce)/TEA. A zatem synteza prowadzona w obecności TEA skutkuje wykrystalizowaniem najmniejszych cząstek. Ponadto potwierdzono obecność mrowczanu ceru w próbce UiO-66(Ce)M2 (Rys. 31b), który krystalizuje w formie graniastosłupów (*rods* – prętów) o przekątnej podstawy rzędu ok. 4 μm .

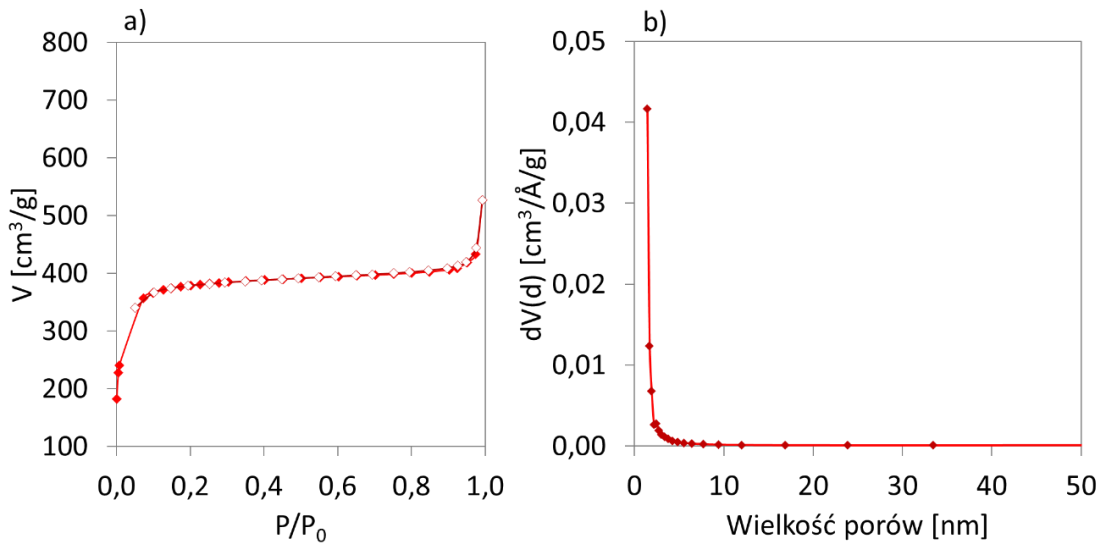


Rysunek 31. Obrazy mikroskopowe SEM próbek UiO-66(Ce)M1 (a), UiO-66(Ce)M2 (b) oraz UiO-66(Ce)/TEA (c).

1.1.2. Właściwości teksturalne materiałów o topologii UiO-66

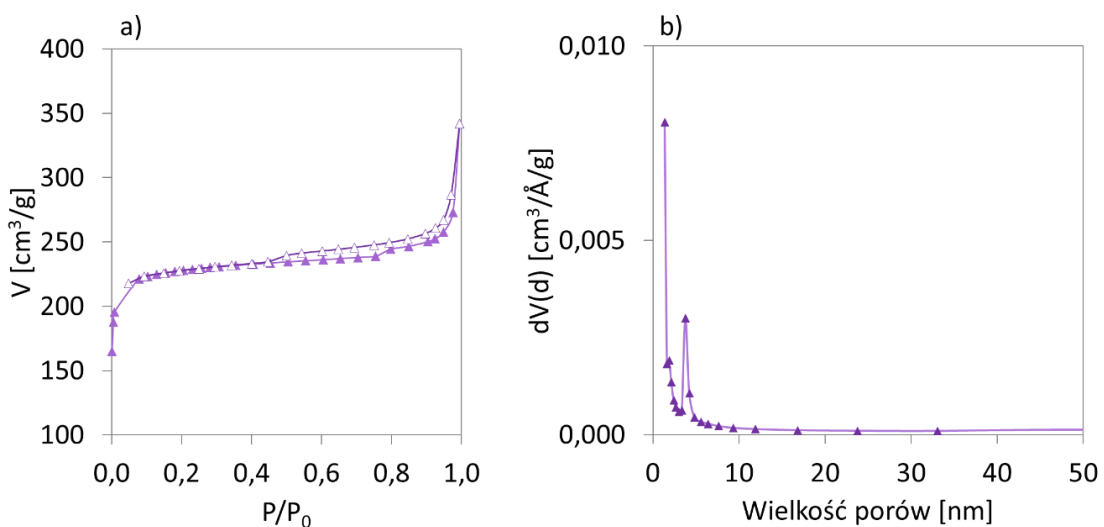
Właściwości teksturalne materiałów o topologii UiO-66 zawierających w klastrach Zr, Ce/Zr oraz Ce określono metodą niskotemperaturowej sorpcji N_2 .

Rysunek 32a przedstawia izotermę adsorpcji-desorpcji N_2 próbki UiO-66(Zr). Jest to izoterma typu II, charakterystyczna dla materiałów mikroporowatych. Analiza rozkładu wielkości porów (Rys. 32b) wskazuje na dominujący udział mikroporów. Powierzchnia S_{BET} UiO-66(Zr) wynosi 1380 m^2/g , zatem jest większa niż odnotowano w innych pracach [68, 69] i zbliżona do wyników uzyskanych przez Kobayashi i in. [60]. Dane dotyczące właściwości teksturalnych UiO-66(Zr) zestawiono w Tab. 11.



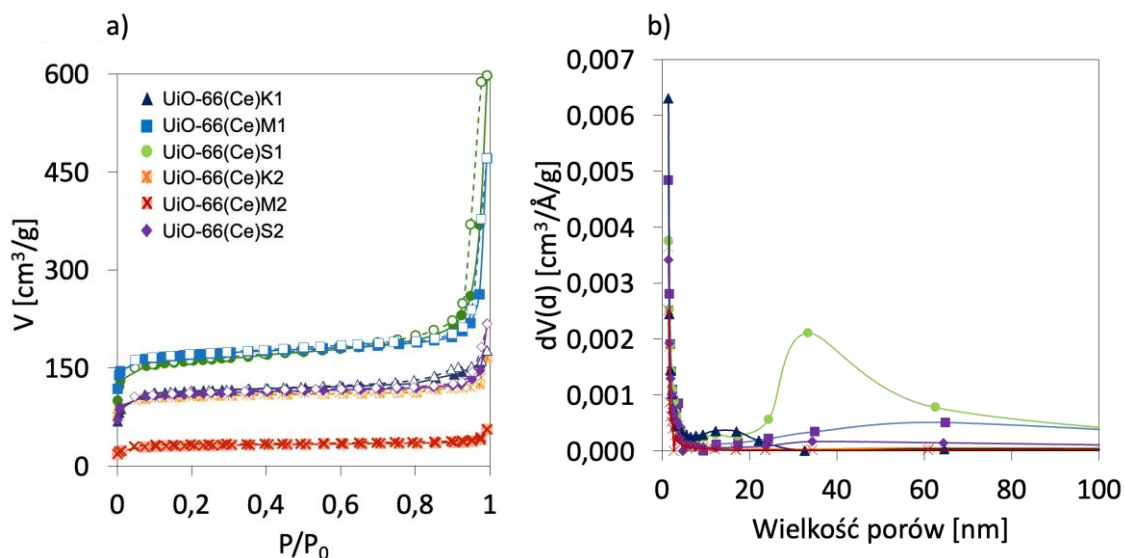
Rysunek 32. Izoterma adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja, pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiału UiO-66(Zr).

Częściowa wymiana kationów cyrkonu na cer w sieci krystalicznej UiO-66(Zr) zmienia jego właściwości teksturalne (Rys. 33). Powierzchnia właściwa materiału UiO-66(Ce/Zr)/48 wynosi $810 \text{ m}^2/\text{g}$, czyli o 41% mniej niż UiO-66(Zr). Izoterma adsorpcji-desorpcji II typu (Rys. 33a) wskazuje na materiał mikroporowaty, jednak obecność pętli histerezy typu H4 [284] z charakterystycznym uskokiem przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,45$ świadczy o występowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej N_2 w cylindrycznych mezoporach próbki. Zatem można stwierdzić, że częściowe zastąpienie cyrkonu cerem prowadzi do powstania mezoporów o średnicy około 3,8 nm (Rys. 33b). Obecność mezoporów w UiO-66(Ce/Zr)/48 może być wynikiem występowania defektów sieci krystalicznej w postaci braku linkera [70].



Rysunek 33. Izoterma adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja, pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiału UiO-66(Ce/Zr)/48.

Wyniki pomiarów niskotemperaturowej sorpcji N_2 na próbkach UiO-66(Ce) otrzymanych metodą solwotermalną konwencjonalną (K), solwotermalną wspomaganą mieszaniem (M) i sonochemiczną (S) przedstawiono na Rys. 34 oraz w Tab. 11.



Rysunek 34. Izoterm adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów UiO-66(Ce).

Metoda syntezy UiO-66(Ce) w istotny sposób determinuje jego teksturę. Materiały otrzymane na drodze syntez M oraz S wykazują lepiej rozwiniętą powierzchnię właściwą niż materiał otrzymany metodą K (Tab. 11). Jak wcześniej wykazano za pomocą XRD i obserwacji mikroskopowych SEM (Podrozdział IV.1.1.1) metoda M oraz metoda S prowadzą do materiałów zbudowanych z mniejszych krystalitów, co przekłada się z kolei na ich bardziej rozwinięte powierzchnie właściwe niż w przypadku materiału otrzymanego metodą K.

Materiały otrzymane przy nadmiarze prekursora ceru tj. przy $M:L = 2$ charakteryzują się mniejszymi powierzchniami właściwymi niż te otrzymane przy $M:L = 1$. Również średnia średnica porów tych materiałów jest mniejsza. Prawdopodobnie, zastosowanie nadmiaru prekursora metalu powoduje przyłączenie się cząsteczek rozpuszczalnika w niewysyczone koordynacyjnie miejsca w klastrze metalicznym. Najmniejszą powierzchnię $S_{BET} = 111 \text{ m}^2/g$ wykazuje próbka UiO-66(Ce)M2, która jak wykazały analizy XRD i SEM jest niehomogeniczna i zawiera mrówczan ceru (Rys. 29 i 31b).

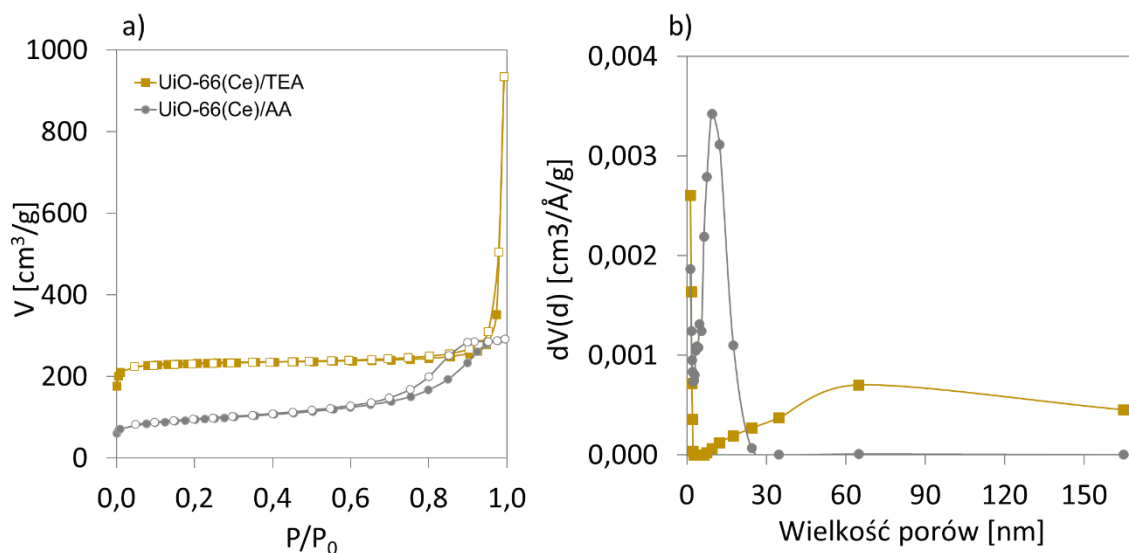
Kształty izoterm adsorpcji-desorpcji N_2 próbek UiO-66(Ce) (Rys. 34) są podobne i ujawniają adsorpcję zarówno pod niskimi ciśnieniami związaną z wypełnieniem

mikroporów, jak i pod wysokimi ciśnieniami względnymi, co odpowiada adsorpcji N₂ w przestrzeniach pomiędzy krystalitami.

Dystrybucja rozkładu wielkości porów w próbkach UiO-66(Ce) (Rys. 34b) wykazuje, że we wszystkich tych materiałach dominują mikropory. W próbce UiO-66(Ce)S1 potwierdzono również obecność mezoporów o szerokości około 33 nm.

Opisane wyżej próbki UiO-66(Ce) mają znacznie mniejsze powierzchnie BET niż analogiczne struktury opisane w literaturze [137, 285]. Przyczyną tych rozbieżności może być to, że w niniejszej pracy prowadzono syntezy w 20-krotnie większej skali (z punktu widzenia mas użytych reagentów) w porównaniu do syntez opisanych w literaturze.

Modyfikacja syntezy UiO-66(Ce) w celu otrzymania materiału o bardziej rozwiniętej powierzchni S_{BET} z zachowaniem założonej skali syntezy obejmowała zastosowanie wspomnianych wcześniej modulatorów. Jak wykazała analiza XRD (Rys. 30), krystalizacja UiO-66(Ce) zachodziła tylko w obecności modulatora zasadowego (TEA) oraz słabego kwasu (AA). Materiał otrzymany w obecności TEA charakteryzował się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą wynoszącą 822 m²/g. Natomiast zastosowanie kwasu octowego jako modulatora spowodowało zmniejszenie powierzchni właściwej UiO-66(Ce) do 339 m²/g. Dyfraktogram próbki UiO-66(Ce)/AA wskazuje na jej znaczną amorficzność w porównaniu do UiO-66(Ce)/TEA. Można stwierdzić, że synteza UiO-66(Ce) prowadzona przy wyższym pH pozwala na otrzymanie materiału o bardziej rozwiniętej powierzchni i uporządkowanej strukturze. Większa powierzchnia właściwa UiO-66(Ce)/TEA może wynikać z otrzymania mniejszych krystalitów w obecności modulatora zasadowego niż kwasowego (Tab. 10). Średnia średnica porów próbki UiO-66(Ce)/TEA wynosi 7 nm zatem jest mniejsza niż dla pozostałych próbek UiO-66(Ce) otrzymanych w ramach tej pracy (Tab. 11). Rozkład wielkości porów UiO-66(Ce)/TEA (Rys. 35b) wskazuje, że obecne są w niej mikropory. W strukturze porów tej próbki występują również mezopory, co może być spowodowane obecnością defektów sieci krystalicznej związanych z lokalnymi ubytkami linkera/klastra. Użycie trietyloaminy do syntezy sprzyja powstawaniu defektów strukturalnych np. w postaci braku linkera, a to wpływa na poprawę tekstury MOF [286].



Rysunek 35. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów UiO-66(Ce)/TEA oraz UiO-66(Ce)/AA).

Porównując wyniki sorpcji N_2 na UiO-66 o różnym składzie chemicznym (Tab. 11) można zauważyć, że całkowite zastąpienie Zr przez Ce prowadzi do materiałów o najmniejszych powierzchniach właściwych. Taka obserwacja jest zgodna z przewidywaniami, ponieważ masa molowa ceru jest około 50% większa od masy molowej cyrkonu [137].

Tabela 11. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek UiO-66.

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	$V_{\text{cal.}}$ [cm^3/g]	d [Å]
UiO-66(Zr)	1380	0,545	23,5
UiO-66(Ce/Zr)	810	0,373	23,1
UiO-66(Ce)M1	606	0,725	47,7
UiO-66(Ce)M2	111	0,086	31,7
UiO-66(Ce)K1	391	0,252	28,3
UiO-66(Ce)K2	360	0,272	27,8
UiO-66(Ce)S1	560	0,918	65,6
UiO-66(Ce)S2	381	0,334	35,1
UiO-66(Ce)/TEA	822	1,440	7,0
UiO-66(Ce)/AA	339	0,450	53,0

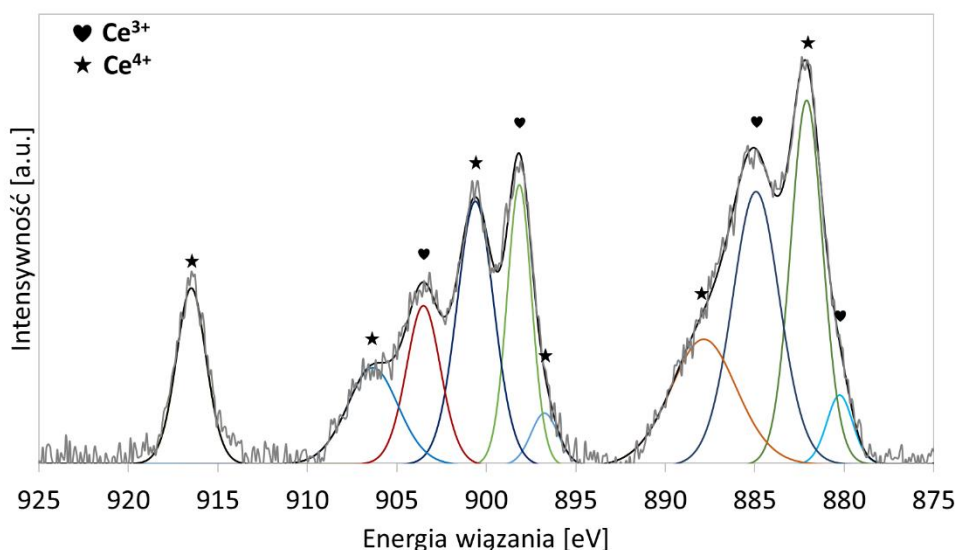
1.1.3. Analiza składu chemicznego materiałów o topologii UiO-66

Metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów określono ilościowy skład powierzchni próbek UiO-66 zawierających w klastrach cyrkon i/lub cer. Określono również udziały ceru na różnych stopniach utlenienia (Ce^{3+} i Ce^{4+}). z tego powodu prezentowane wyniki obejmują wyłącznie widma Ce 3d. Obecność obu form ceru jest istotna z punktu widzenia zastosowania tych materiałów w procesach adsorpcji i konwersji CO_2 , gdyż ze względu na swoje właściwości redox cer może korzystnie wpływać na ich właściwości katalityczne.

Na widmach XPS Ce 3d próbek zawierających cer widocznym jest 10 pików odpowiadających obu stopniom utlenienia ceru. Zwykle o istnieniu Ce^{3+} i Ce^{4+} świadczą dublety, które są ze sobą związane, a ich rozszczepienie wynosi około 18,4 eV. Analizy XPS prowadzono w próżni bez wcześniejszego profilowania głębokościowego wiązką jonów argonu, a więc obecność jonów Ce^{3+} nie jest efektem redukcji Ce^{4+} , którą taki zabieg mógłby spowodować.

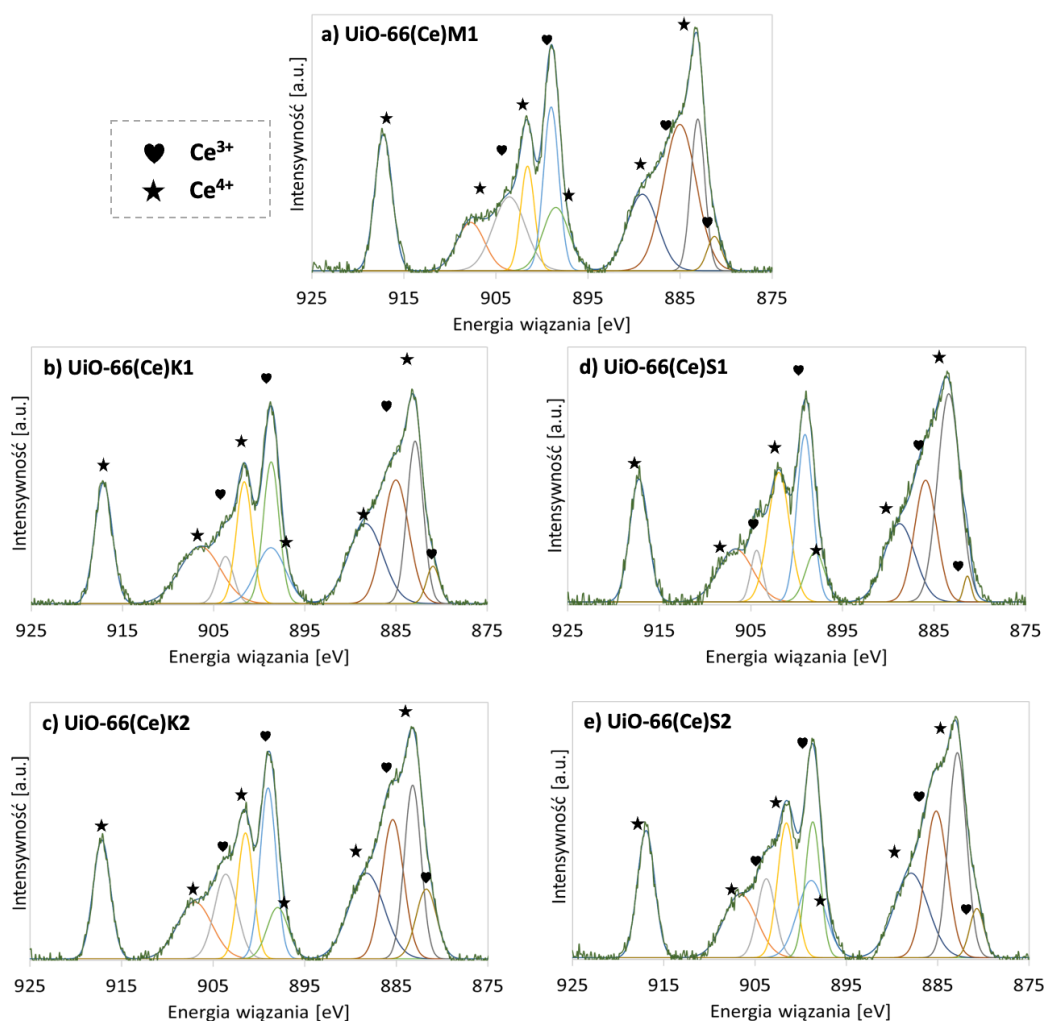
Na Rys. 36 przedstawiono widmo XPS Ce3d próbki UiO-66(Ce/Zr)/48. Widać na nim dwa multiplety składające się z 6 pików odpowiadających parom dubletów, które można przypisać jonom Ce^{4+} . Odpowiadające im energie wiązania (BE) mają wartość 917 i 898,7, 901,3 i 882,4 oraz 906,7 i 888,6 eV. Dodatkowo widoczne są dwa multiplety składające się z 4 pików odpowiadające dwóm parom dubletów przy BE = 903,5 i 885,4 oraz 899,1 i 881 eV, które są charakterystyczne dla jonów Ce^{3+} [287]. Zatem na powierzchni UiO-66(Ce/Zr)/48 cer występuje zarówno na +3 jak i na +4 stopniu utlenienia. Stosunek Ce^{4+}/Ce^{3+} wynosi 1,63, czyli jonów Ce^{4+} jest więcej niż Ce^{3+} .

Na podstawie wyników pomiarów XPS stwierdzono również, że stężenie Ce i Zr na powierzchni UiO-66(Ce/Zr)/48 wynosi odpowiednio 2,78 i 5,25% at. Ponieważ idealna struktura UiO-66(Zr) zawiera 5,56% at. Zr, to teoretyczne stężenie Ce i Zr w UiO-66(Ce/Zr) dla Ce:Zr = 1:1, wynosi po 2,78 % at.. Zatem rzeczywiste sumaryczne stężenie metali w tej próbce określone za pomocą XPS oraz SEM/EDS jest większe od teoretycznego, co może wskazywać na obecność defektów w postaci braku linkera w strukturze tego MOF. Większe stężenie metali na powierzchni może być również efektem zakończenia powierzchni szkieletu klastrami metalicznymi (głównie Zr), a nie cząsteczkami linkera.



Rysunek 36. Widmo XPS Ce 3d próbki UiO-66(Ce/Zr)/48.

Widma XPS Ce 3d próbek UiO-66(Ce) otrzymanych metodami solwotermalnymi zestawiono na Rys. 37. Podobnie jak w przypadku próbki UiO-66(Ce/Zr)/48 składają się one z multipletów/dubletów pików, charakterystycznych dla jonów Ce^{3+} i Ce^{4+} . Stosunek $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ na powierzchni wszystkich próbek jest większy od 1, a stężenie ceru w próbkach UiO-66(Ce) wynosi od 6,07 do 7,19% at. (Tab. 12) i są to wartości większe od wartości teoretycznej, wynoszącej 5,56% at.. Taki rezultat wyjaśnić można obecnością defektów strukturalnych, a konkretnie wakancjami w miejscach występowania cząsteczek linkera organicznego BDC. Pojawienie się tego typu defektów skutkuje zmniejszeniem gęstości szkieletu. W idealnej strukturze UiO-66 klaster metaliczny koordynuje 12 cząsteczek linkera organicznego. W przypadku wystąpienia wakancji linkera, klaster metaliczny nie jest całkowicie skoordynowany przez cząsteczki linkera, co może tłumaczyć większe stężenie kationów Ce^{3+} . Nie można jednak wykluczyć, że część ceru pozostaje na powierzchni jako tlenek bądź azotan. Niezależnie od wartości M:L (1 lub 2) obserwuje się, że im większa zawartość ceru na powierzchni materiału, tym większy udział jonów Ce^{3+} , co wynika z większej ilości defektów w postaci braku linkera. Oszacowano [86], że brak 4,3 cząsteczek linkera w strukturze UiO-66 nie powoduje degradacji sieci krystalicznej. Obecność tego typu defektów w strukturze UiO-66 skutkuje powstaniem nienasyconych klastrów metalicznych, które są centrami kwasowymi Lewisa i są istotne z punktu widzenia właściwości adsorpcyjnych i katalitycznych tego materiału [288, 289].



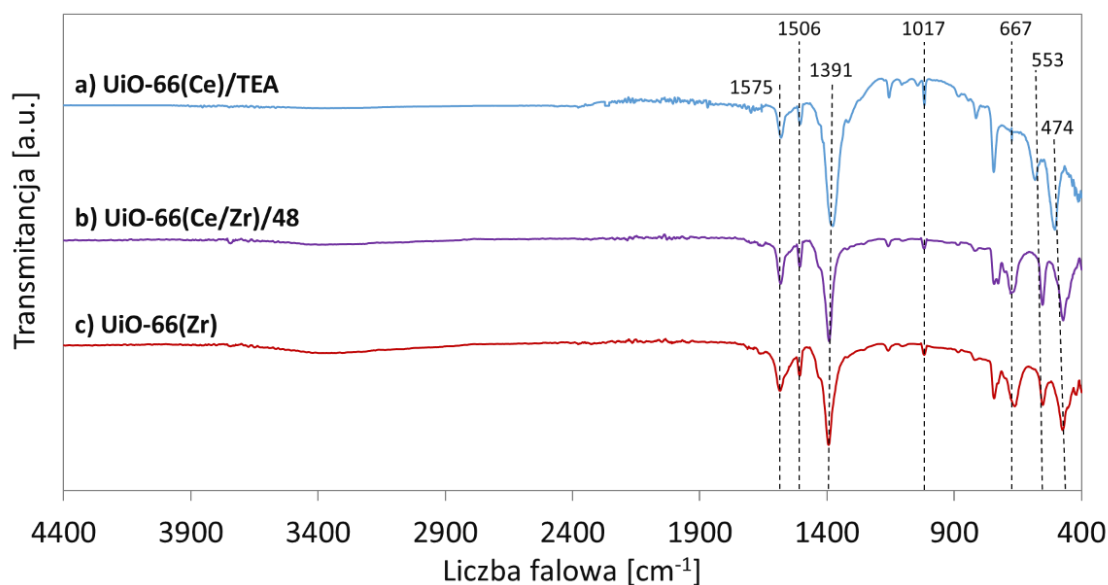
Rysunek 37. Widma XPS Ce 3d próbek UiO-66(Ce).

Tabela 12. Zawartość ceru i azotu na powierzchni UiO-66(Ce) wyznaczona z pomiarów XPS.

Próbka	Ce [% at.]	Ce ³⁺ [% at.]	Ce ⁴⁺ [% at.]	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	N [% at.]
UiO-66(Ce)K1	6,07	2,91	3,16	1,09	1,39
UiO-66(Ce)M1	6,66	3,07	3,59	1,17	2,12
UiO-66(Ce)S1	6,59	2,97	3,62	1,22	4,08
UiO-66(Ce)K2	7,19	3,25	3,94	1,21	1,41
UiO-66(Ce)S2	6,80	2,97	3,83	1,29	6,51

Analiza FT-IR wytworzonych w pracy i różniących się składem chemicznym materiałów o topologii UiO-66 pozwoliła na identyfikację obecnych w nich grup funkcyjnych pochodzących od użytych ligandów organicznych oraz rozpuszczalników. Widma FT-IR próbek UiO-66(Zr), UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce)/TEA (Rys. 38) posiadają pasma w tych samych zakresach wartości liczb falowych. Obecność pasm przy liczbie falowej 667 i 474 cm^{-1} jest wynikiem drgań rozciągających $\mu_3\text{-O}$ i $\mu_3\text{-OH}$

w klastrze $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$. Natomiast pasmo przy 553 cm^{-1} przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym Zr-(OC), co świadczy o powstaniu połączenia pomiędzy kationami cyrkonu oraz grupą karboksylową. Na widmach FT-IR widoczne są też charakterystyczne pasma pochodzące od grup/wiązań występujących w cząsteczce linkera organicznego, tj. kwasu tereftalowego. Pasma przy liczbie falowej 1506 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań wiązania C=C w pierścieniu benzenowym a pasma przy liczbie falowej 1575 i 1391 cm^{-1} wskazują odpowiednio na występowanie drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych $\nu(\text{OCO})$ w zdeprotonowanym linkerze organicznym, a więc skoordynowanej cząsteczce BDC. Obecność pasma przy liczbie falowej 1017 cm^{-1} może również wynikać z koordynacji BDC z węzłami Zr [290] lub Ce. Nie ma pasma przy 1673 cm^{-1} świadczącego o obecności wolnych grup $-\text{COOH}$ w częściowo nieskoordynowanym linkerze. Brak tego pasma sugeruje, że otrzymane w tej pracy struktury UiO-66 są zakończone na powierzchni metalicznymi klastrami Zr lub Ce. Obecność dimetyloformamidu (DMF) w porach otrzymanych materiałów potwierdza obecność pasma przy 1658 cm^{-1} , pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O. Pasma to jest mało widoczne na widmach FT-IR analizowanych materiałów, co potwierdza, że wymiana rozpuszczalnika po syntezie UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce)/TEA przebiegła pomyślnie.



Rysunek 38. Widma FT-IR materiałów UiO-66.

1.1.4. Stabilność termiczna i defekty strukturalne materiałów UiO-66

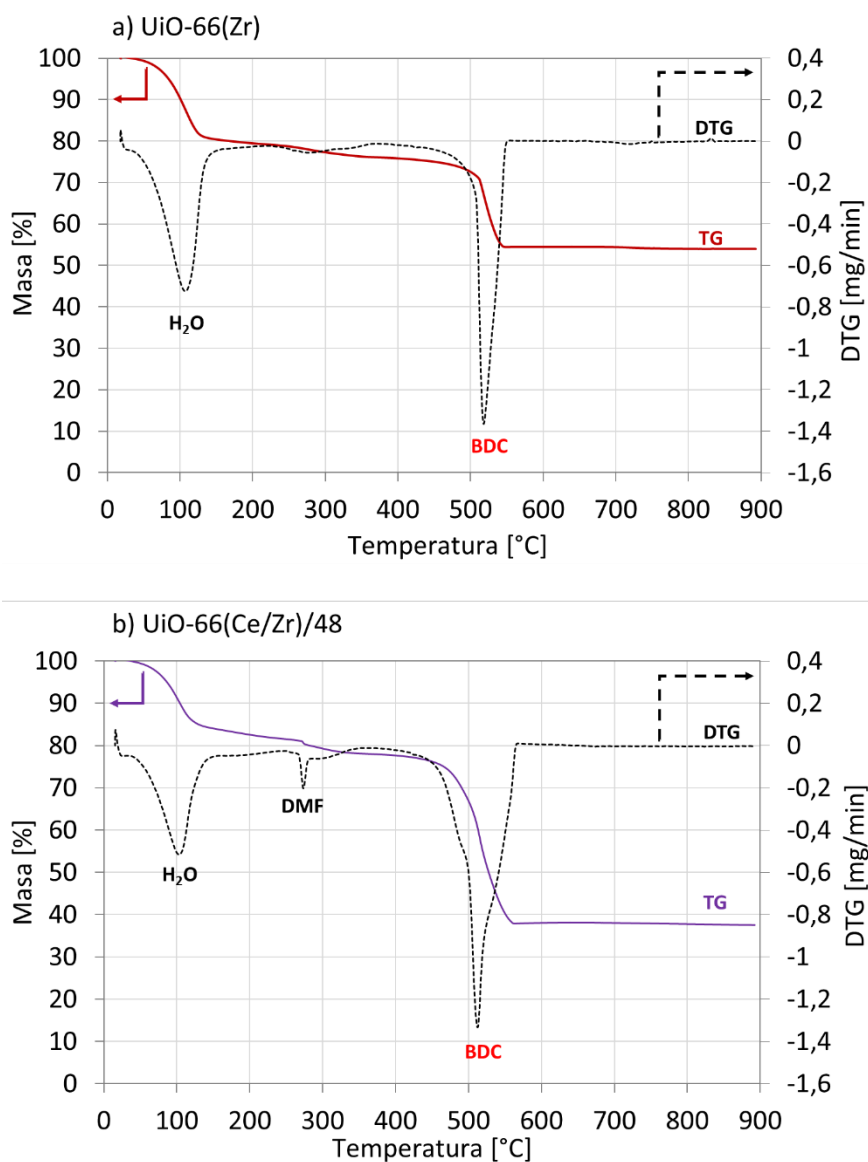
Szkielety metaloorganiczne charakteryzują się stosunkowo niewielką stabilnością struktury w wyższych temperaturach. Odporność termiczną wytworzonych w pracy materiałów określono metodą analizy termogravimetrycznej (TGA). Określono, w jaki sposób wprowadzenie do struktury UiO-66 kationów ceru wpływa na odporność termiczną tego materiału oraz stężenie defektów w postaci wakancji linkera. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 39-41.

Ubytek masy UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr)/48 (Rys. 39a i b) w zakresie niskich temperatur (do ok. 130°C) należy przypisać desorpcji fizycznie zaadsorbowanej wody. Zawartość H₂O w próbkach UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr)/48 wynosi odpowiednio 19,98 i 16,13% mas.. Większa ilość fizycznie związanej wody w UiO-66(Zr) mogła być wynikiem większej powierzchni S_{BET} tego materiału. Powyżej 130°C usuwane są cząsteczki rozpuszczalnika (np. H₂O i/lub DMF – jeśli są obecne), które przyłączyły się do klastra metalicznego w miejscach niezajętych przez cząsteczki BDC.

Ciągły, ale bardziej łagodny ubytek masy obserwowany dla obu próbek powyżej 130°C może wynikać z dehydroksylacji szkieletu, czyli usunięcia grup –OH z klastrów metalicznych Zr i Ce ($2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). Częstym zjawiskiem podczas preparatyki MOF jest obecność w jego porach pozostałości rozpuszczalnika, w którym prowadzono syntezę. Temperatura wrzenia DMF wynosi 156°C. Na krzywych TG analizowanych próbek nie obserwuje się ubytku masy w tej temperaturze, zatem można przypuszczać, że DMF został całkowicie usunięty z ich porów, co również potwierdzają wyniki analizy FT-IR (Rys. 38b i c). Nie można jednak wykluczyć, że podczas syntezy część DMF została skoordynowana z kationem metalu. Rozpuszczalnik może przyłączyć się do niewysyczonego koordynacyjnie klastra metalicznego, czyli w miejscu, gdzie występuje defekt w postaci braku linkera. Ubytek masy próbki UiO-66(Ce/Zr)/48 z maksimum w 272°C może być związany z degradacją cząsteczek DMF, które przyłączyły się do takich właśnie klastrów w miejscach niezajętych przez cząsteczki linkera BDC.

Stabilność termiczną struktur określono na podstawie początkowej temperatury rozkładu linkera organicznego. Analiza TGA (Rys. 39) wykazała, że materiały UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr)/48 są stabilne termicznie odpowiednio do 490 i 450°C, a więc wprowadzenie ceru do struktury zmniejszyło stabilność termiczną materiału. Związki ceru np. CeO₂ znane są z mniejszej stabilności termicznej od związków cyrkonu, np. ZrO₂ [291]. Lammert i wsp. [70] przeprowadzili badania XRD materiałów

UiO-66(Ce/Zr) w warunkach narostu temperatury (VT-PXRD – *Variable Temperature Powder X-ray Diffraction*) i stwierdzili, że wraz ze wzrostem stężenia ceru malała ich stabilność termiczna. I tak, UiO-66(Zr) wykazywał stabilność struktury do temperatury 450°C, podczas gdy po wymianie 40% cyrkonu na cer struktura uległa degradacji już w 220°C. W niniejszej pracy stabilność termiczna materiału UiO-66(Ce/Zr)/48 przy stosunku atomowym Ce/Zr wynoszącym około 3:5 (jak oznaczono za pomocą analizy EDS, Tab. 9) jest niższa o 50°C w porównaniu z UiO-66(Zr). Podobne wyniki uzyskał Loosen i wsp. [292], którzy opisali, że otrzymany przez nich materiał UiO-66(Ce/Zr) (gdzie Ce:Zr = 1:2) wykazywał stabilność struktury do około 400°C w powietrzu.

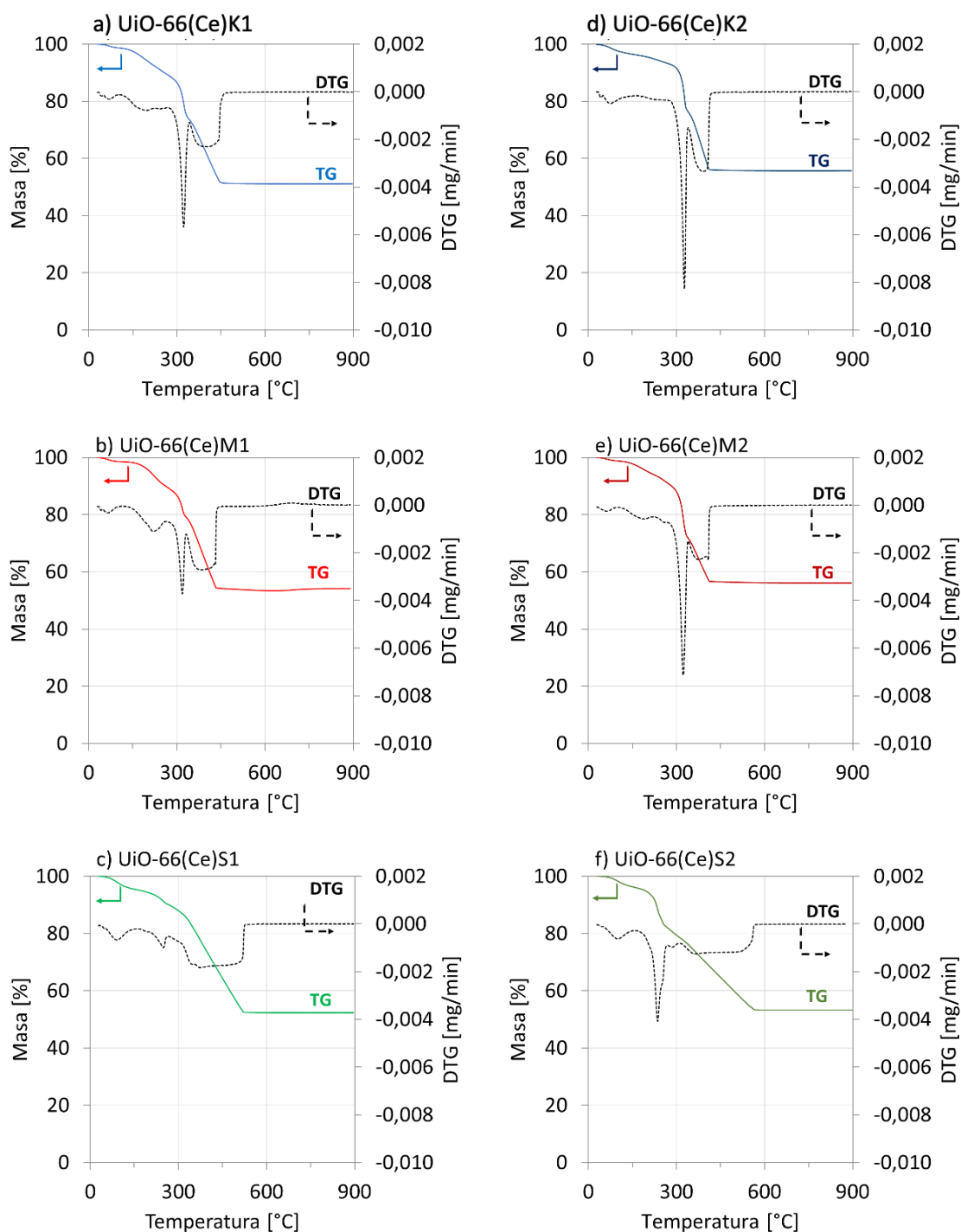


Rysunek 39. Krzywe TG i DTG próbek UiO-66(Zr) (a) i UiO-66(Ce/Zr)/48 (b).

Wyniki analizy TGA próbek UiO-66(Ce) otrzymanych trzema różnymi metodami, przy stosunkach M:L = 1 i 2, przedstawiono na Rys. 40. Badane struktury UiO-66(Ce) są stabilne termicznie do temperatury około 260–280°C (Tab. 13). Na krzywych TG i DTG (Rys. 40) zaobserwowano utratę masy analizowanych próbek w temperaturze ok. 100°C, co jest związane z odparowaniem z nich wilgoci. Dla niemal wszystkich próbek UiO-66(Ce) (z wyjątkiem UiO-66(Ce)M2), w temperaturze około 240°C obserwuje się ubytek masy, który można przypisać degradacji cząsteczek DMF skoordynowanych do klastrów cerowych. Analiza XPS wykazała, że próbki te zawierały od 1,2 do 6,5% at. azotu, co potwierdza, że był w nich obecny DMF (Tab. 12). Można stwierdzić, że koordynacja DMF do kationów ceru jest silniejsza w materiałach otrzymanych w syntezach wspomaganym mieszanym (M) oraz działaniem ultradźwięków (S). Dlatego można przypuszczać, że wprowadzenie cząsteczek reagentów i rozpuszczalnika w ruch podczas syntezy UiO-66(Ce) wspomaga przyłączanie się tych drugich do wolnych miejsc na klastrach cerowych. W syntezach prowadzonych przy nadmiarze prekursora metalu (M:L = 2) niedobór linkera mógł być kompensowany właśnie cząsteczkami DMF, co skutkowało ich koordynacją do klastra metalicznego.

W przypadku próbek otrzymanych metodą solwotermalną K oraz M, termiczny rozkład cząsteczek BDC w próbkach UiO-66(Ce) rozpoczyna się w temperaturze około 260°C i kończy się około 475°C (Rys. 40 a, b, d, e). Natomiast utlenianie linkera BDC w próbkach otrzymanych w syntezie wspomaganym ultradźwiękami (S) obserwuje się do temperatury około 520°C (Rys. 40c i f). Ponadto na krzywych DTG dla próbek otrzymanych metodą K i M obserwuje się dwa piki przypisane degradacji linkera BDC. Pierwszy, ostry pik w temperaturze ok. 320°C można przypisać degradacji cząsteczek linkera znajdującego się na powierzchni UiO-66(Ce), jest on bardziej podatny na utlenienie zatem można przypuszczać, że jest z jednej strony nieskoordynowany. Drugi pik jest szeroki i można go przypisać postępującej degradacji cząsteczek linkera, które są w większym stopniu lub całkowicie skoordynowane do klastrów cerowych, więc wykazują większą stabilność termiczną niż cząsteczki BDC znajdujące się na powierzchni UiO-66(Ce). Krzywe DTG próbek otrzymanych w syntezach wspomaganym ultradźwiękami nie posiadają tak intensywnych pików w ok. 320°C,

w związku z tym materiały te są w większości zakończone na powierzchni klastrami ceru (Rys. 40 c i f).

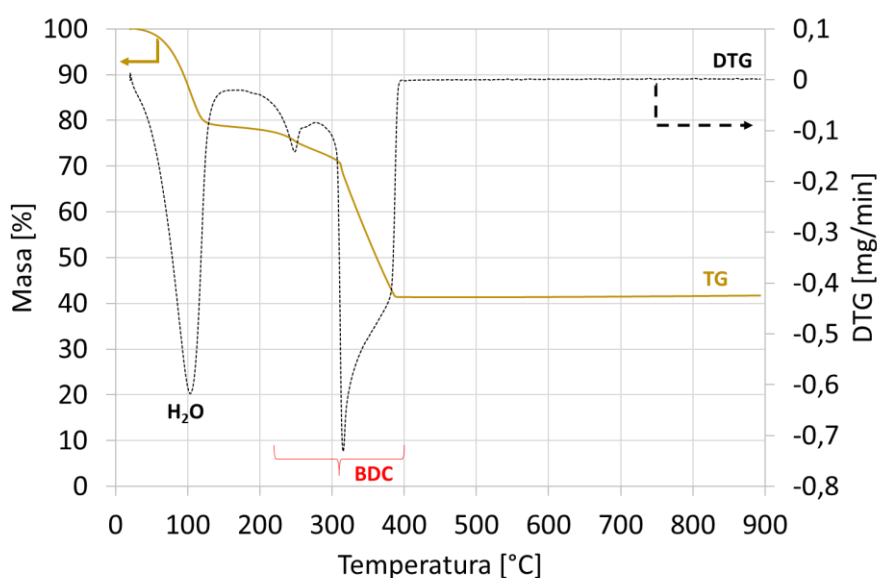


Rysunek 40. Krzywe TG i DTG próbek UiO-66(Ce) syntetyzowanych przy $M:L = 1$ (a-c) i $M:L = 2$ (d-f).

Obliczono, że ilość linkera, która była wyeksponowana na powierzchni materiału w próbkach oznaczonych jako S stanowiła maks. 14,1% mas. linkera zawartego w analizowanej próbce. Natomiast w próbkach UiO-66(Ce)M1 i UiO-66(Ce)M2 ilość

nieskoordynowanego całkowicie linkera wynosiła odpowiednio 27,7 i 56,6% mas.. Z kolei w przypadku materiałów UiO-66(Ce)K1 i UiO-66(Ce)K1 jego udział procentowy wynosił 43,1 i 45,6% mas.. Zatem na podstawie danych uzyskanych z przebiegu krzywych TG i DTG można stwierdzić, że powierzchnie próbek otrzymanych w konwencjonalnej syntezie solwotermalnej (Rys. 40a i d) i tej wspomaganej mieszaniną (Rys. 40b i e) są zakończone zarówno klastrami ceru jak i cząsteczkami BDC. Natomiast w próbkach uzyskanych w syntezie wspomaganej ultradźwiękami (Rys. 40c i f) ilość zakończeń powierzchni częściowo skoordynowanym BDC jest znacznie mniejsza.

Jak wykazały badania TGA, modyfikacja syntezy UiO-66(Ce) poprzez dodatek TEA jako modulatora nie wpłynęła znacząco na stabilność termiczną tego materiału. Ubytki masy próbki UiO-66(Ce)TEA (Rys. 41) występują w tych samych lub zbliżonych zakresach temperatur, jak w przypadku próbki UiO-66(Ce)M1, jednak ta pierwsza próbka ta zawiera dużo więcej wody zaadsorbowanej zarówno fizycznie jak i chemicznie (mówi o tym pik na krzywej DTG z maksimum w 100°C). Większa ilość H₂O w UiO-66(Ce)/TEA może wynikać z faktu, iż ma ona bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz większą objętość porów (Tab. 11). Na krzywej DTG nie zaobserwowano ubytków masy, które mogłyby świadczyć o obecności DMF, co zostało również potwierdzone podczas analizy FT-IR (Rys. 38a). Z krzywych TG i DTG można zauważyć, że rozkład linkera BDC zachodzi w temperaturach od ok. 250 do 390°C.



Rysunek 41. Krzywe TG i DTG próbki UiO-66(Ce)/TEA.

Jak wcześniej wspomniano, w szkieletach metaloorganicznych obecne są różnego rodzaju defekty, które mogą zostać oznaczone za pomocą analizy TGA. W idealnej strukturze UiO-66 do każdego klastra cyrkonowego skoordynowanych jest 12 cząsteczek kwasu tereftalowego, choć w rzeczywistości liczba skoordynowanych cząsteczek linkera zwykle jest mniejsza. Na podstawie wyników TGA, korzystając z metodyki opisanej przez Katz i in. [80], obliczono średnią liczbę cząsteczek linkera skoordynowanych do jednego klastra $[M_6O_4(OH)_4]^{12+}$ (gdzie $M=Zr, Ce/Zr$ lub Ce) (Tab. 13). W przypadku bimetalicznego materiału (UiO-66(Ce/Zr)/48), liczba cząsteczek linkera jest większa, niż dla UiO-66(Zr). W prezentowanej pracy UiO-66(Ce/Zr)/48 wytworzono bez użycia modulatora, natomiast do preparatyki UiO-66(Zr) stosowano HCl, stąd liczba defektów w próbce bimetalicznej może być mniejsza. Loosen i wsp. [292] otrzymali serię UiO-66(Ce/Zr) o różnej zawartości ceru stosując kwas mrówkowy jako modulator. Stwierdzono, że liczba wakancji linkera przypadająca na jeden klaster metaliczny wynosiła około 2 i nie zależała od zawartości ceru w próbce.

W 2016 roku Shearer i in. [293] badali wpływ takich modulatorów jak kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas trifluoroctowy oraz kwas difluoroctowy na tworzenie się defektów w strukturze UiO-66(Zr). Zaobserwowali oni korelację pomiędzy stężeniem defektów a wzrostem kwasowości Brønsteda stosowanych modulatorów. Ponieważ usunięcie jednej cząsteczki linkera ze struktury UiO-66(Zr) zmniejsza koordynację klastra cyrkonowego z 12 do 11, całkowity ładunek struktury wynosi +2. Dla zapewnienia neutralności ładunku wolne miejsca dodatnio naładowanego klastra metalicznego mogą być zajęte np. przez grupy OH^- lub aniony modulatora kwasowego, jeśli jest stosowany [77, 294]. W innych badaniach stwierdzono, że maksymalna średnia ilość wakancji linkera przypadająca na jeden klaster metaliczny w strukturze UiO-66(Zr) wynosi 4,3, natomiast większy deficyt cząsteczek BDC spowoduje zapadnięcie się szkieletu [86].

Jak wykazały zestawione w Tab. 13 wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy, średnia liczba cząsteczek linkera BDC skoordynowana do jednego klastra $Ce_6O_4(OH)_4$ w próbkach UiO-66(Ce) wynosi od 9,8 do 11,1 (w zależności od sposobu syntezy materiału) i jest w większości mniejsza niż dla materiałów UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr). Na podstawie wyników badań próbek UiO-66(Ce) stwierdzono, że mieszanie reagentów w trakcie syntezy sprzyja powstawaniu defektów w sieci krystalicznej. W próbkach wytwarzanych metodami M i S liczba wakancji linkera jest większa niż w tych wytworzonych metodą K. Zgodnie z oczekiwaniami, większe ilości

wakancji linkera występują w materiałach otrzymanych przy nadmiarze prekursora ceru (M:L = 2). Obecność wakancji linkera w strukturze UiO-66(Ce) może skutkować obecnością jonów Ce^{3+} tego typu defekt może być skompensowany przez grupę hydroksylową, cząsteczkę H_2O lub DMF. Sprawdzone czy zastosowanie modulatora podczas syntezy UiO-66(Ce) ma wpływ na tworzenie się defektów struktury. Analiza termogravimetryczna wykazała, że średnia ilość cząsteczek linkera skoordynowanego do jednego klastra cerowego wynosi 10,5, a zatem jest porównywalna do UiO-66(Ce)M1.

Tabela 13. Temperatura rozkładu linkera, procentowa zawartość linkera w próbkach UiO-66 i średnia liczba cząsteczek linkera BDC skoordynowanych do jednego klastra metalu obliczona na podstawie wyników TGA.

Próbka	T rozkładu linkera [°C]	Zawartość linkera [% mas.]	Średnia liczba cząsteczek linkerów przypadająca na klaster Ce
UiO-66(Zr)	490	49,9	11,0
UiO-66(Ce/Zr)/48	450	50,1	11,9
UiO-66(Ce)K1	270	43,0	11,1
UiO-66(Ce)K2	270	39,8	10,3
UiO-66(Ce)M1	260	39,5	10,2
UiO-66(Ce)M2	280	37,9	9,8
UiO-66(Ce)S1	260	41,8	10,8
UiO-66(Ce)S2	260	35,2	9,1
UiO-66(Ce)/TEA	250	40,6	10,5

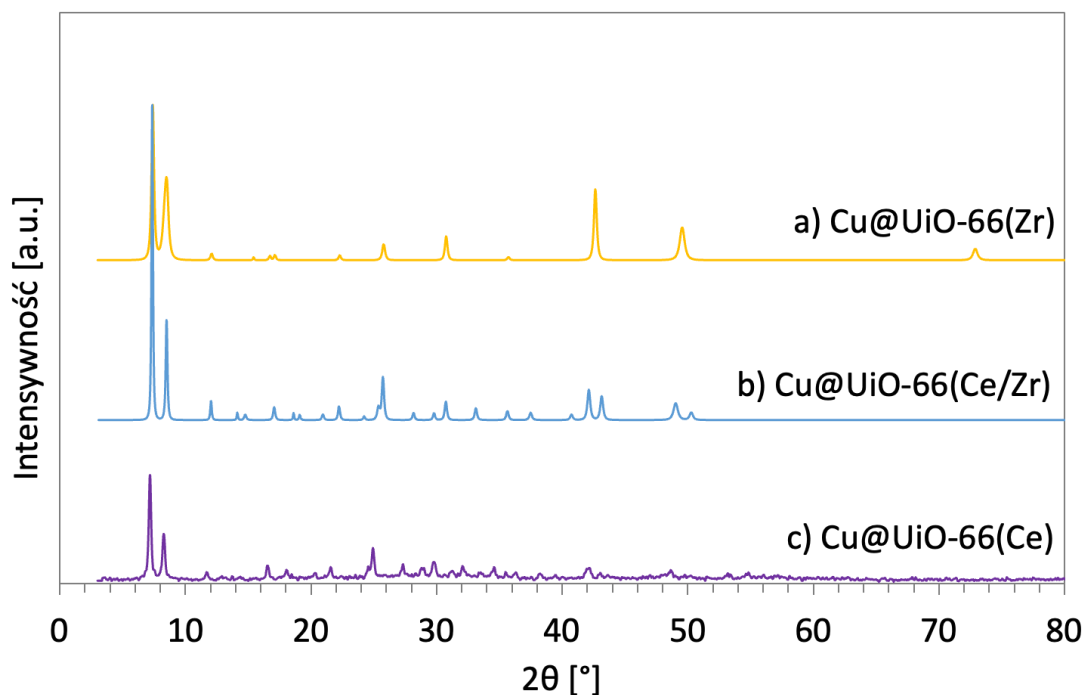
Wiadomym jest, że stężenie defektów sieci krystalicznej szkieletów metaloorganicznych wpływa na ich aktywność katalityczną. Koordynacyjnie niewysycione miejsce w klastrze cyrkonowym czy cerowym stanowi centrum kwasowe Lewisa. Może też pełnić rolę centrum kwasowego Brønsteda gdy w miejsce defektu przyłączona jest dodatkowa grupa hydroksylowa lub cząsteczka H_2O . Istotny jest również skład chemiczny klastrów metalicznych. Na przykład Caratelli i in. [295] wykazali, że aktywność UiO-66(Zr) w reakcji estryfikacji kwasu lewulinowego etanolem była większa dla materiału zawierającego więcej defektów i gdy do zdefektowanych klastrów przyłączone były cząsteczki wody. Vermoortele i wsp. [82] używając TFA jako modulatora spreparowali zdefektowany UiO-66(Zr). Kwas ten następnie usunęli wygrzewając uzyskany materiał w $320^{\circ}C$, co doprowadziło do utworzenia się niewysycionych, wysoko reaktywnych centrów kwasowych Lewisa. Otrzymany

zdefektowany UiO-66(Zr) wykazywał aktywność w reakcji cyklizacji cytronelalu do izopulegolu (wydajność = 75%, w stosunku do 34% dla struktury otrzymanej bez modulatora). Cho i wsp. [296] zaobserwowali, że zwiększenie liczby defektów w strukturze UiO-66(Zr) skutkowało wyższą aktywnością w reakcji hydrolizy metyloparoksonu.

1.2. Wpływ osadzania miedzi na właściwości fizykochemiczne UiO-66

1.2.1. Struktura krystalograficzna i morfologia Cu@UiO-66

Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@UiO-66(Zr), Cu@UiO-66(Ce/Zr) i Cu@UiO-66(Ce), otrzymanych w wyniku suchej impregnacji odpowiednio UiO-66(Zr), UiO-66(Ce/Zr)/48 i UiO-66(Ce)/TEA zestawiono na Rys. 42. Obecność intensywnych charakterystycznych refleksów przy $2\theta = 7,35; 8,52; 12,04; 14,19$ i $14,78^\circ$ potwierdza, że proces impregnacji nie zniszczył struktury UiO-66 w żadnej z próbek. Nie stwierdzono obecności refleksów pochodzących od fazy miedziowej, tj. Cu, Cu₂O czy CuO, co może wynikać zarówno z jej niewielkiej zawartości w próbkach na skutek nieefektywnego naniesienia bądź jej bardzo dobrej dyspersji na powierzchni UiO-66.



Rysunek 42. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@UiO-66(Zr)(a), Cu@UiO-66(Ce/Zr)(b) i Cu@UiO-66(Ce)(c).

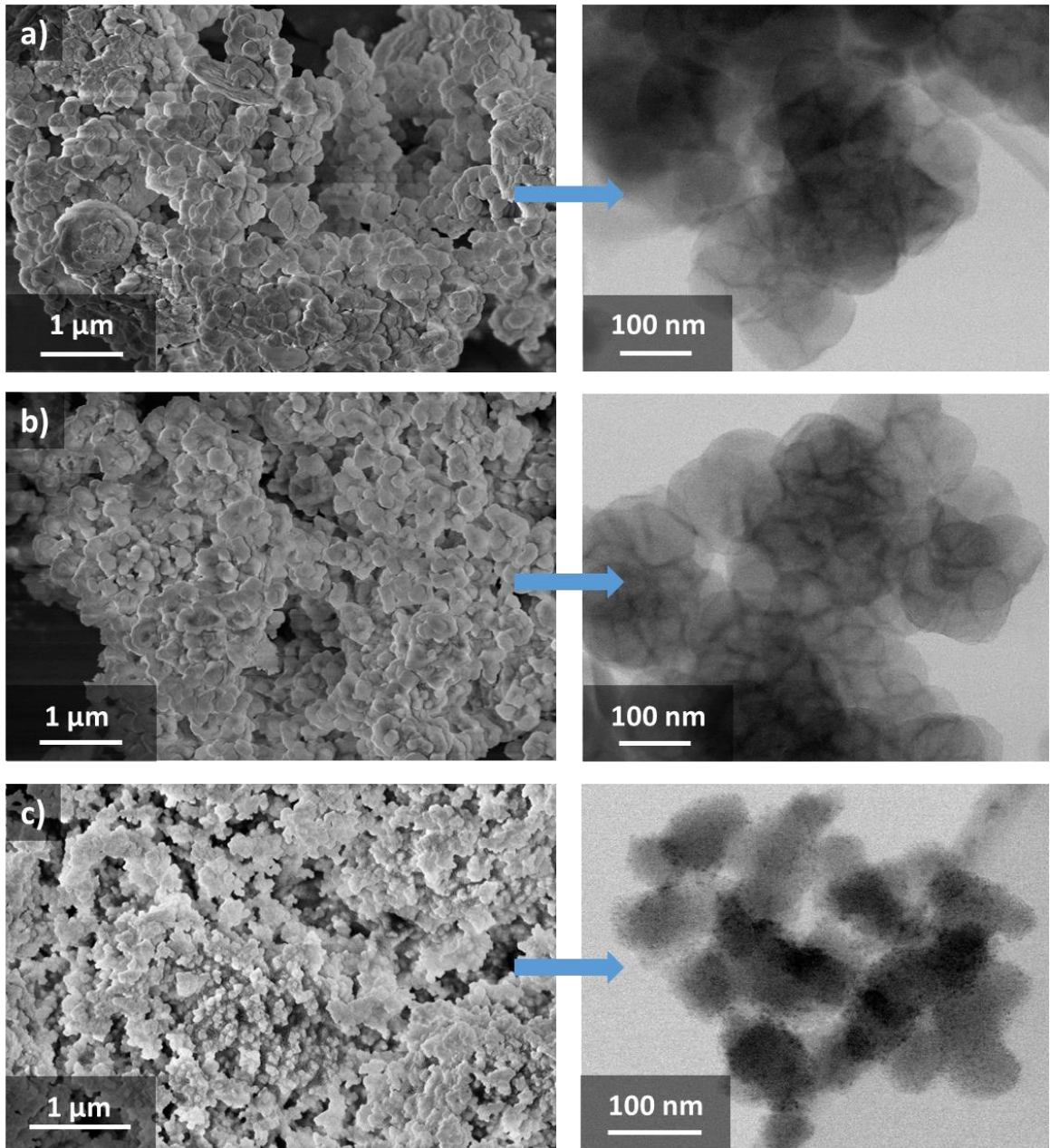
Średnie rozmiary krystalitów UiO-66 w kierunku płaszczyzny (111) po impregnacji solą miedzi obliczone z równania Scherrera zestawiono w Tab. 14. Porównanie z wartościami przedstawionymi w Tab. 10, w której zestawiono wyniki dla materiałów wyjściowych, pozwala stwierdzić, że w wyniku impregnacji średni rozmiar krystalitów UiO-66 w próbkach Cu@UiO-66(Zr), Cu@UiO-66(Ce/Zr) i Cu@UiO-66(Ce) zwiększył się nieznacznie. Nie zaobserwowano istotnych zmian długości krawędzi komórki elementarnej „a” w porównaniu do wartości tych parametrów dla samych nośników.

Tabela 14. Długość krawędzi komórki elementarnej w próbkach Cu@UiO-66 (a) i średnia wielkość krystalitów UiO-66 obliczona dla płaszczyzny (111) przed i po impregnacji (D_{111}).

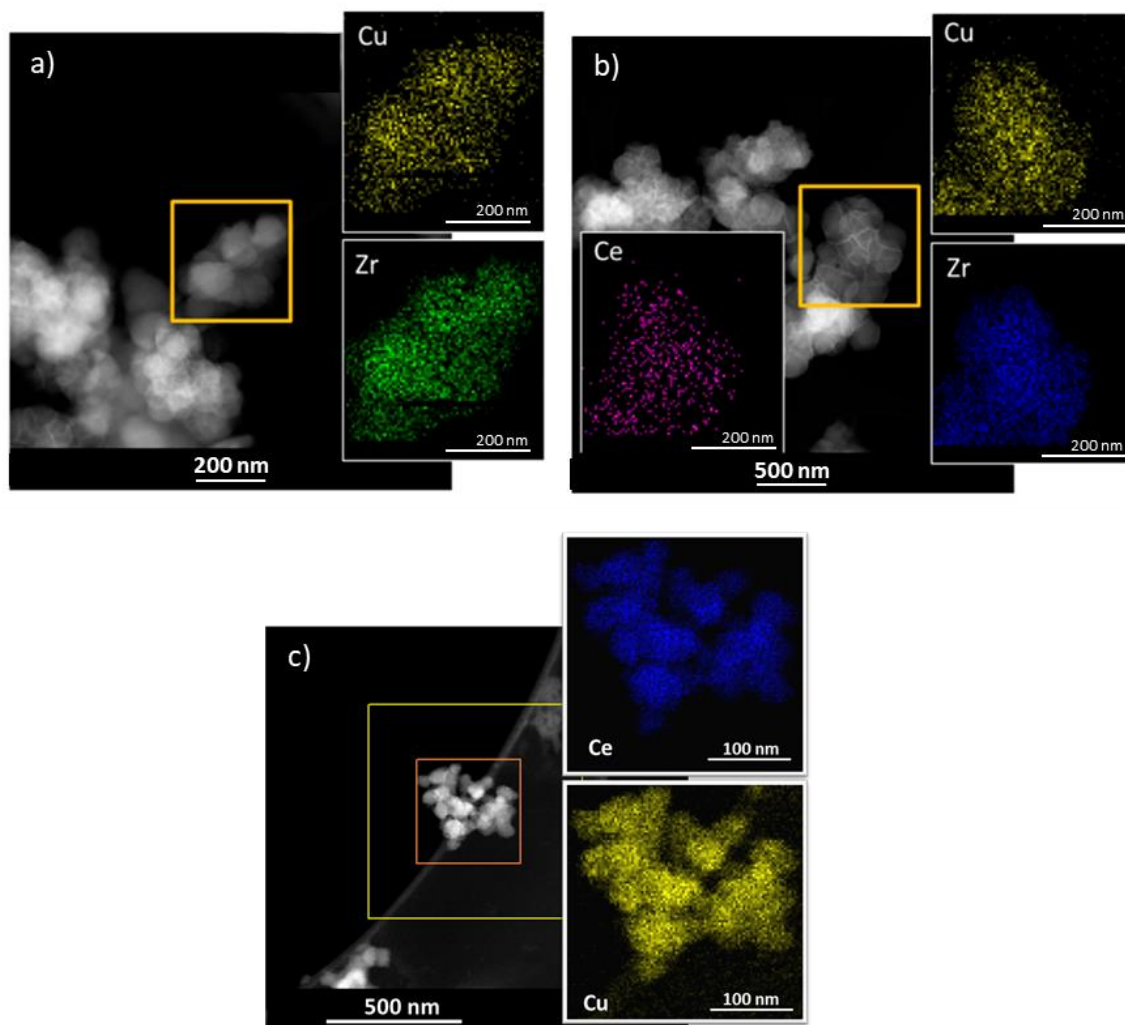
Próbka	a [Å]	D_{111} [nm]	D_{111} nośników[nm]
Cu@UiO-66(Zr)	20,78	35,2	32,0
Cu@UiO-66(Ce/Zr)	20,83	63,3	52,7
Cu@UiO-66(Ce)	21,41	37,8	36,2

Obrazy SEM i HAADF-STEM powierzchni Cu@UiO-66 (Rys. 43) wykazują, że wszystkie otrzymane próbki są jednorodne i składają się z małych cząstek UiO-66. Na obrazie HAADF-STEM próbki Cu@UiO-66(Ce) widoczne są - w postaci czarnych punktów - nanocząstki fazy metalicznej lub tlenkowej (Rys. 43c). W żadnej z badanych tu próbek Cu@UiO-66 nie stwierdzono obecności fazy miedziowej w formie odrębnych krystalitów, natomiast jest ona obecna na powierzchni struktury MOF, co sugeruje, że na granicy faz MOF – Cu istnieje kontakt pomiędzy Cu a Zr lub Cu a Ce. Metodą spektrometrii EDS zawartość Cu na powierzchni Cu@UiO-66(Zr), Cu@UiO-66(Ce/Zr) i Cu@UiO-66(Ce) wynosi odpowiednio 3,47, 12,1 i 10,0% mas..

Jak ustalono za pomocą mapowania pierwiastkowego (Rys. 44), dyspersja tlenków miedzi w skanowanych obszarach we wszystkich próbkach była jednorodna. Jednak jest prawdopodobne, że część fazy tlenkowej była amorficzna, dlatego nie była widoczna na dyfraktogramach.



Rysunek 43. Obrazy mikroskopowe SEM (z lewej) i HAADF-STEM (z prawej) materiałów Cu@UiO-66(Zr) (a), Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b) i Cu@UiO-66(Ce) (c).

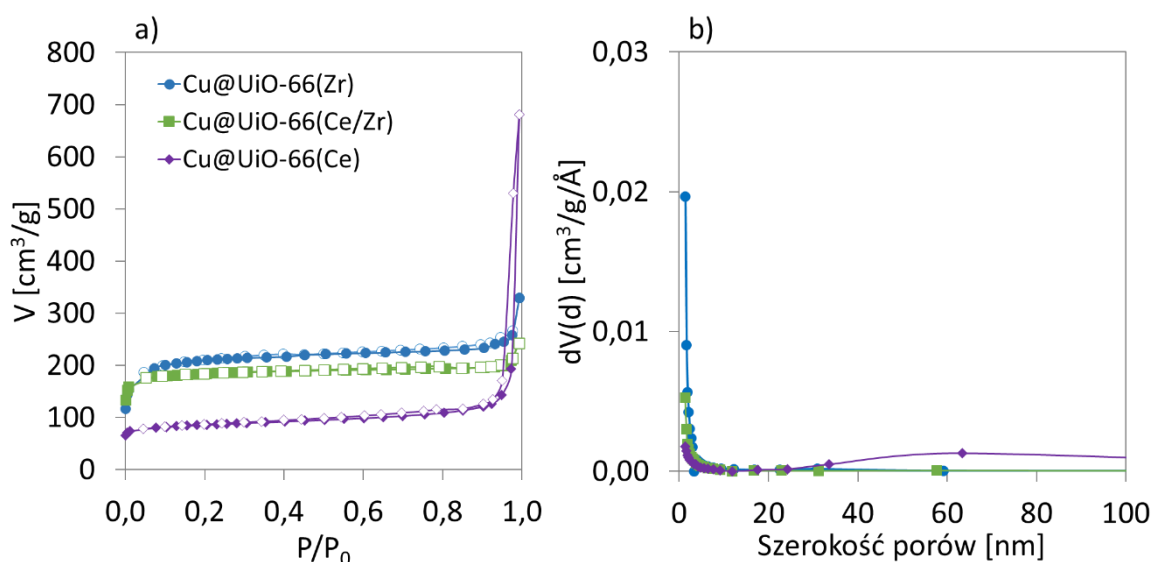


Rysunek 44. Obrazy mikroskopowe HAADF-STEM powierzchni próbek Cu@UiO-66(Zr)(a), Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b) i Cu@UiO-66(Ce) (c) wraz z mapami rozmieszczenia Zr, Ce i Cu.

1.2.2. Właściwości teksturalne materiałów Cu@UiO-66

Izotermy adsorpcji-desorpcji N₂ próbek Cu@UiO-66 przedstawiono na Rys. 45, a parametry ich tekstury zestawiono w Tab. 15. Kształt krzywych izoterm adsorpcji - desorpcji N₂ (Rys. 45a) pozwala na zaklasyfikowanie ich do typu II, charakterystycznego dla materiałów mikroporowatych. Porównując rozkład szerokości porów w UiO-66(Zr) (Rys. 32b) i Cu@UiO-66(Zr) (Rys. 45b) można stwierdzić, że impregnacja tej pierwszej solą miedzi nie zmieniła w istotny sposób dystrybucji wielkości porów – w uzyskanym materiale nadal dominują mikropory. Natomiast w próbce Cu@UiO-66(Ce/Zr) nie ma mezporów o średnicach około 4 nm, które były obecne w UiO-66(Ce/Zr)/48. Natomiast po impregnacji wzrosła objętość mikroporów (Tab. 15). W próbce Cu@UiO-66(Ce) obecne są zarówno mikropory, jak i makropory o średnicach około 65 nm. Powierzchnie

właściwe materiałów Cu@UiO-66 zestawiono w Tab. 15. Jak widać są one znacznie mniejsze niż powierzchnie odpowiednich nośników (Tab. 11). Po impregnacji azotanem miedzi struktur UiO-66 ich powierzchnie S_{BET} zmalały znacząco z 1380 do 757 m²/g, z 810 do 647 m²/g i z 822 do 305 m²/g odpowiednio dla Cu@UiO-66(Zr), Cu@UiO-66(Ce/Zr) i Cu@UiO-66(Ce). Ten spadek rozwinięcia powierzchni materiałów Cu@UiO-66 może być spowodowany częściowym blokowaniem porów szkieletu MOF przez osadzone związki miedzi. Podobne zjawisko zaobserwowano również po impregnacji materiałów UiO-66(Zr), UiO-66(Hf), UiO-66-NH₂(Zr) i UiO-66-COOH(Zr) octanem miedzi (Cu(OAc)₂) [238, 60].



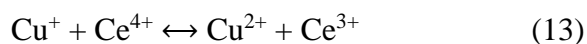
Rysunek 45. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja, pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów Cu@UiO-66.

Tabela 15. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek Cu@UiO-66.

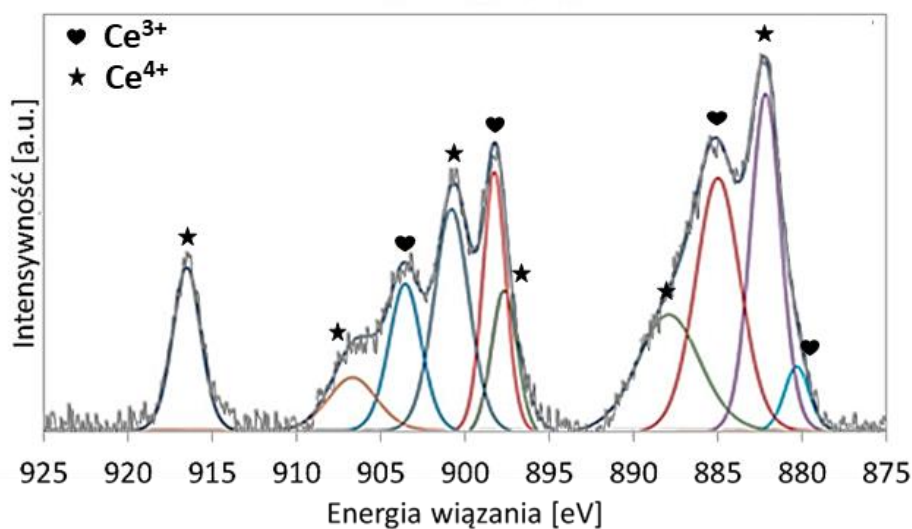
Próbka	S_{BET} [m ² /g]	$V_{cal.}$ [cm ³ /g]	d [nm]
Cu@UiO-66(Zr)	757	0,507	2,7
Cu@UiO-66(Ce/Zr)	647	0,331	2,6
Cu@UiO-66(Ce)	305	1,050	13,7

1.2.3. Analiza składu chemicznego powierzchni materiałów Cu@UiO-66 metodą XPS

Wykonano analizy XPS powierzchni próbek Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr). Na widmie Ce 3d próbki Cu@UiO-66(Ce/Zr) (Rys. 46) widoczne są piki przy tych samych wartościach energii wiązania (BE) jak na widmie nośnika (Rys. 36), co potwierdza obecność kationów Ce³⁺ i Ce⁴⁺. Stosunek Ce³⁺/Ce⁴⁺ w próbce UiO-66(Ce/Zr)/48 wynosił 1,63 (Podrozdział IV.1.1.3) natomiast po naniesieniu fazy miedziowej zmalał on do 1,53, a zatem wzrósł udział jonów Ce³⁺. Mogło być to spowodowane transferem tlenu pomiędzy będącymi w dobrym kontakcie jonami Cu⁺ i Ce⁴⁺ (13):



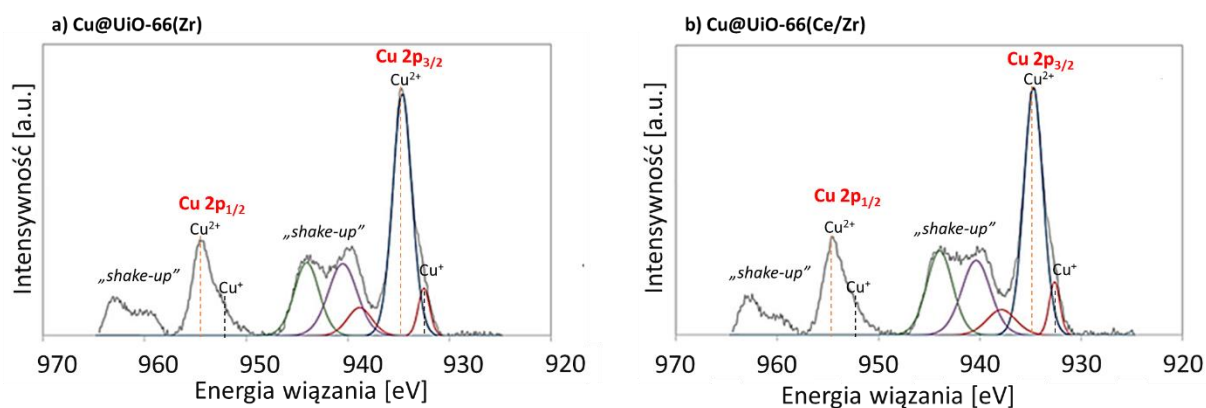
Analizy SEM (Rys. 43 i 44) potwierdziły dobrą dyspersję fazy miedziowej na powierzchni szkieletu i kontakt na granicy faz Cu-MOF. Nie stwierdzono widocznych zmian w położeniu pików na widmie XPS Ce 3d (Rys. 46) w stosunku do ich położenia na widmie Ce 3d nośnika (Rys. 36).



Rysunek 46. Widmo XPS Ce 3d próbki Cu@UiO-66(Ce/Zr).

Widma XPS Cu 2p próbek Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) wykazały obecność miedzi w postaci CuO i Cu₂O. Widma XPS Cu 2p (Rys. 47) przedstawiają sygnały Cu 2p_{3/2} i Cu 2p_{1/2}. Piki przy BE ok. 934 i 954 eV wraz z satelitami typu

„shake-up” świadczą o występowaniu w próbce jonów Cu^{2+} . Jednakże dekonwolucja sygnałów $\text{Cu } 2p_{3/2}$ i $\text{Cu } 2p_{1/2}$ pokazała dodatkowe piki przy BE ok. 932 i 952 eV, co odpowiada obecności kationów Cu^+ w analizowanych próbkach. Charakterystyczne satelity typu „shake-up” widoczne są przy wyższych energiach wiązania i są efektem wzbudzenia elektronu walencyjnego wraz z fotoemisją elektronu z rdzenia [297, 298].

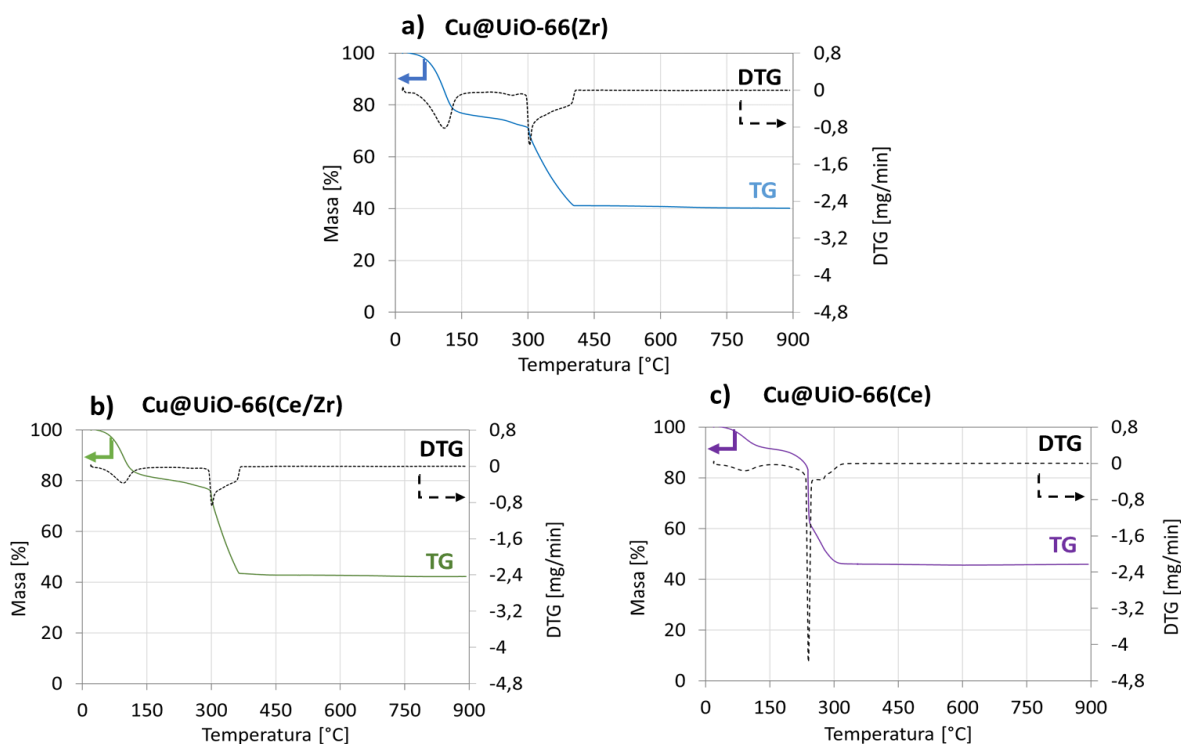


Rysunek 47. Widmo XPS Cu 2p próbek Cu@UiO-66(Zr) (a) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b).

1.2.4. Stabilność termiczna materiałów Cu@UiO-66

Impregnacja nośników UiO-66(Zr) , UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce) azotanem(V) miedzi(II) powoduje znaczne zmniejszenie ich stabilności termicznej. Obecność dobrze zdyspergowanych nanocząstek tlenków miedzi ułatwia termiczną degradację szkieletu, ponieważ zmniejszają one interakcję między grupą karboksylową ($-\text{COO}-$) a kationem metalu w klastrze metalicznym (Zr^{4+} lub $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$) [299]. Naniesiona faza tlenkowa oddziałuje w klastrami metalicznymi, co potwierdziły wyniki analizy XPS (Rys. 46 i 47). Materiały Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) (Rys. 48a i b) rozkładają się w temperaturze ok. 300°C podczas gdy UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr) ulegały rozkładowi w temperaturach pomiędzy 450 a 500°C (Tab. 13). Pan i wsp. [300] również obserwowali zmniejszenie stabilności termicznej szkieletu UiO-66(Zr) z 450°C do 300°C po naniesieniu na niego CuO (obładowanie Cu wynosiło 3% mas.). Natomiast degradacja linkera w Cu@UiO-66(Ce) zaczyna się w temperaturze o ok. 60°C niższej niż w nośniku UiO-66(Ce) (Rys. 48c). Całkowity rozkład termiczny Cu@UiO-66(Ce) nastąpił w temperaturze 320°C , jednak stopniową degradację szkieletu można było

obserwować już od ok. 190°C - widoczny ostry pik na krzywej DTG z maksimum w 240°C (Rys. 48c).



Rysunek 48. Krzywe TG i DTG próbek Cu@UiO-66(Zr) (a), Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b) i Cu@UiO-66(Ce) (c).

Ubytek masy wszystkich próbek typu Cu@UiO-66 (Rys. 48) występuje w tych samych temperaturach. Ubytek obserwowany do około 150°C jest wynikiem odparowania rozpuszczalnika (etanolu) lub wilgoci zaadsorbowanej z powietrza. Im większa powierzchnia S_{BET} (Tab. 15) próbki tym większy ubytek masy jest obserwowany w tym zakresie temperatur. Dalszy ubytek masy od ok. 190°C dla Cu@UiO-66(Ce) lub od 295°C dla Cu@UiO-66(Ce/Zr) i Cu@UiO-66(Zr), jest wynikiem utleniania cząsteczek BDC i degradacji szkieletu MOF. Na krzywej DTG próbki Cu@UiO-66(Ce/Zr) brak jest ubytku masy przypisanego odparowaniu DMF, który był widoczny na krzywej DTG nośnika (Rys. 39b). Prawdopodobnie impregnacja, a następnie ogrzewanie próbki w temperaturze 170°C spowodowały usunięcie resztkowego DMF z porów materiału.

1.3. UiO-66 i Cu@UiO-66 - podsumowanie

Metodą solwotermalną otrzymano materiał UiO-66(Zr). Opracowano metodę częściowej oraz całkowitej wymiany kationów cyrkonu w UiO-66(Zr) na kationy ceru. Wszystkie wytworzone materiały były krystaliczne i posiadały dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą. Skala prowadzonych syntez UiO-66(Ce) była 20-krotnie większa niż dotąd odnotowana w literaturze. Ponadto po raz pierwszy w syntezie UiO-66(Ce) zastosowano TEA jako modulator.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzenie ceru do struktury UiO-66 powoduje:

- zwiększenie parametrów komórki elementarnej oraz wzrost wielkości krystalitów,
- zmniejszenie powierzchni S_{BET} , które może być efektem większego promienia jonowego Ce^{4+} niż Zr^{4+} ,
- obniżenie stabilności termicznej - im większy udział ceru w próbce tym mniejsza wytrzymałość temperaturowa materiału,
- zmianę charakteru chemicznego - cer w materiałach UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce) jest obecny na +4 i +3 stopniu utlenienia i stanowi centra kwasowe Brønsteda oraz Lewisa,
- stężenie ceru w UiO-66(Ce/Zr) było mniejsze niż zakładano (mniej niż 50% Zr zastąpiono Ce), jego dyspersja w próbce była homogeniczna. Wszystkie próbki zawierały defekty strukturalne w postaci braku linkera BDC, czego efektem jest obecność ceru na +3 stopniu utlenienia.

Wybrane materiały o topologii UiO-66 impregnowano azotanem(V) miedzi(II) w celu otrzymania materiałów typu Cu@UiO-66. Stwierdzono, że:

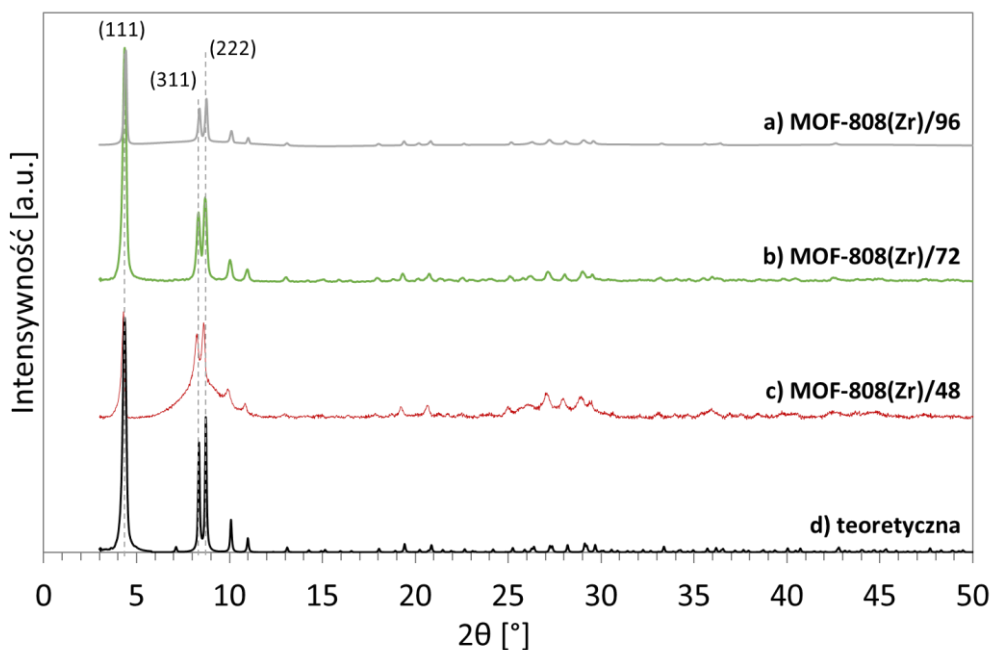
- impregnacja nie wpłynęła na krystaliczność materiałów, jednak wpłynęła na właściwości teksturalne (zaobserwowano spadek wartości S_{BET} oraz całkowitej objętości porów),
- dyspersja Cu była dobra, co potwierdziły analizy EDS wraz z mapowaniem pierwiastkowym,
- w próbkach Cu@UiO-66 miedź jest obecna w postaci kationów Cu^+ i Cu^{2+} ,

- naniesienie fazy miedziowej spowodowało zmniejszenie stabilności termicznej UiO-66(Zr), UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce) w wyniku oddziaływania Cu-Zr i Cu-Ce na granicy faz.

1.4. Wpływ dodatku ceru do struktury MOF-808 na jej właściwości fizykochemiczne

1.4.1. Struktura krystalograficzna i morfologia materiałów MOF-808

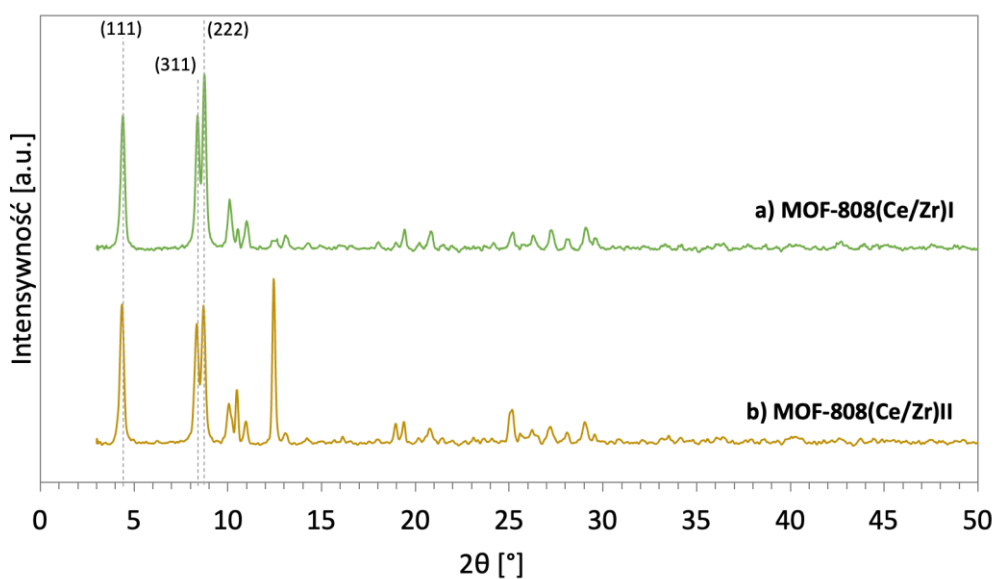
Na dyfraktogramach rentgenowskich próbek MOF-808(Zr) otrzymanych w wyniku syntez trwających od 48 do 96 h (Rys. 49a-c), widać intensywne refleksy przy $2\theta = 4,3$; $8,3$ i $8,7^\circ$ odpowiadające płaszczyznom (111), (311) i (222) i są zgodne z refleksami na teoretycznym dyfraktogramie (Rys. 49d). Oznacza to, że wszystkie MOF-808(Zr)/X uzyskane w ramach niniejszej pracy posiadają strukturę krystaliczną o założonej topologii [62]. Refleksy na dyfraktogramach (Rys. 49) różnią się intensywnością, co wskazuje na różnice krystaliczności tych próbek.



Rysunek 49. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808(Zr)/X ($X = 48, 72$ lub 96 i oznacza czas syntezy) otrzymanych w pracy (a-c) oraz struktury teoretycznej (d). Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od struktury MOF-808.

Analiza XRD próbek MOF-808(Ce/Zr) (Rys. 50), wytworzonych z użyciem dwóch różnych prekursorów ceru, tj. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (oznaczony jako I) i $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(oznaczony jako II) w czasie 72 h, potwierdziła, że posiadają one topologię MOF-808. Ze względu na częściowe zastąpienie cyrkonu cerem oczekiwano, że główne refleksy dyfrakcyjne występujące przy $2\theta = 4,3; 8,3$ i $8,7^\circ$ będą przesunięte w kierunku niższych wartości kąta, jak to miało miejsce w przypadku materiałów UiO-66(Ce) (Rys. 29). Jednak pozycje refleksów pochodzące od płaszczyzn (111), (311) i (222) w obu MOF-808(Ce/Zr) znajdują się przy tych samych wartościach 2θ co dla MOF-808(Zr). Wyjaśnieniem może być mała ilość utworzonych wiązań Ce-BTC, a zatem znacznie mniejszy niż oczekiwano udział klastrów cerowych w MOF-808(Ce/Zr). Sugestia ta znajduje potwierdzenie w wynikach analizy XRD próbki MOF-808(Ce/Zr)II (Rys.50b), na jej dyfraktogramie widoczny jest intensywny pik przy 2θ około $12,55^\circ$ - pik ten jest przypisany linkerowi BTC, który nie skoordynował do klastrów Ce. Nie stwierdzono wpływu rodzaju soli Ce użytej do syntezy na krystaliczność otrzymanego materiału (określono na podstawie DOC – *Degree of crystallinity*; zgodnie z programem Match!).



Rysunek 50. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II. Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od struktury MOF-808.

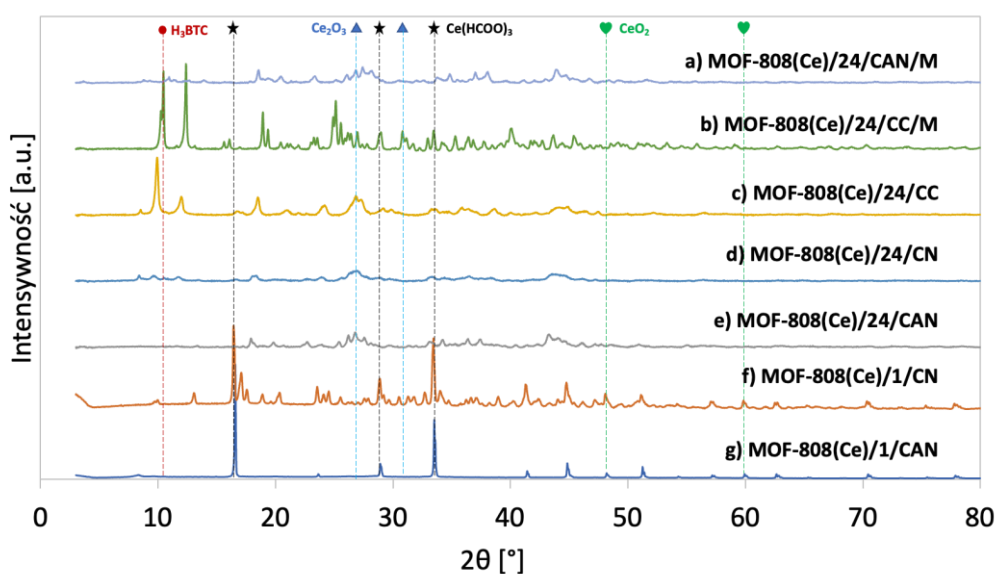
Długość krawędzi komórki elementarnej „a” oraz średnia wielkości krystalitów próbek MOF-808 obliczone na podstawie dyfraktogramów zestawiono w Tab. 16 - wartości „a” są zbliżone dla wszystkich materiałów; widać nieznaczny wzrost tego parametru po wprowadzenia ceru do struktury MOF-808(Zr)/72, co jest związane z wbudowaniem do struktury MOF jonów ceru o większym promieniu jonowym w porównaniu do jonów cyrkonowych. Podobną zależność obserwowano w strukturach UiO-66 (Podrozdział IV. 1.1.1). Średnia wielkość krystalitów MOF-808(Zr) w kierunku

(111) wzrasta wraz z czasem syntezy i wynosi od 32 do 69,2 nm. Efekt ten może być spowodowany agregacją cząstek, zwłaszcza, że synteza była prowadzona w warunkach statycznych [301]. Średnie rozmiary krystalitów MOF808(Ce/Zr) wynoszą 36,1 i 41,5 nm odpowiednio dla MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II.

Tabela 16. Długość krawędzi komórki elementarnej (a) i średnia wielkość krystalitów (D_{111}) próbek MOF-808 o różnym składzie chemicznym i różnym czasie syntezy.

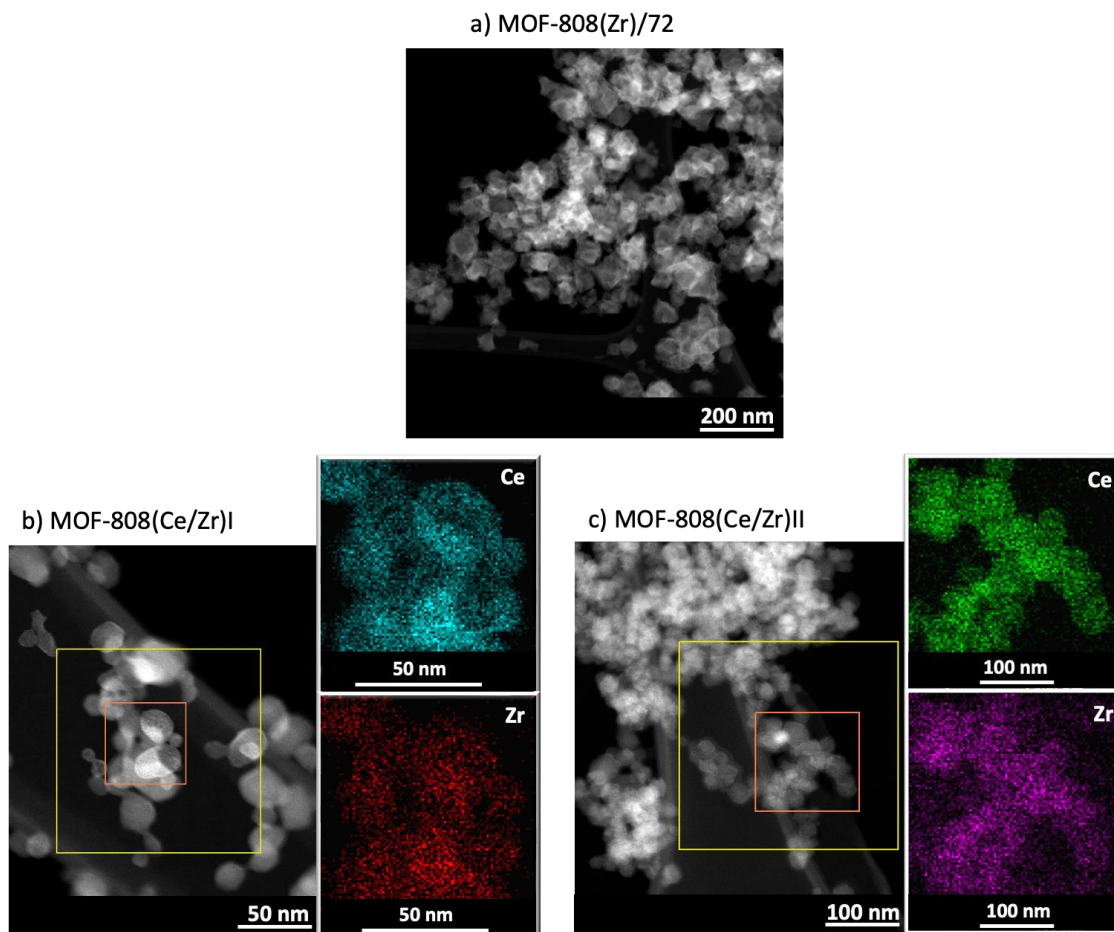
Próbka	a [Å]	D_{111} [nm]
MOF-808(Zr)/48	35,48	32,0
MOF-808(Zr)/72	35,18	37,8
MOF-808(Zr)/96	34,55	69,2
MOF-808(Ce/Zr)I	35,35	36,1
MOF-808(Ce/Zr)II	35,41	41,5
MOF-808(Zr) [69]	35,20	-

W pracy wykonano wiele prób syntezy monometalicznego materiału MOF-808(Ce). Jak opisano w rozdziale III. 2.3, w tym celu syntezy prowadzono przez 1 lub 24 h oraz wprowadzano kwas octowy jako modulator (M). Stosowane też różne prekursoru ceru. Niestety nie udało się otrzymać pożądanej struktury. Dyfraktogramy otrzymanych materiałów przedstawiono na Rys. 51. Brak jest na nich typowych dla MOF-808 refleksów w okolicach $2\theta = 4,3$; $8,3$ i $8,7$. Ponadto na dyfraktogramach niektórych z próbek widoczne są refleksy pochodzące od CeO_2 , Ce_2O_3 lub $(\text{HCOO})_3\text{Ce}$, pozostałe fazy nie zostały zidentyfikowane.



Rysunek 51. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808(Ce) otrzymanych w tej pracy.

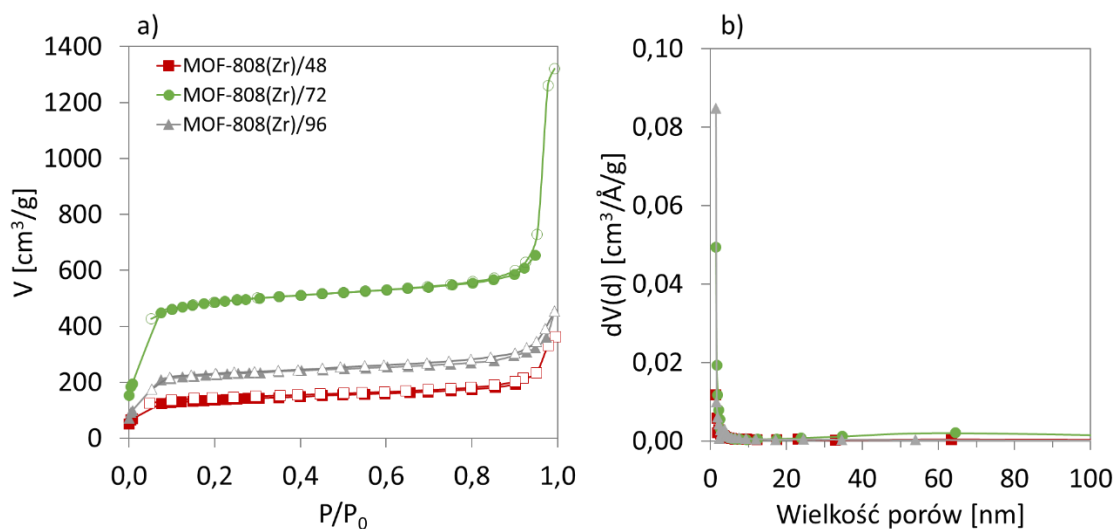
Morfologię otrzymanych MOF-808(Zr) oraz MOF-808(Ce/Zr) badano przy użyciu STEM. Stwierdzono, że otrzymane oktaedryczne krystality mają średnice około 40-50 nm (Rys. 52), co jest zgodne z wynikami pomiarów XRD. Na podstawie analizy EDS stwierdzono, że stosunek molowy Ce/Zr w próbkach MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II, do których syntezy użyto równomolowych ilości prekursorów ceru i cyrkonu, jest inny niż teoretyczny i dla obu wynosi zaledwie 1:13 (Rys. 52b i c). Potwierdza to wnioski z pomiarów XRD, ponieważ na dyfraktogramach próbek MOF-808(Ce/Zr) nie obserwowano przesunięcia refleksów w kierunku niższych wartości 2θ w stosunku do próbki MOF-808(Zr). Mapowanie pierwiastkowe próbek MOF-808(Ce/Zr) wskazuje na równomierne rozmieszczenie obu metali w skanowanych obszarach.



Rysunek 52. Obrazy mikroskopowe STEM próbek MOF-808(Zr)/72 (a), MOF-808(Ce/Zr)I (b) oraz MOF-808(Ce/Zr)II (c) z mapami rozmieszczenia pierwiastków Ce i Zr w powierzchniowych mikrowarstwach próbek bimetalicznych.

1.4.2. Właściwości teksturalne materiałów o topologii MOF-808

Właściwości teksturalne MOF-808 określono metodą niskotemperaturowej sorpcji N_2 . Wyniki przedstawiono na Rys. 53 i 54 oraz w Tab. 17 i 18. Próbkę MOF-808(Zr) są mikro/mezoporowate na co wskazują otrzymane izotermy typu II (Rys. 53). Próbka MOF-808(Zr)/72 wykazywała największą powierzchnię właściwą S_{BET} 1760 m^2/g , co jest wartością mniejszą od spotykanej w literaturze. Furukawa i in. [69] podali, że otrzymany przez nich MOF-808(Zr) miał powierzchnię BET równą 2060 m^2/g . Autorzy do syntezy stosowali odwodnione rozpuszczalniki, a aktywację prowadzili w suszarce w nadkrytycznym CO_2 , a następnie w 150°C przez 24 h [69]. Uzyskany w tej pracy MOF-808(Zr)/48 wykazuje najmniejszą wartość S_{BET} wynoszącą 493 m^2/g . Na dyfraktogramie tej próbki występują refleksy o najmniejszej intensywności (Rys. 49c), można więc przypuszczać, że czas 48 h był niewystarczającym dla otrzymania kryształów o dobrze rozwiniętej powierzchni. Średni rozmiar porów materiałów MOF-808(Zr) wynosi od 3,4 do 4,6 nm.

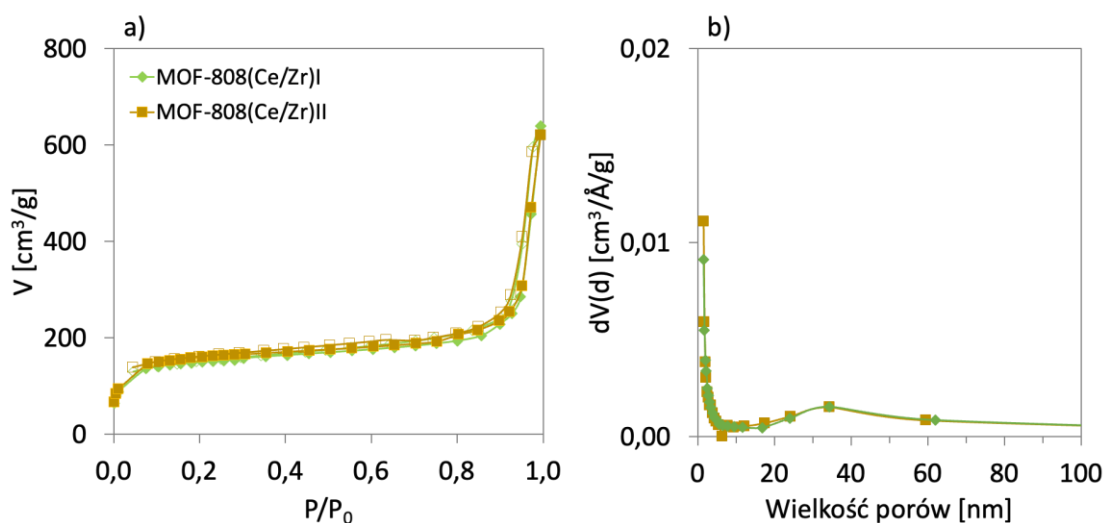


Rysunek 53. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów MOF-808(Zr).

Tabela 17. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów MOF-808(Zr)/X.

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	$V_{cal.}$ [cm^3/g]	d [nm]
MOF-808(Zr)/48	493	0,558	4,5
MOF-808(Zr)/72	1760	2,030	4,6
MOF-808(Zr)/96	824	0,699	3,4

Izotermy adsorpcji-desorpcji N₂ na MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II (Rys. 54) nie różnią się znacząco kształtem od izoterm uzyskanych na MOF-808(Zr)/X (Rys. 53). Zastąpienie połowy kationów cyrkonu cerem w MOF-808(Zr)/72 spowodowało zmniejszenie powierzchni S_{BET} o około 70%. Im większy stopień zastąpienia cyrkonu cerem tym mniejsza powierzchnia właściwa odpowiedniego materiału. Podobną tendencję obserwowano w przypadku próbek UiO-66 (Podrozdział IV.1.1.2.). Tekstura próbki, do syntezy której użyto chlorku ceru(III) (MOF-808(Ce/Zr)II) jest zbliżona do parametrów teksturalnych materiału otrzymanego z azotanu(V) ceru(III). Powierzchnie właściwe obu tych materiałów przekraczają 500 m²/g, a całkowita objętość mikroporów wynosi około 0,9 cm³/g (Tab. 18). Należy zaznaczyć, że w próbce MOF-808(Ce/Zr)II obecne są zanieczyszczenia w postaci nieprzereagowanego linkera organicznego, co mogło negatywnie wpłynąć na jej powierzchnię właściwą oraz objętość porów. Na izotermach próbek MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II widoczne są niewielkie pętle histerezy typu H2/5 co świadczy o obecności porów butelkowych, które zgodnie z Rys. 54b mają rozmiar około 34 nm.



Rysunek 54. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II.

Tabela 18. Powierzchnia właściwa S_{BET}, objętość porów i średnia średnica porów próbek MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II.

Próbka	S _{BET} [m ² /g]	V _{cal.} [cm ³ /g]	d [nm]
MOF-808(Ce/Zr)I	525	0,984	7,5
MOF-808(Ce/Zr)II	552	0,954	6,9

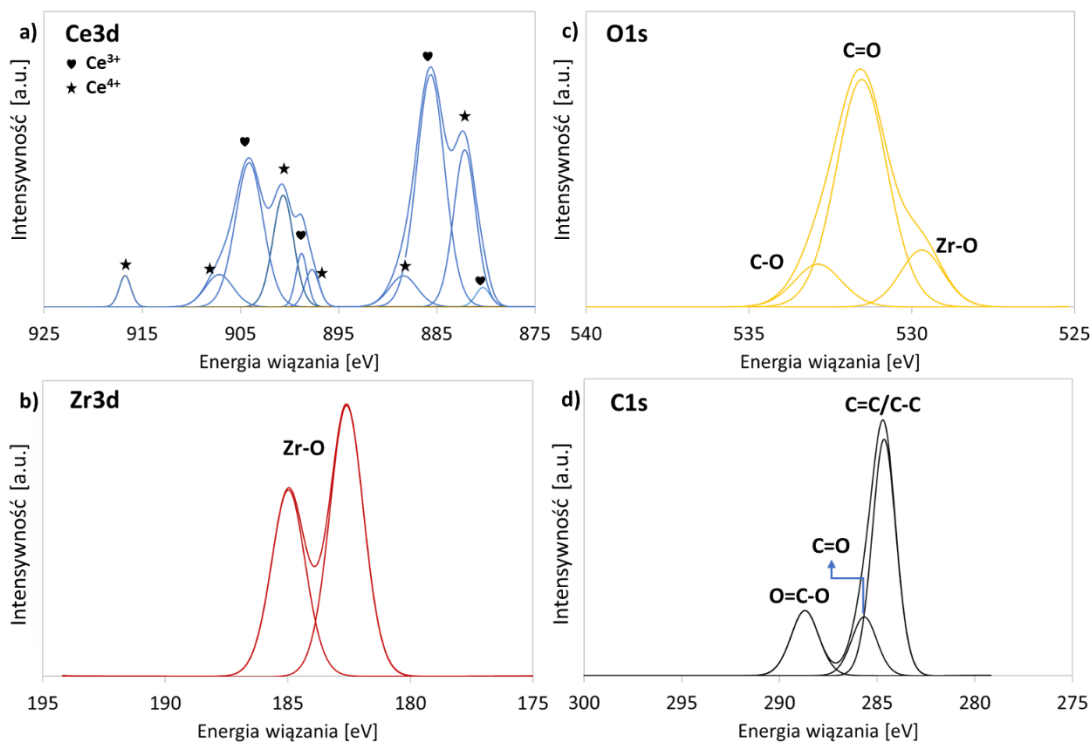
Stwierdzono, że próbki MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II wykazywały najlepsze właściwości krystaliczne oraz miały najbardziej rozwinięte powierzchnie właściwe, w związku z tym wybrano je do dalszej charakterystyki fizykochemicznej metodami XPS, IR i TGA. Materiały te zostały użyte jako nośniki w syntezach materiałów hybrydowych Cu@MOF-808, opisanych w dalszej części pracy.

1.4.3. Analiza składu chemicznego materiałów o topologii MOF-808

W celu określenia składu powierzchni MOF-808(Ce/Zr)II oraz stanów elektronowych pierwiastków ją tworzących wykonano analizę metodą XPS. Widmo XPS Ce 3d (Rys. 55a) próbki MOF-808(Ce/Zr)II składa się z 10 pików, których układ jest charakterystyczny dla obecności ceru na +4 i +3 stopniu utlenienia. Pasma przy energii wiązania (BE) = 880,3; 885,6; 899,0 i 904,1 eV można przypisać kationom Ce^{3+} , natomiast pasma przy BE = 882,13; 888,39; 897,9; 900,6; 907,2 i 916,7 eV są charakterystyczne dla kationów Ce^{4+} [302]. Ilość Ce^{4+} nieznacznie przewyższa ilość Ce^{3+} , obecność ceru na obu stopniach utlenienia sugeruje wysoki potencjał redukcyjny materiału. W idealnej strukturze MOF-808(Ce/Zr) zarówno cyrkon jak i cer występują na +4 stopniu utlenienia. Obecność kationów Ce^{3+} wskazuje na występowaniu defektów w szkielecie w postaci np. braku cząsteczki linkera organicznego.

Metodą XPS określono również zawartość Ce i Zr na powierzchni MOF-808(Ce/Zr)II – stężenie Ce (0,98% at.) okazało się być dużo mniejsze niż stężenie Zr (7,23% at.). Zgodnie z założeniami syntezy (równomolowe ilości prekursorów Ce i Zr), sumaryczne stężenie obu pierwiastków powinno wynosić 7,61% at. Określone metodą XPS sumaryczne stężenie Ce i Zr jest więc nieco większe od teoretycznego. Również wyniki analizy EDS (Podrozdział IV.1.4.1.) wskazują na dominujący udział cyrkonu w analizowanej próbce.

Widmo XPS Zr 3d (Rys. 55b) posiada dwa pasma przy energii wiązania 182,6 i 185,1 eV, co odpowiada wiązaniom Zr-O w klastrze metalicznym MOF-808(Ce/Zr)II i potwierdza obecność kationów Zr^{4+} [303].



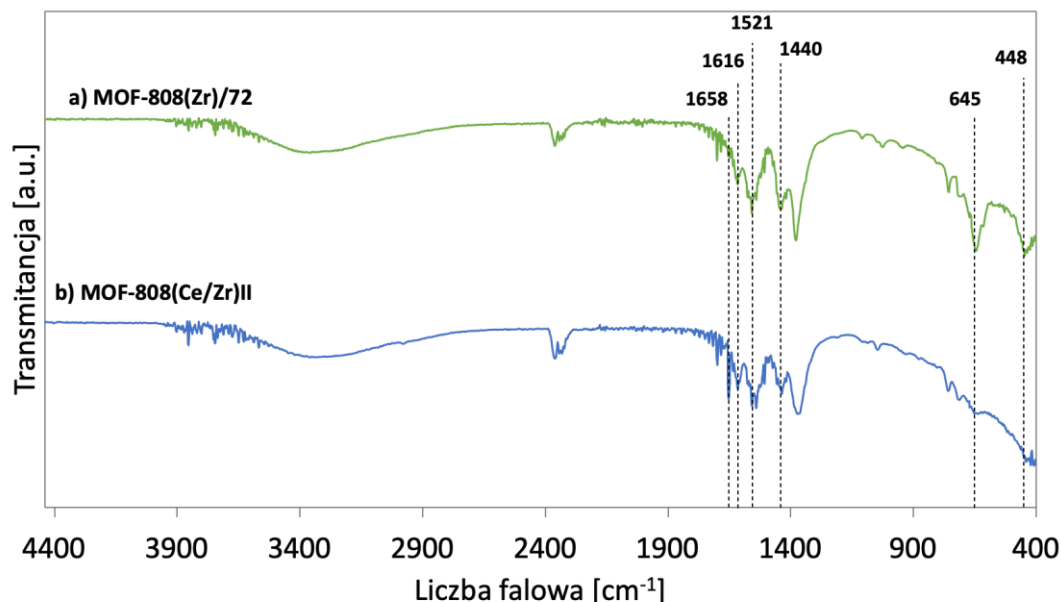
Rysunek 55. Widma XPS Ce 3d (a), Zr 3d (b), O 1s (c) i C 1s (d) próbki MOF-808(Ce/Zr)II.

Widma O 1s (Rys. 55c) wskazują na występowanie trzech form tlenu na powierzchni MOF-808(Ce/Zr)II. Pierwsza z nich przy BE = ~530,5 eV odpowiada tlenowi związanemu z cyrkonem (Zr-O) w klastrze metalicznym, druga tlenowi związanemu z węglem wiązaniem podwójnym C=O (BE = ~531,6 eV), trzecia tlenowi związanemu pojedynczym wiązaniem z węglem C-O (BE = ~533 eV), co można przypisać tlenowi w kwasie BTC (linker) [304].

Na widmie XPS C 1s (Rys. 55d) obserwuje się występowanie kilku pasm przy BE około 284,7, 285,6 i 288,7 eV, co odpowiada wiązaniom C-C/C=C, C=O i O=C-O w kwasie BTC [304].

Widma FT-IR próbek MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II zestawiono na Rys. 56. Widoczne są charakterystyczne drgania w okolicach liczb falowych 1616, 1521, 1440 cm^{-1} , będące efektem obecności wiązań C=C w pierścieniu aromatycznym linkera BTC. Nie stwierdzono obecności pasma pochodzącego od wibracji grupy karboksylowej, co wskazuje, że grupy COOH w każdej cząsteczce BTC przereagowały całkowicie (uległy całkowitej deprotonacji) [274]. Przy liczbach falowych 645 i 448 cm^{-1} , widoczne są pasma pochodzące od drgań w wiązaniach Zr-O lub Ce-O, co potwierdza, że powstało wiązanie koordynacyjne pomiędzy grupą karboksylową linkera BTC i jonami metalu

[305]. Na widmie próbki MOF-808(Ce/Zr)II widoczne jest pasmo przy 1658 cm^{-1} , będące efektem obecności resztkowego DMF w porach tego materiału. Może on być zaadsorbowany chemicznie do klastra Zr lub Ce. Pasma te jest dosyć słabe na widmie FT-IR MOF-808(Zr)/72, co wskazuje na udaną wymianę rozpuszczalnika.



Rysunek 56. Widma FT-IR materiałów MOF-808(Zr)/72 (a) i MOF-808(Ce/Zr)II (b).

1.4.4. Stabilność termiczna materiałów MOF-808

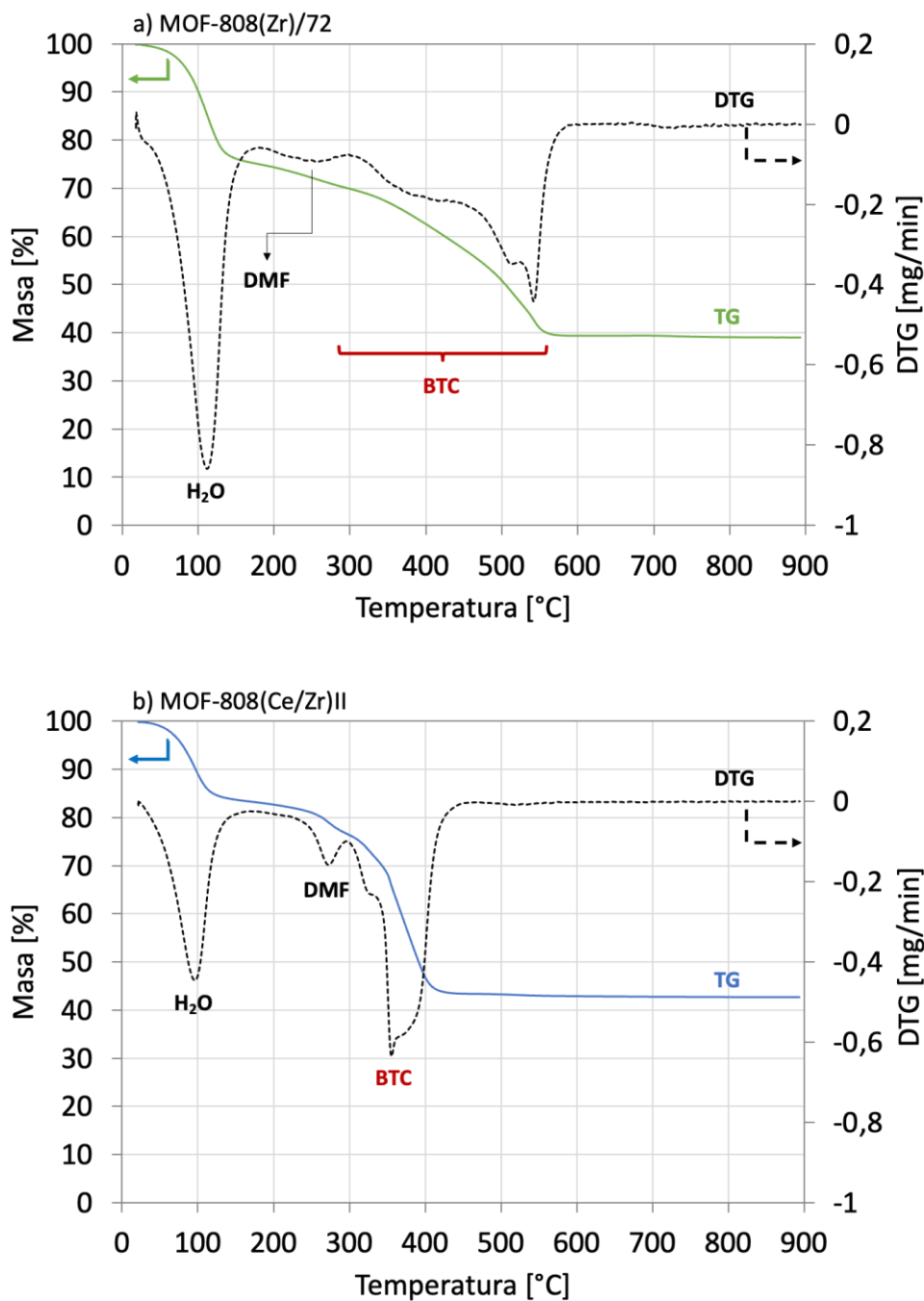
Wyniki analizy TGA próbek MOF-808 o różnym składzie chemicznym przedstawiono na Rys. 57. MOF-808 jest strukturą, w której do klastra metalicznego przyłączonych jest 6 linkerów BTC, co sprawia, że klaster ten jest niewysycony koordynacyjnie (maksymalna liczba koordynacyjna klastrów cyrkonowych wynosi 12), a do jego wolnych miejsc mogą przyłączyć się cząsteczki rozpuszczalnika np. DMF lub CH_3COOH , jak również H_2O (wilgoć). Na krzywych TG i DTG próbek MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II widoczny jest duży ubytek masy do temperatury około 170°C , odpowiadający usunięciu wody (związanej zarówno fizycznie jak i chemicznie). Obecność DMF w MOF-808(Zr)/72 została wykluczona przy pomocy analizy FT-IR (Rys. 56b). Próbka MOF-808(Zr)/72 zawierała 25,0% mas. wody, a MOF-808(Ce/Zr)II 16,5% mas., większa zawartość wody w próbce cyrkonowej może być wynikiem jej znacznie większej powierzchni S_{BET} niż próbki bimetalicznej (Tab. 17). Dalszy ubytek masy od 200 do 250°C można przypisać usuwaniu cząsteczek DMF skoordynowanych

do klastrów metalicznych. w przypadku MOF-808(Zr)/72 ubytek masy w tym zakresie temperatur był niewielki, potwierdzając efektywną wymianę rozpuszczalnika podczas preparatyki. w przypadku MOF-808(Ce/Zr)II, ubytek masy w około 260°C prawdopodobnie wynika z obecności DMF, silnie skoordynowanego do klastra metalicznego. Dalszy ubytek masy był spowodowany postępującym utlenianiem BTC (linker). Dla obu próbek widoczny jest kolejny obszar ubytku masy rozpoczynający się w okolicach 290°C, który może być efektem rozkładu cząsteczek linkera obecnych na powierzchni MOF. Na tej podstawie można przypuszczać, że oba materiały są częściowo zakończone niecałkowicie skoordynowanymi cząsteczkami linkera. Dalsza degradacja struktury była powodowana pękaniem wiązań Zr-O lub Ce-O i całkowitym spaleniem próbek.

Badane materiały różniły się również stabilnością termiczną (Tab. 19). Wprowadzenie ceru do szkieletu MOF-808 spowodowało nieznaczny spadek odporności termicznej z 310°C (dla MOF-808(Zr)/72) do 290°C (dla MOF-808(Ce/Zr)II). Jak wynika z analiz XPS i EDS (Podrozdziały IV.1.4.1. i 1.4.3.), zawartość ceru wbudowanego do struktury MOF-808 była kilkukrotnie mniejsza niż cyrkonu, stąd wpływ ceru na stabilność termiczną materiału jest niewielki. Dla porównania, Lammert i wsp. [70] zaobserwowali, że po wymianie 20% Zr na Ce, stabilność termiczna MOF-808 spadła aż o 130°C (z 300 do 170°C).

Tabela 19. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach MOF-808.

Próbka	T rozkładu linkera [°C]	Zawartość linkera [% mas.]
MOF-808(Zr)/72	310	43,9
MOF-808(Ce/Zr)II	290	43,8



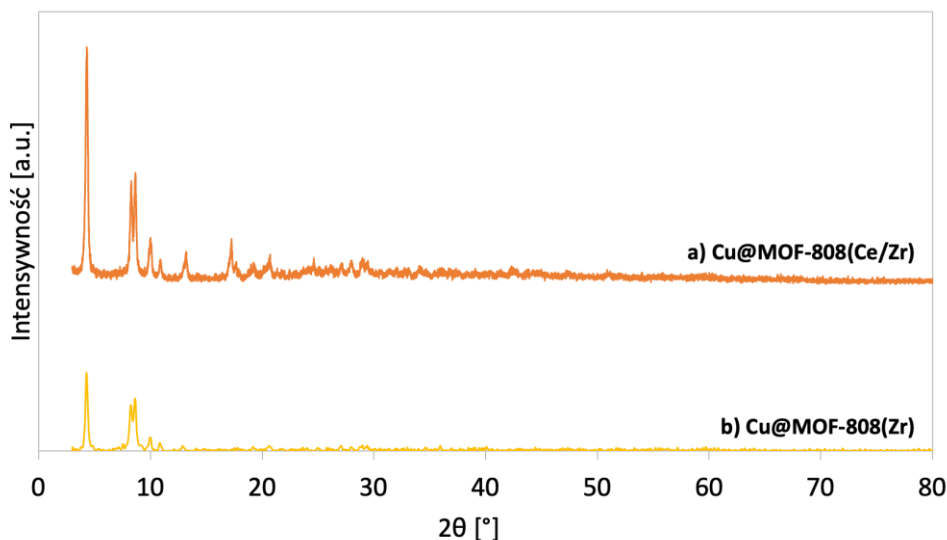
Rysunek 57. Krzywe TG i DTG próbek MOF-808(Zr)/72 (a) i MOF-808(Ce/Zr)II (b).

1.5. Wpływ osadzania miedzi na właściwości fizykochemiczne MOF-808

1.5.1. Struktura krystalograficzna i morfologia Cu@ MOF-808

Impregnacja MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II azotanem(V) miedzi(II) w obecności hydrazyny nie wpłynęła na ich strukturę krystalograficzną. Na dyfraktogramach XRD próbek Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr) (Rys. 58)

widoczne są trzy ostre refleksy przy $2\theta = 4,3, 8,3$ i $8,7^\circ$, typowe dla struktury MOF-808. Nie ma refleksów pochodzących od fazy miedziowej (Cu, Cu₂O lub CuO), co może wynikać z jej małego stężenia lub wysokiej dyspersji na powierzchni obu materiałów.



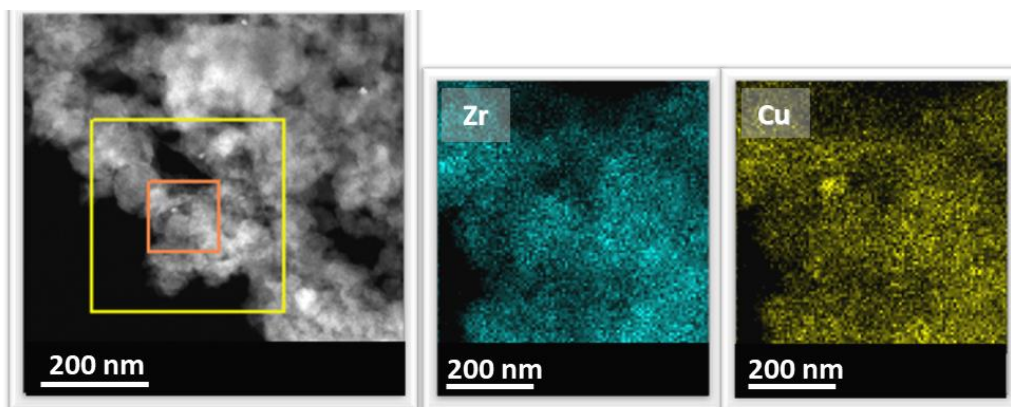
Rysunek 58. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@MOF-808(Ce/Zr) (a) i Cu@MOF-808(Zr) (b).

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów obliczono średni rozmiar krystalitów MOF-808 dla płaszczyzny (111) (Tab. 20). Impregnacja solą miedzi nie spowodowała istotnych zmian wielkości krystalitów obu szkieletów: zmniejszył się on z 37,8 do 35,2 nm i z 41,5 do 35,6 nm odpowiednio dla MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II. Nie stwierdzono również istotnych zmian długości krawędzi komórki elementarnej „a” (Tab. 16 i 20).

Tabela 20. Długość krawędzi komórki elementarnej w próbkach Cu@MOF-808 (a) i średnia wielkość krystalitów MOF-808 obliczona dla płaszczyzny (111) (D_{111}).

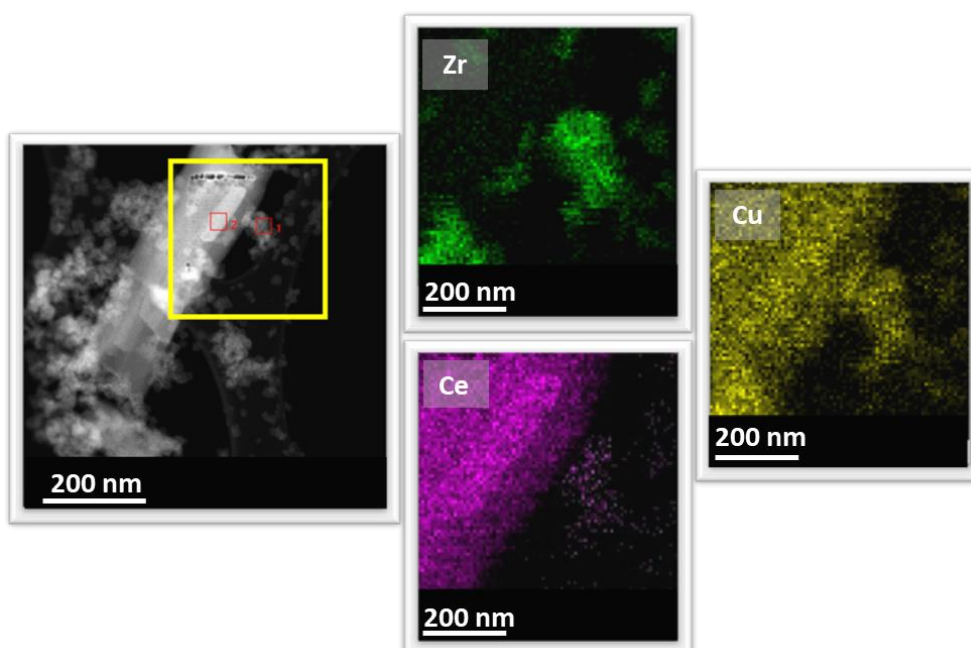
Próbka	a [Å]	D_{111} [nm]
Cu@MOF-808(Zr)	35,18	34,6
Cu@MOF-808(Ce/Zr)	35,59	36,1

Obserwacje SEM wykazały, że impregnacja MOF-808(Zr)/72 azotanem(V) miedzi(II) nie wpłynęła znacząco na jego morfologię, a dyspersja miedzi w próbce była równomierna (Rys. 59). Przy użyciu EDS stwierdzono, że zawartości miedzi w analizowanym obszarze wynosiła 12% mas..



Rysunek 59. Obrazy mikroskopowe STEM próbki Cu@MOF-808(Zr) z mapami rozmieszczenia pierwiastków Zr i Cu.

Po impregnacji, powierzchnia próbki MOF-808(Ce/Zr)II była niehomogeniczna w badanym obszarze. Obok kryształów MOF widoczne były graniastosłupy o dużej zawartości ceru (Rys. 60). Do syntezy bimetalicznego MOF-808 użyto chlorku ceru(III). Graniastosłupy widoczne na zdjęciach STEM mogły być efektem reakcji kationów Ce^{3+} i hydrazyny, w wyniku której powstał tlenek ceru [306], którego obecność nie została potwierdzona w analizie XRD (Rys. 58a). Jednakże w kryształach MOF-808 obecne były zarówno atomy Zr jak i Ce. Dyspersja fazy miedziowej w całym materiale jest równomierna.



Rysunek 60. Obrazy mikroskopowe STEM z mapami rozmieszczenia pierwiastków Zr, Ce i Cu dla próbki Cu@MOF-808(Ce/Zr).

Na podstawie analizy EDS określono również skład pierwiastkowy wybranego obszaru próbek Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr) (Tab. 21). Można zauważyć, że we wskazanym na żółto obszarze próbki oznaczonej Cu@MOF-808(Ce/Zr) ilość ceru znacznie zmalała (0,16% at.) w stosunku do MOF-808(Ce/Zr)II (1,1% at.), co może być skutkiem wspomnianej wyżej reakcji jonów Ce^{3+} z hydrazyną. Stężenie miedzi w badanych próbkach wynosiło 12 i 16,9% mas. odpowiednio dla Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr), zatem było większe od teoretycznego (10% mas.), co świadczy o miejscowej akumulacji krystalitów fazy miedziowej.

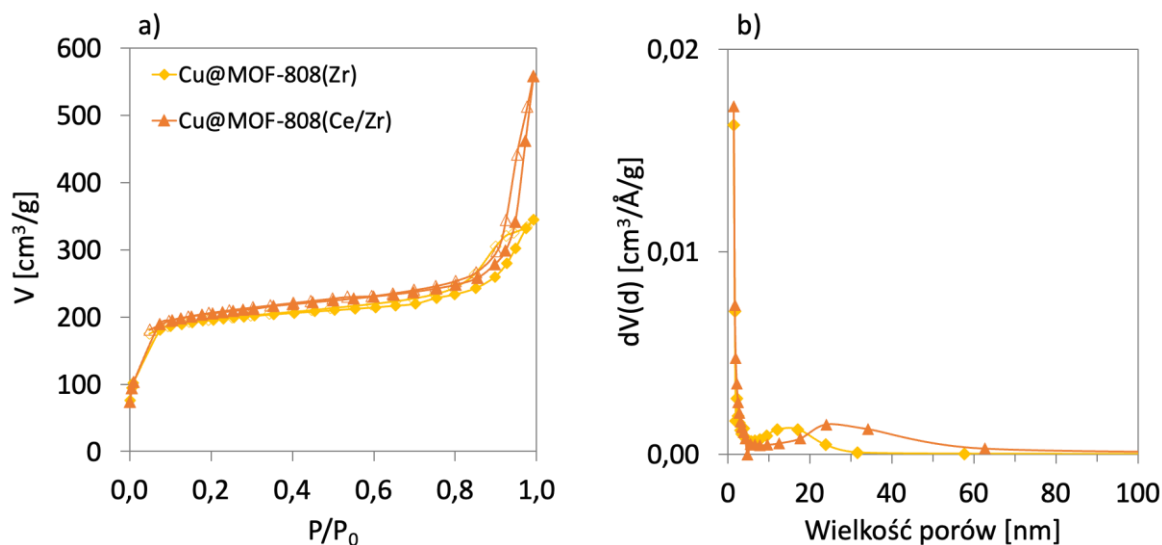
Tabela 21. Skład ilościowy powierzchni Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr) wyznaczony na podstawie analizy EDS.

Pierwiastek	% mas.	% at.
Cu@MOF-808(Zr)		
C	26,5	51,8
O	23,1	33,9
Zr	38,4	9,9
Cu	12,0	4,4
Cu@MOF-808(Ce/Zr)*		
C	26,3	53,6
O	19,6	30,0
Zr	16,9	9,7
Ce	0,9	0,2
Cu	16,9	6,5

*skanowano obszar oznaczony jako nr 1 na zdjęciu STEM Cu@MOF-808(Ce/Zr) (Rys. 60)

1.5.2. Właściwości teksturalne materiałów Cu@MOF-808

W celu oceny wpływu impregnacji na właściwości teksturalne MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II wykonano pomiary niskotemperaturowej sorpcji N_2 . Wyniki przedstawiono na Rys. 61 i w Tab. 22. Otrzymane izotermy typu II (Rys. 61a) są charakterystyczne dla materiałów mikro/mezoporowatych. Tak jak na izotermach nośników (Rys. 53 i 54), można zauważyć występowanie pętli histerezy H_2 przy ciśnieniu względnym około 0,8. W próbkach obecne są mezopory (Rys. 61b) o średnicach około 17 i 24 nm odpowiednio dla Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr), których obecność może być wynikiem defektów w obu strukturach lub aglomeracji po naniesieniu fazy miedziowej.



Rysunek 61. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów Cu@MOF-808.

Impregnacja MOF-808(Zr)/72 spowodowała zmniejszenie powierzchni S_{BET} do $707 \text{ m}^2/\text{g}$ (o 60%) i wzrost tego parametru do $741 \text{ m}^2/\text{g}$ (o 34%) w przypadku próbki bimetalicznej. Zwiększenie powierzchni S_{BET} Cu@MOF-808(Ce/Zr) może wynikać z usunięcia nieprzereagowanych cząsteczek linkera obecnych w nośniku. W wyniku impregnacji, zmalała średnia średnicy porów obu próbek w porównaniu do wielkości porów odpowiednich nośników (Tab. 17/18 i 22), co jest spowodowane osadzeniem fazy miedziowej na powierzchni szkieletów MOF.

Tabela 22. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek Cu@MOF-808.

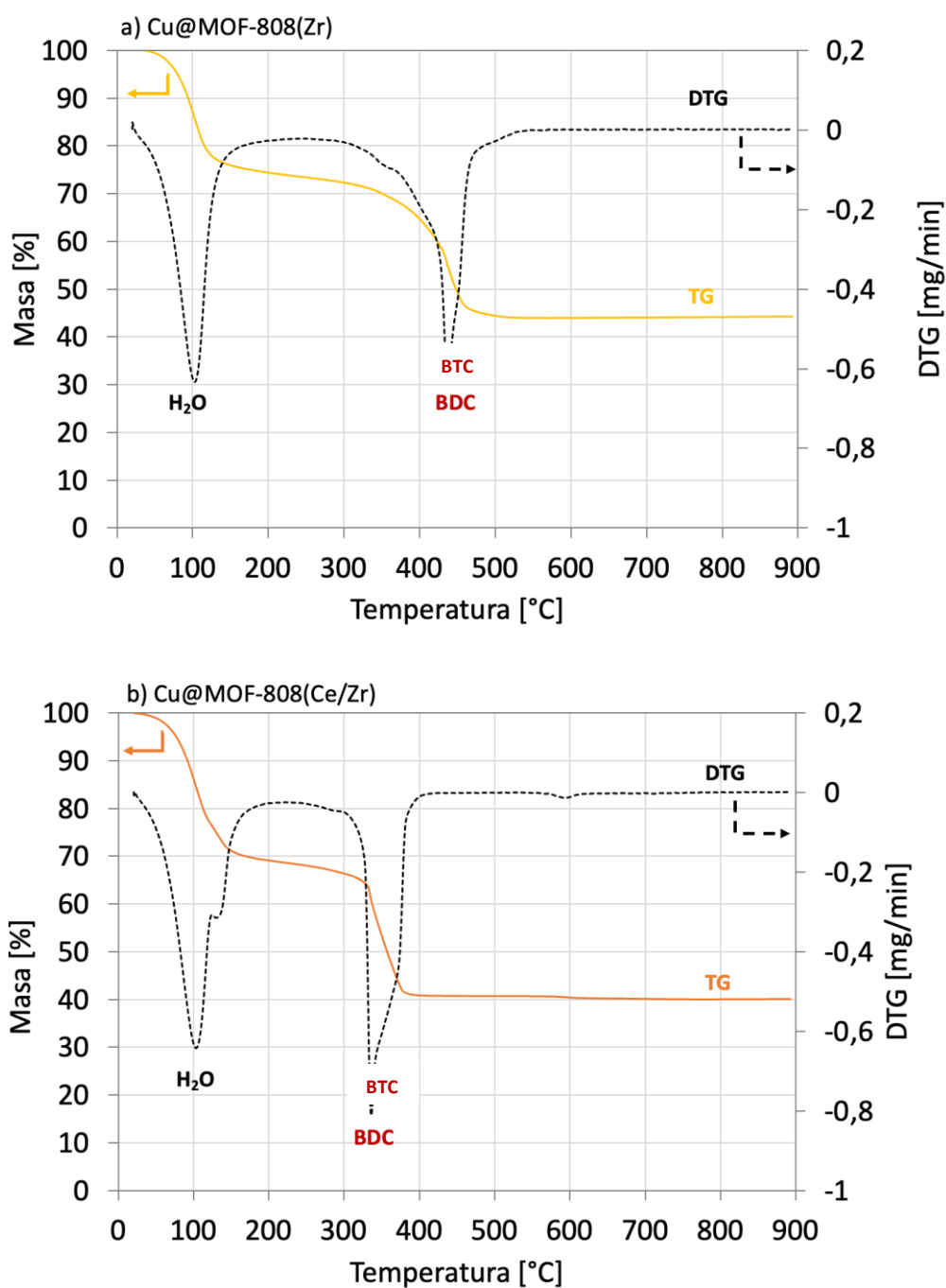
Próbka	S_{BET} [m^2/g]	$V_{\text{cal.}}$ [cm^3/g]	d [nm]
Cu@MOF-808(Zr)	707	0,529	3,0
Cu@MOF-808(Ce/Zr)	741	0,859	4,6

1.5.3. Stabilność termiczna materiałów Cu@MOF-808

Krzywe TG-DTG próbek Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr) przedstawiono na Rys. 62. Probki impregnowane solą miedzi zawierały więcej wody niż nośniki: 31,8 i 25,1% mas., odpowiednio dla próbki cyrkonowej i bimetalicznej. Tak duża ilość wody w materiałach hybrydowych może być wynikiem prowadzenia impregnacji w środowisku wodnym i jej niedostatecznym usunięciem w trakcie suszenia w 80°C .

Ponadto klastry MOF-808 są koordynacyjnie niewysyczone, mają przyłączone tylko 6 ligandów do klastra metalicznego, co sprzyja koordynacji cząsteczek rozpuszczalników w niewysyczone koordynacyjnie miejsca.

Na krzywej TG i DTG nie występuje ubytek masy, który można by przypisać rozkładowi linkera na powierzchni szkieletu (niezwiązanego z jednej strony z klastrem metalicznym), jak to ma miejsce w przypadku MOF-808(Ce/Zr)II. Brak ten może wynikać z pokrycia powierzchni szkieletu MOF tlenkami miedzi.



Rysunek 62. Krzywe TG i DTG próbki Cu@MOF-808.

Impregnacja MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II solą miedzi(II) spowodowała nieznaczne zmniejszenie odporności termicznej materiałów (Tab. 23). Rozkład linkera organicznego rozpoczyna się w 295 i 287°C odpowiednio dla Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr). Interakcja fazy miedziowej z nośnikiem osłabiła wiązania koordynacyjne w szkielecie MOF, przez co rozkład próbki nastąpił w niższej temperaturze (degradacja termiczna nośników zaczynała się w ok. 300°C).

Tabela 23. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach Cu@MOF-808.

Próbka	T _{rozkładu linkera} [°C]	Zawartość linkera [% mas.]
Cu@MOF-808(Zr)	295	33,3
Cu@MOF-808(Ce/Zr)	287	48,4

1.6. MOF-808 i Cu@MOF-808 - podsumowanie

Metodą solwotermalną wytworzono MOF-808(Zr) oraz materiały MOF-808(Ce/Zr) i MOF-808(Ce). Stwierdzono, że możliwe jest częściowe zastąpienie cyrkonu cerem w MOF-808(Zr), jednak nie można wytworzyć stosowaną metodą zawierającego wyłącznie klastry cerowe materiału o topologii MOF-808.

Na podstawie przeprowadzonych analiz poczyniono następujące obserwacje:

- Ilość klastrów cerowych wbudowanych do struktury MOF-808 w miejsce klastrów cyrkonowych była znacznie mniejsza (Ce:Zr = 1:13) niż zakładano (Ce:Zr = 1:1).
- Częściowa wymiana kationów cyrkonowych na cerowe skutkowałą zmniejszeniem powierzchni właściwej materiału. Efekt ten był wynikiem wprowadzenia do struktury MOF-808 kationów Ce⁴⁺/Ce³⁺, których promień jonowy jest większy od promienia jonowego Zr⁴⁺.
- W materiale MOF-808(Ce/Zr)II stwierdzono obecność ceru na +3 oraz +4 stopniu utlenienia, co może być efektem wakancji linkera w sieci MOF.
- Częściowa substytucja cyrkonu cerem w MOF-808(Zr)/48 nie wpłynęła w istotny sposób na odporność termiczną materiału, jednakże ilość wbudowanego ceru do struktury MOF była bardzo mała.

Metodą impregnacji, używając azotanu(V) miedzi(II), na MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II osadzono fazę miedziową. Impregnowane materiały zachowały strukturę krystalograficzną MOF-808.

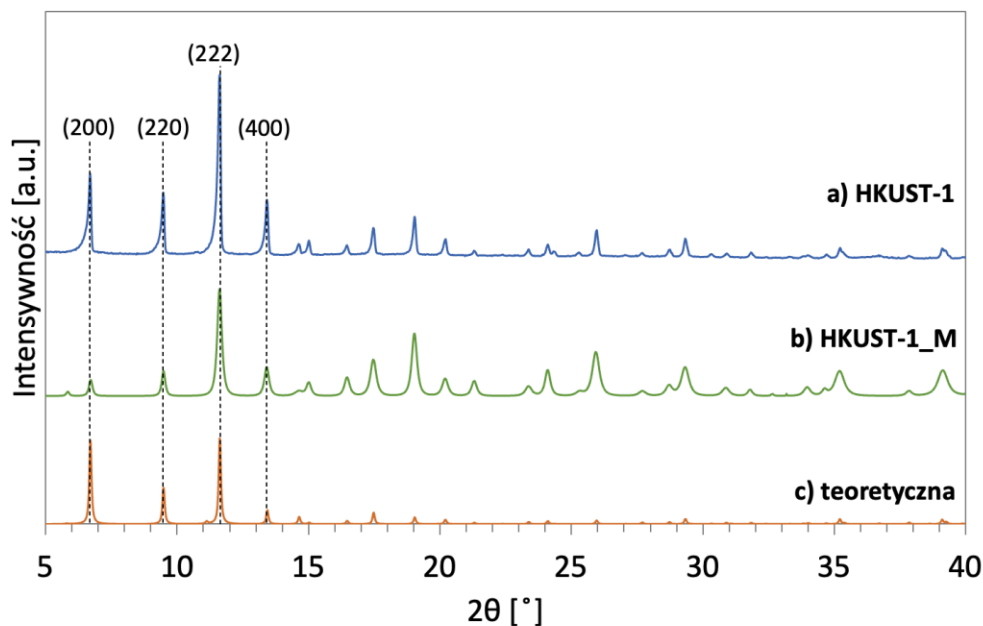
- W wyniku impregnacji powierzchnia S_{BET} MOF-808(Zr)/72 zmalała z 1760 m²/g do 707 m²/g, a materiału MOF-808(Ce/Zr)II wzrosła z 552 m²/g do 741 m²/g. Zwiększenie powierzchni S_{BET} MOF-808(Ce/Zr)II po impregnacji mogło być efektem usunięcia nieprzereagowanych (po syntezie nośnika) cząsteczek linkera.
- Powierzchnia materiału Cu@MOF-808(Ce/Zr)II była heterogeniczna – w wyniku reakcji soli miedzi z hydrazyną utworzyła się na niej faza tlenku ceru (CeO_x).
- Materiały Cu@MOF-808 wykazywała nieznacznie mniejszą stabilność termiczną niż odpowiadające im MOF-808 (nośniki) - rozkład nośnika następuje w około 290°C.

1.7. Wpływ modulatora na właściwości fizykochemiczne HKUST-1

1.7.1. Struktura krystalograficzna i morfologia materiałów HKUST-1

Dyfraktogramy materiału HKUST-1 (uzyskanego w konwencjonalnej syntezie) oraz HKUST-1_M (w syntezie z użyciem modulatora) przedstawiono na Rys. 63a i b. Refleksy przy $2\theta = 6,6; 9,4; 11,5$ i $13,4^\circ$ odpowiadają odpowiednio płaszczyznom (200), (220), (222) i (400) i są zgodne z pozycjami refleksów obserwowanymi na dyfraktogramie struktury teoretycznej (Rys. 63c), co potwierdza, że uzyskane materiały mają pożądaną strukturę. Pozycja tych refleksów nie zależy od metody syntezy, a więc dodatek surfaktantu (CTAB) podczas syntezy nie wpłynął na krystaliczność HKUST-1. Wywarł on jednak wpływ na wielkość otrzymanych krystalitów.

Wprowadzenie CTAB do środowiska syntezy spowodowało utworzenie mniejszych krystalitów HKUST-1 (Tab. 24). Średnie rozmiary krystalitów HKUST-1_M w płaszczyznach (200) i (220) były mniejsze o około 50% w porównaniu do krystalitów HKUST-1. Natomiast w płaszczyznach (222) i (400) rozmiary te były mniejsze odpowiednio o ok. 24 i 12%. Diring i wsp. [161] również obserwowali, że użycie kwasów monokarboksylowych jako modulatorów do syntezy HKUST-1 prowadzi do mniejszych krystalitów.

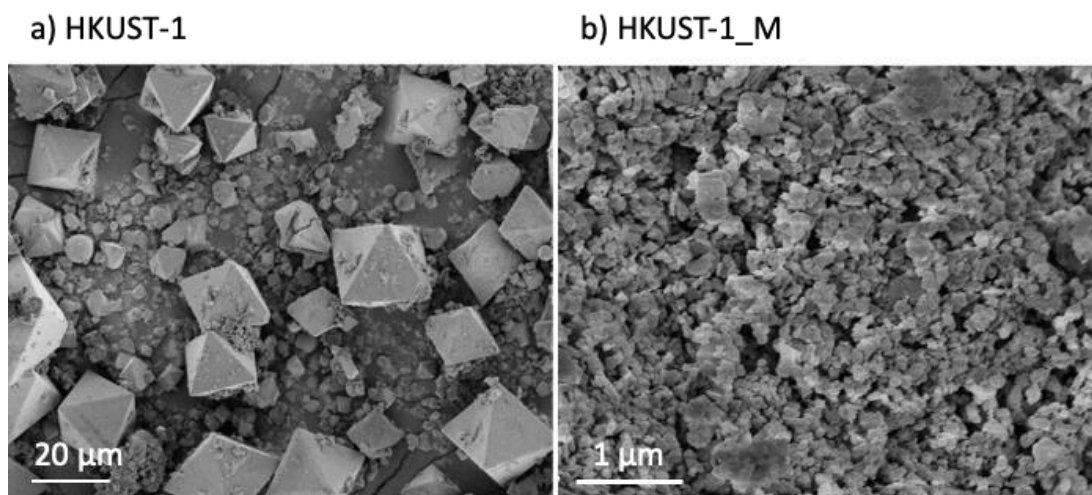


Rysunek 63. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek HKUST-1 (a), HKUST-1_M (b) oraz teoretycznej struktury HKUST-1 (c).

Tabela 24. Średnie wielkości kryształitów próbek HKUST-1 obliczone dla płaszczyzn (200), (220), (222) i (400).

Próbka	Rozmiar kryształitów [nm]			
	D ₂₀₀	D ₂₂₀	D ₂₂₂	D ₄₀₀
HKUST-1	101,3	106,7	52,9	45,5
HKUST-1_M	53,3	53,4	40,1	40,2

Morfologię HKUST-1 i HKUST-1_M analizowano za pomocą mikroskopu SEM (Rys. 64). Obserwacje potwierdziły wyniki uzyskane przy użyciu XRD. Na Rys. 64a można zauważyć, że rozmiary oktaedrycznych kryształów materiału są niejednorodne i wynoszą od około 5 do ok. 20 μm . Kryształy HKUST-1_M otrzymane w wyniku syntezy wspomagananej CTAB posiadają bardziej kulisty kształt i są mniejsze, a ich średnica dochodzi do 100 nm (Rys. 64b). Tan i in. [174] zastosowali CTAB w syntezie hierarchicznego pierścienia HKUST-1, co pozwoliło im na zwiększenie średnicy porów tego szkieletu. W przypadku otrzymanego w pracy HKUST-1_M, nie stwierdzono powstania struktury przypominającej pierścienie, mogło to być spowodowane niecałkowitym usunięciem cząsteczek CTAB podczas przemywania. Dodatkowo temperatura aktywacji próbki HKUST-1_M była zbyt niska dla termicznego rozkładu CTAB, który zachodzi w temperaturze 200-250°C [307].

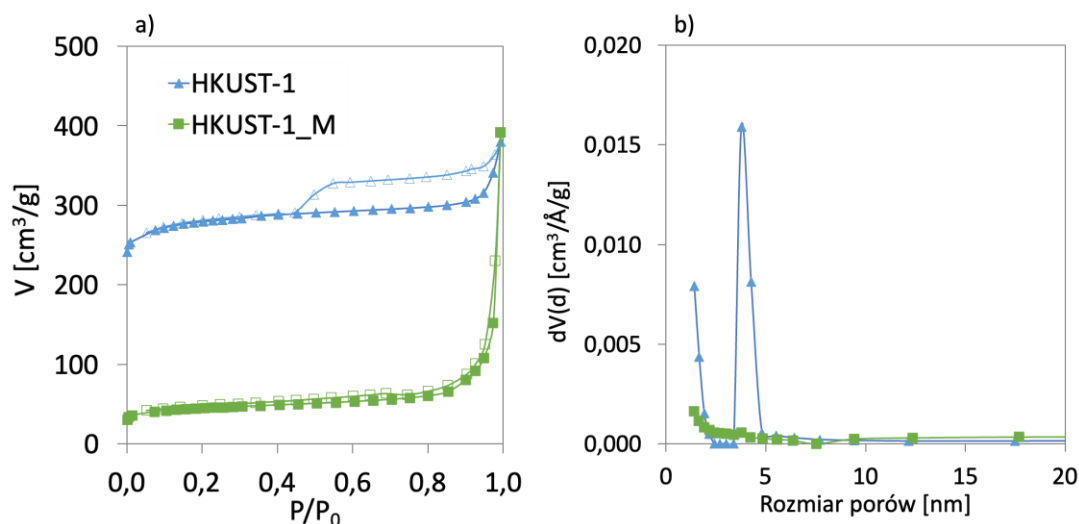


Rysunek 64. Obrazy mikroskopowe SEM dla próbek HKUST-1 (a) i HKUST-1_M (b).

1.7.2. Właściwości teksturalne materiałów o topologii HKUST-1

Właściwości teksturalne próbek HKUST-1 i HKUST-1_M oznaczono za pomocą niskotemperaturowej sorpcji N_2 , a otrzymane izotermy oraz rozkład wielkości porów przedstawiono na Rys. 65. Zgodnie z IUPAC można je zakwalifikować jako izotermy typu II/IV (Rys. 65a), co świadczy o obecności zarówno mikro- jak i mezoporów w tych materiałach. Na izotermie próbki HKUST-1 widoczna jest pętla histerezy H4 przy ciśnieniu względnym 0,4, co wskazuje na kondensację kapilarną w mezoporach o kształcie szczelinowym, których obecność może wynikać z aglomeracji większych krystalitów HKUST-1 lub powstawania defektów w strukturze tego MOF. Materiał ten zawiera mikropory oraz mezopory o średnicy ok. 3,8 nm (Rys. 65b). Badania wskazywały, że materiał HKUST-1_M był materiałem mikroporowatym, jednak niektóre pory mogły zostać zablokowane przez cząsteczki CTAB, które tworzą micelle o wielkości 2-3 nm [308], czego efektem była mała powierzchnia właściwa próbki.

Parametry teksturalne obu próbek zestawiono w Tab. 25. HKUST-1 otrzymany na drodze syntezy konwencjonalnej ma powierzchnię S_{BET} równą $1003 \text{ m}^2/\text{g}$, natomiast dodatek CTAB podczas syntezy, spowodował zmniejszenie powierzchni właściwej. Znacznie niższa powierzchnia S_{BET} HKUST-1_M może być wynikiem niecałkowitego usunięcia kationów CTA^+ z materiału. Oba materiały charakteryzują się zbliżoną całkowitą objętością porów.



Rysunek 65. Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu w 77 K (pełne symbole-adsorpcja, puste symbole-desorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) materiałów HKUST-1 i HKUST-1_M.

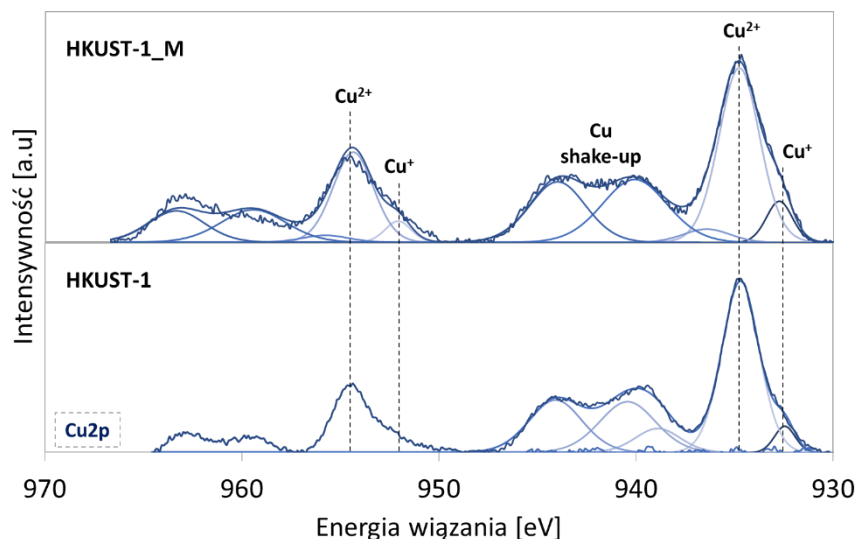
Tabela 25. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	$V_{cal.}$ [cm^3/g]	d [nm]
HKUST-1	1003	0,584	2,3
HKUST-1_M	160	0,602	1,5

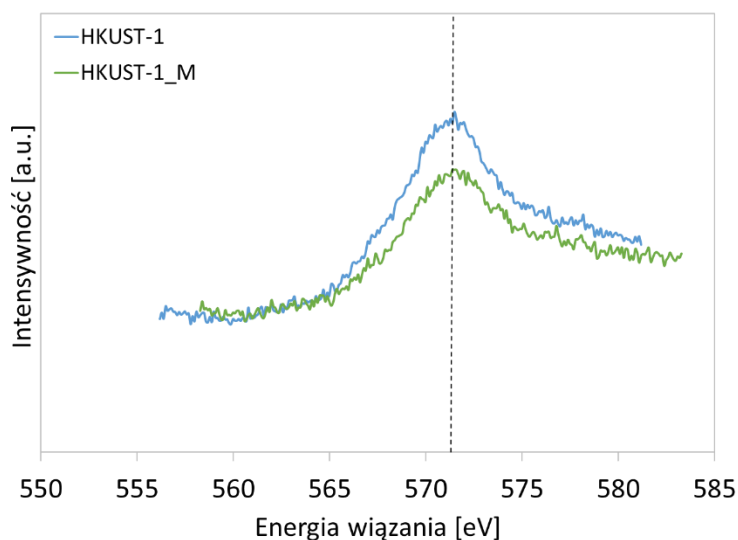
1.7.3. Analiza składu chemicznego materiałów o topologii HKUST-1

Skład powierzchni wytworzonych materiałów HKUST-1 określono metodą XPS. Na Rys. 66-69 przedstawiono widma XPS C 1s, O 1s i Cu 2p obu próbek; na ich podstawie określano stany elektronowe węgla, tlenu i miedzi.

Widma XPS Cu 2p materiałów HKUST-1 i HKUST-1_M (Rys. 66) składają się z kilku pików i wskazują na większy udział kationów miedzi(II) niż miedzi(I). Sygnały Cu^{2+} widoczne są przy BE ~ 934 i 954 eV i posiadają charakterystyczne satelity „shake-up”. Obecność jonów Cu^+ potwierdzają piki przy BE ~ 932 i 952 eV [298] – piki te oznaczono na drodze dekonwolucji sygnałów Cu $2p_{3/2}$ i Cu $2p_{1/2}$. W celu dalszego zbadania stanu walencyjnego miedzi i rozróżnienia pomiędzy Cu^+ i Cu^0 , dla obu próbek zarejestrowano pasma CuLMM. Piki Augera CuLMM (Rys. 67) występują przy około 571,5 eV, co wskazuje na obecność jonów Cu^+ . Pik Augera dla Cu^0 zwykle jest widoczny przy BE o około 2 eV mniejszej niż dla Cu^+ - pasma CuLMM próbek HKUST-1 i HKUST-1_M nie wykazują poszerzenia pasma przy niższych wartościach BE. Dlatego można założyć, że w próbkach miedź nie występowała na zerowym stopniu utlenienia.



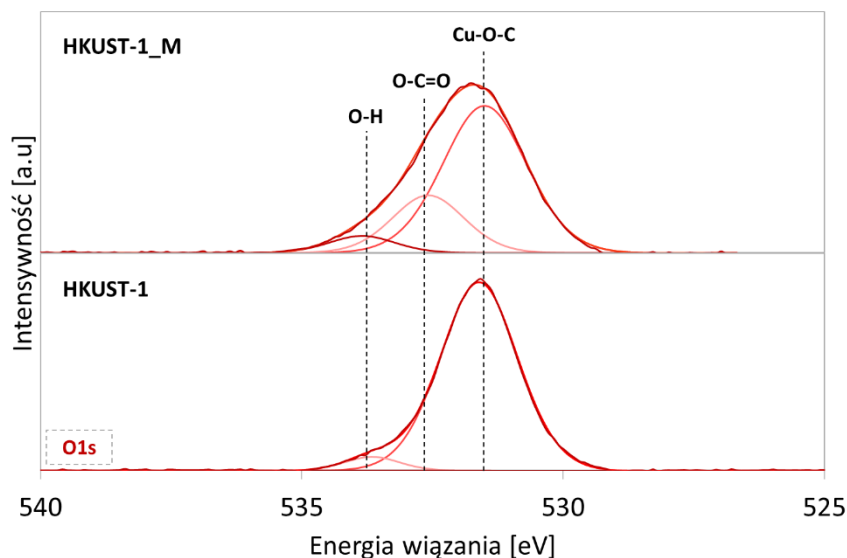
Rysunek 66. Widma XPS Cu 2p próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.



Rysunek 67. Widma Augera CuLMM próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.

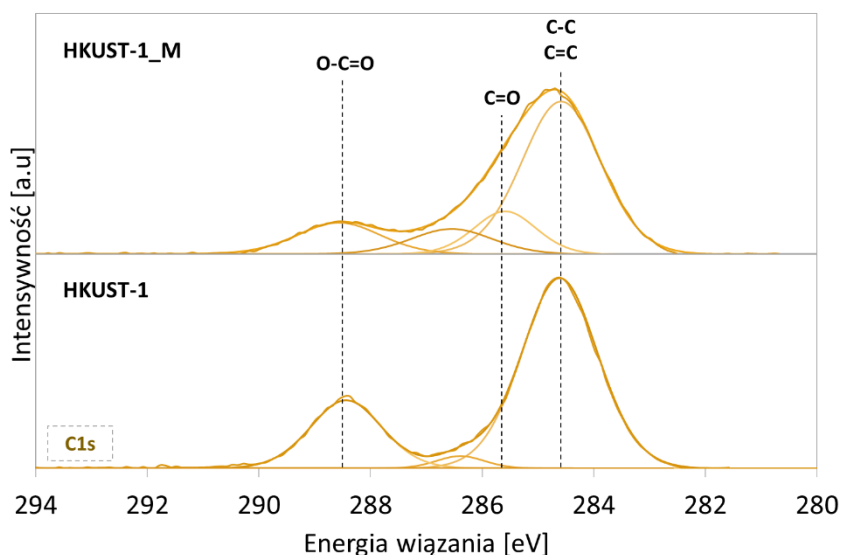
Na podstawie zarejestrowanych widm Cu 2p obliczono, że stosunek $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ w badanych próbkach wynosi 2,39 dla HKUST-1 i 1,75 dla HKUST-1_M. Obie próbki zawierają więcej Cu^{2+} niż Cu^+ ; udział tych drugich wzrósł po zastosowaniu CTAB w syntezie HKUST-1. Efekt ten mógł być wynikiem powstania defektów w szkielecie na skutek łączenia się kationów CTA^+ z jonami BTC^{3-} .

Widma O 1s (Rys. 68) pokazują trzy formy tlenu, tj. C–O–Cu w SBU przy BE $\sim 531,5$ eV. Formy te są efektem obecności wiązania koordynacyjnego, O–C=O– w kwasie BTC przy $\sim 532,6$ eV i O–H przy $\sim 533,8$ eV [309, 310].



Rysunek 68. Widma XPS O 1s próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.

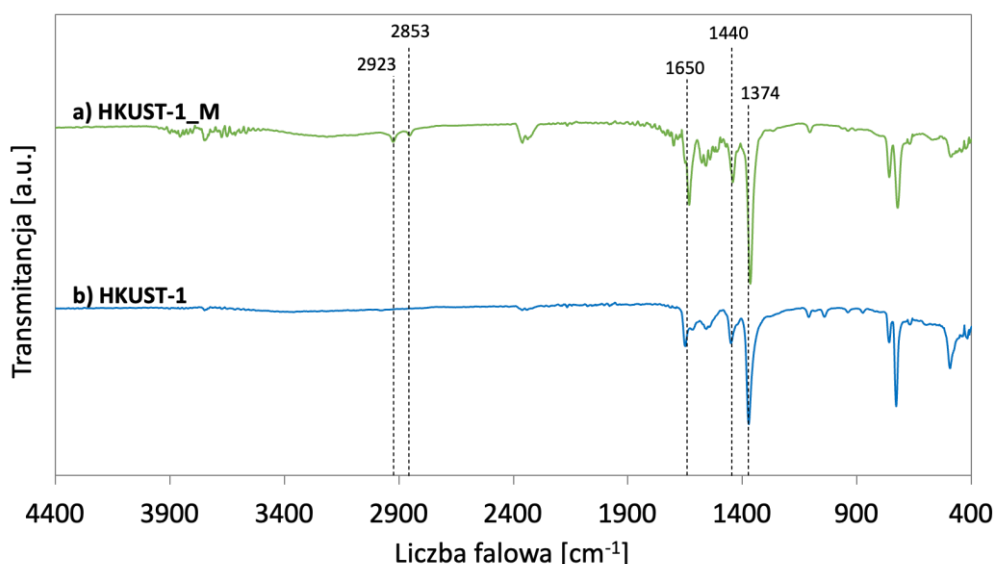
Widma C 1s (Rys. 69) wykazują kilka pików przy BE \sim 284,6, 285,5 i 288,8 eV, odpowiadających wiązaniom C–C/C=C, C=O i O=C–O w kwasie BTC [311]. Modyfikacja syntezy HKUST-1 przez dodanie CTAB zmniejsza ilość deprotonowanych grup karboksylowych (O=C–O⁻), z 16,87 do 6,93% odpowiednio dla HKUST-1 i HKUST-1_M (obliczono na podstawie pól powierzchni pod pikami).



Rysunek 69. Widma XPS C 1s próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.

Widma FT-IR dla HKUST-1 i HKUST-1_M przedstawiono na Rys. 70. W zakresie 4400–400 cm^{-1} zawierają one sygnały absorpcji przy tych samych wartościach liczby falowej. Pasma w zakresie liczby falowej poniżej 1200 cm^{-1} są efektem drgania wiązań

linkera BTC, podczas gdy pasma w zakresie $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają linkerowi BTC skoordynowanemu z kationami miedzi. Widoczne są tu piki pochodzące od asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających karboksylanów w linkerze BTC odpowiednio przy około 1650 cm^{-1} i 1374 cm^{-1} [312, 313]. Pasma przy liczbie falowej 1440 cm^{-1} jest przypisane wiązaniom C=O w nieskoordynowanym kwasie BTC [314]. Dodatkowo na widmie FT-IR dla HKUST-1_M (Rys. 70a) występują pasma o niskiej intensywności przy liczbach falowych 2853 i 2923 cm^{-1} odpowiadające symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy CH_2 z kationów CTA^+ , przyłączonych do klastrów miedziowych, co potwierdza wcześniejsze przypuszczenia, że surfaktant nie został całkowicie usunięty z szkieletu HKUST-1_M.

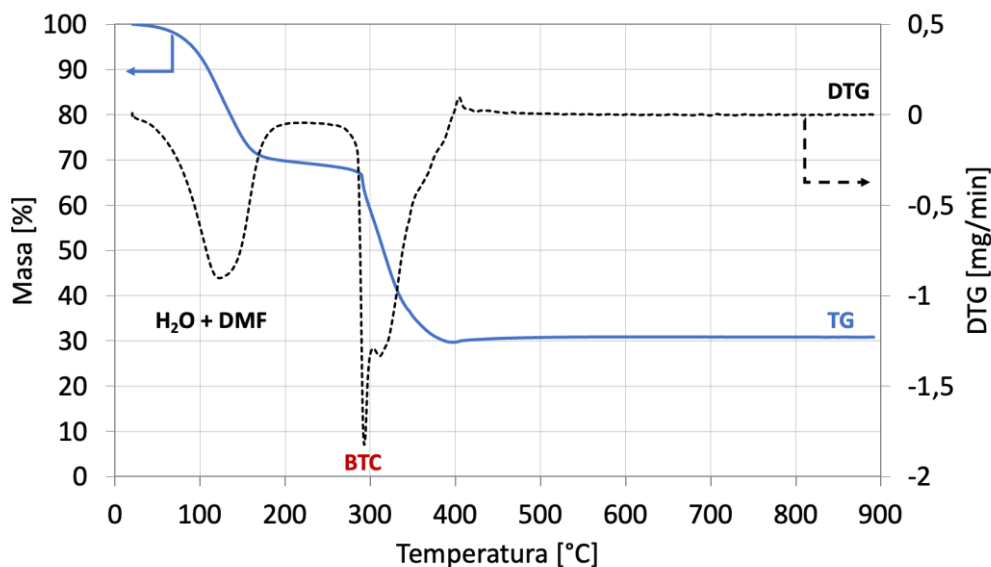


Rysunek 70. Widma FT-IR materiałów HKUST-1_M (a) i HKUST-1 (b).

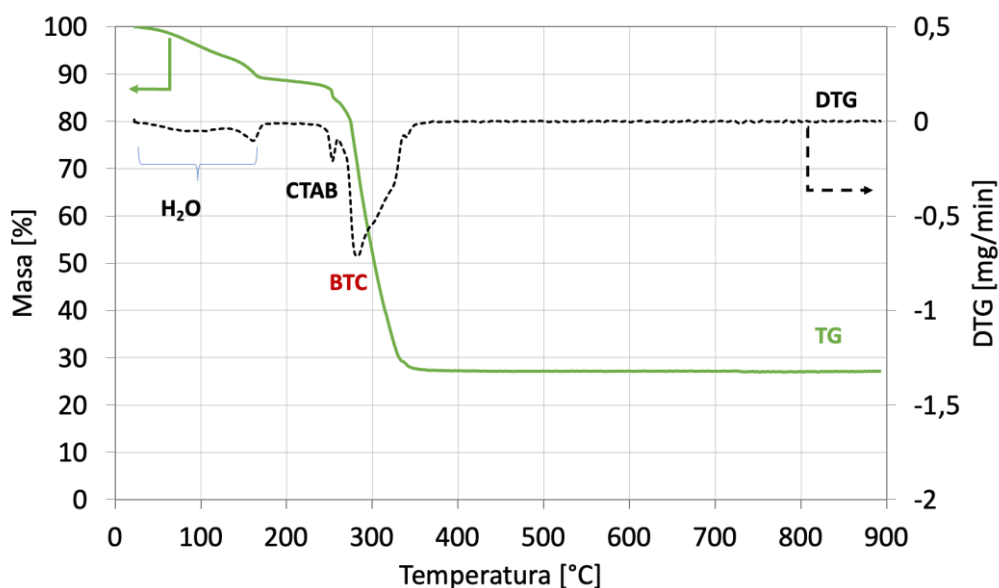
1.7.4. Stabilność termiczna materiałów HKUST-1

Wyniki analiz termograwimetrycznych badanych materiałów HKUST-1 zestawiono na Rys. 71 i 72. Dla obu próbek pierwszy ubytek masy - odparowanie fizycznie zaadsorbowanej wody - występuje do 110°C . Struktura HKUST-1 łatwo adsorbuje wodę, gdyż posiada niewysycony koordynacyjnie klaster metaliczny - można ją usunąć poprzez ogrzewanie materiału w ok. 110°C . Obserwuje się wówczas zmianę zabarwienia próbki z niebieskiej na granatową. Drugi ubytek masy, obserwowany do ok. 270°C dla próbki HKUST-1 oraz do ok. 250°C dla HKUST-1_M, jest związany z odparowaniem wody

zaadsorbowanej chemicznie na atomach Cu lub rozpuszczalnika (DMF), który pozostał w porach HKUST-1. W przypadku HKUST-1_M, w 240–260°C odnotowano szybki ubytek masy (4,2%), który można przypisać rozkładowi termicznemu CTAB. Obecność CTAB w próbce została również potwierdzona przy użyciu analizy FT-IR (Rys. 70a). Dalszy ubytek masy był spowodowany postępującym utlenieniem linkera organicznego, co ostatecznie prowadzi do degradacji struktury MOF.



Rysunek 71. Krzywe TG i DTG próbki HKUST-1.



Rysunek 72. Krzywe TG i DTG próbki HKUST-1_M.

Wytworzone materiały typu HKUST-1 charakteryzują się zbliżoną stabilnością termiczną. Stwierdzono, że materiał uzyskany solwotermalnie (HKUST-1) był stabilny do 286°C, natomiast ten otrzymany w obecności surfaktanta (HKUST-1_M) zaczął się rozkładać w temperaturze niższej o 25°C (Tab. 26). Można więc stwierdzić, że dodatek surfaktanta tylko w niewielkim stopniu zmniejszył stabilność termiczną szkieletu HKUST-1. Ubytek masy będący efektem rozkładu linkera BTC w próbce HKUST-1 wyniósł około 36%. Znacznie większy, ponad 56,4% ubytek masy obserwowano dla próbki HKUST-1_M, jednak wynikał on z obecności wolnych miejsc w klastrach metalicznych. w syntezie wspomaganej CTAB. Kationowy środek powierzchniowo czynny (CTA⁺) koordynuje do BTC³⁻ uniemożliwiając połączenie się z Cu²⁺, powodując w ten sposób większe defekty braku klastra w strukturze MOF, co potwierdza obserwacje wynikające z analizy widma XPS O 1s (Rys. 68).

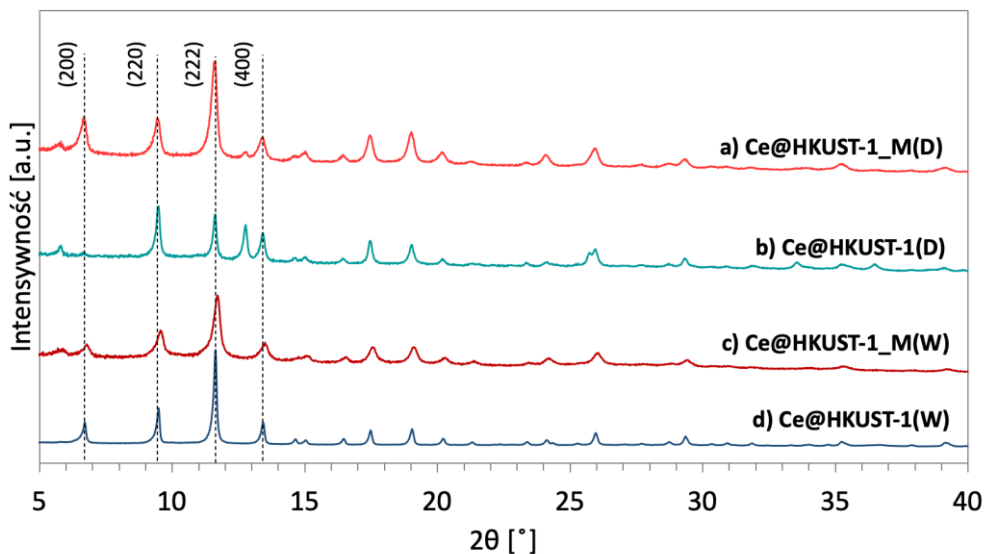
Tabela 26. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach HKUST-1 i HKUST-1_M.

Próbka	Trozkładu linkera	Zawartość linkera
	[°C]	[% mas.]
HKUST-1	286	36,8
HKUST-1_M	261	56,4

1.8. Wpływ osadzania ceru na właściwości fizykochemiczne HKUST-1

1.8.1. Struktura krystalograficzna i morfologia Ce@HKUST-1

Dyfraktogramy materiałów hybrydowych uzyskanych w wyniku impregnacji suchej (D) i mokrej (W) struktur HKUST-1 azotanem(V) ceru(III), tj. Ce@HKUST-1(W), Ce@HKUST-1(D), Ce@HKUST-1_M(W) i Ce@ HKUST-1_M(D), przedstawiono na Rys. 73. Widoczne są tam refleksy w takich samych pozycjach, jak na dyfraktogramach nośników (tj. HKUST-1 i HKUST-1_M) – przy kątach 2θ ok. 6,6; 9,4; 11,5 i 13,4° odpowiadających płaszczyznom (200), (220), (222) i (400). Osadzenie ceru nie wpłynęło na krystaliczność materiału i integralność szkieletu MOF. Nie zaobserwowano refleksów pochodzących od fazy cerowej.



Rysunek 73. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Ce@HKUST-1 i Ce@HKUST-1_M otrzymanych metodą impregnacji suchej (a, b) i mokrej (c, d).

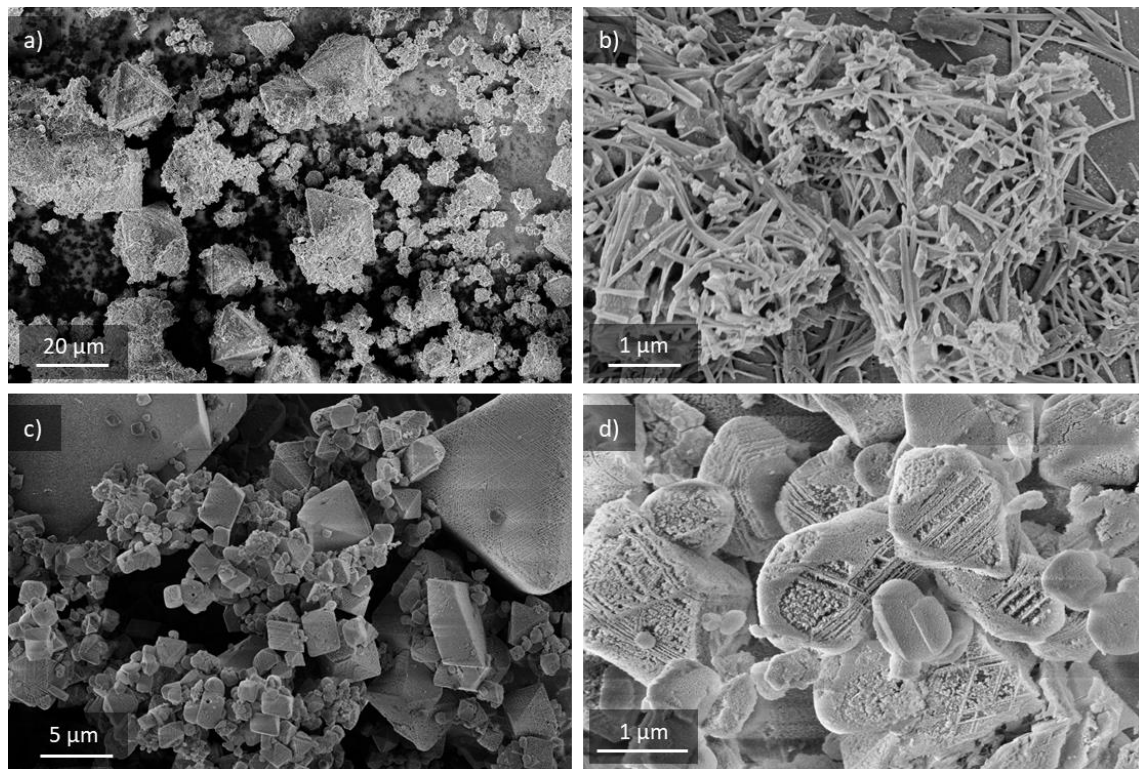
Średnie wielkości krystalitów próbek HKUST-1 i HKUST-1_M obliczone z równania Scherrera dla płaszczyzn (200), (220), (222) i (400) zestawiono w Tab. 27. Po impregnacji HKUST-1 i HKUST-1_M wielkość krystalitów HKUST-1 w płaszczyźnie (200) i (220) zmniejszyła się o około 30-40%. Natomiast wielkość krystalitów w płaszczyznach (222) i (400) wzrosła o około 20%. Największy wzrost zaobserwowano w płaszczyźnie (222) krystalitów HKUST-1 po impregnacji na mokro (z 52,93 do 79,46 nm).

Tabela 27. Średnie wielkości krystalitów HKUST-1 próbek Ce@HKUST-1 obliczone dla płaszczyzn (200), (220), (222) i (400).

Próbka	Rozmiar krystalitów HKUST-1 [nm]			
	D ₂₀₀	D ₂₂₀	D ₂₂₂	D ₄₀₀
Ce@HKUST-1(D)	63,30	63,44	63,55	45,47
Ce@HKUST-1_M(D)	31,66	39,64	45,40	31,83
Ce@HKUST-1(W)	63,33	79,32	79,46	63,66
Ce@HKUST-1_M(W)	39,58	45,32	35,31	35,37

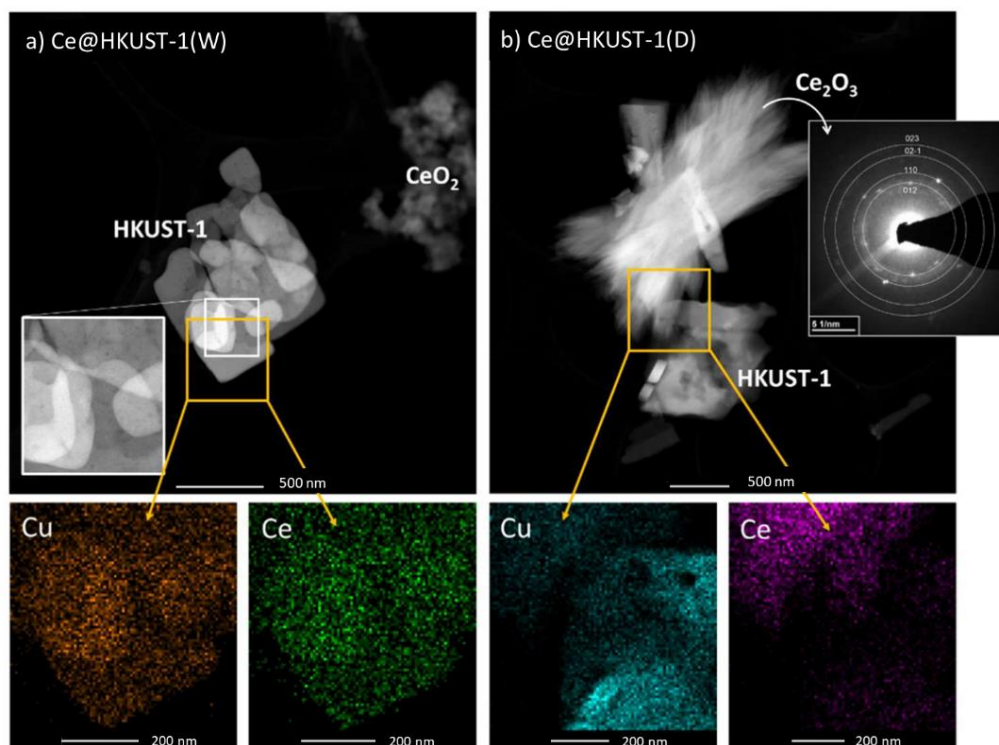
Obrazy SEM powierzchni materiałów Ce@HKUST-1 przedstawiono na Rys. 74 i 75. Impregnacja sucha HKUST-1 (Ce@HKUST-1(D)) doprowadziła do równomiernego pokrycia cząstek HKUST-1 prętami CeO_x [315] o długości od 200 nm do 2 μm (Rys. 74a i b oraz Rys. 75b). Za pomocą techniki SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) w próbce tej stwierdzono obecność nie tylko Ce⁴⁺, ale również tlenku Ce₂O₃ (Rys. 75b).

Można zauważyć, że faza cerowa naniesiona metodą impregnacji mokrej (Ce@HKUST-1(W)) występuje w formie kulistych cząstek CeO₂ o średnicy od 200 nm do 1 μm (Rys. 74c i d).



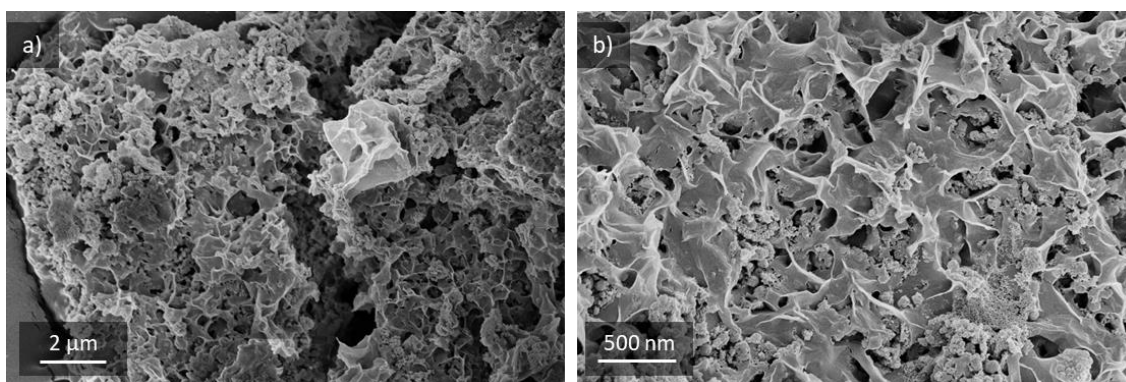
Rysunek 74. Obrazy mikroskopowe SEM próbek Ce@HKUST-1(D) (a,b) i Ce@HKUST-1(W) (c,d).

Mapy rozmieszczenia pierwiastków (Rys.75) wskazują, że dyspersja miedzi jest równomierna w obu próbkach, jednak sposób impregnacji wpłynął na morfologię fazy cerowej, jak również na stopień utlenienia ceru. Stwierdzono również, że niezależnie od sposobu wprowadzenia ceru, nanokryształy tlenku ceru były rozmieszczone zarówno na powierzchni HKUST-1, jak i tworzyły aglomeraty, które nie były przyłączone do MOF (Rys. 75).



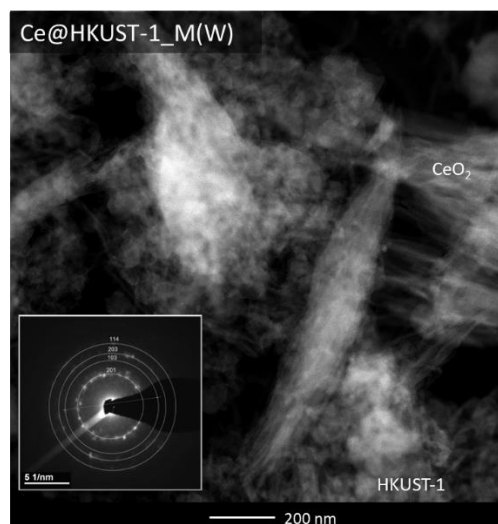
Rysunek 75. Obrazowanie z wykorzystaniem techniki HAADF-STEM próbek Ce@HKUST-1(W) (a) i Ce@HKUST-1(D) (b) z mapami rozmieszczenia pierwiastków Cu i Ce.

Zdjęcia SEM powierzchni próbki Ce@HKUST-1_M(W) przedstawiono na Rys. 76. Usunięcie CTA⁺ z HKUST-1 powoduje, że szkielet ma ładunek ujemny, co ułatwia przyłączenie kolejnego kationu metalu do szkieletu i zapewniając dobrą dyspersję tego metalu. Inaczej niż w pracy Tan i wsp. [174], którzy wymienili CTA⁺ na Co, Ni, Ce itp., impregnacja otrzymanego w tej pracy HKUST-1_M azotanem(V) ceru(III) spowodowała powstanie cienkich, nieregularnych arkuszy CeO_x wokół małych krystalitów MOF (Rys. 76) tworzących złożone struktury przypominające „gąbki”.



Rysunek 76. Obrazy mikroskopowe SEM próbki Ce@HKUST-1_M(W).

Jak wynika z pomiarów SAED i EDS, struktura przypominająca gąbkę to CeO_2 (Rys. 77). Na Rys. 76b widać również, że niektóre krystality MOF w $\text{Ce@HKUST-1}_M(\text{W})$ mają kształt podobny do pierścienia, co świadczy o eliminacji cząsteczek CTAB.



Rysunek 77. Obraz mikroskopowy HAADF-STEM próbki $\text{Ce@HKUST-1}_M(\text{W})$ z dyfrakcją elektronów SAED fazy CeO_2 .

Chitsaz i in. [316] badali wpływ CTAB na krystalizację metodą współstrącania nano- CeO_2 z użyciem uwodnionego azotanu(V) ceru(III) jako prekursora tlenku ceru. Uzyskane nanocząsteczki CeO_2 o średnicy około 5 nm posiadały sześcienną strukturę fluorytu. Kim i in. [317] syntetyzowali mikro-gąbki nanocząstek $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ zawierających 6% mas. Cu mieszając wodne roztwory azotanów ceru i miedzi z naturalnymi biopolimerami - dekstranem i ksyloglukanem. W swojej pracy jako pierwszy etap stosowali liofilizację mieszaniny tlenku metalu i dekstranu, co pozwoliło na powstanie porowatych monolitów i zminimalizowanie efektu spiekania kryształów uzyskanego materiału na etapie ogrzewania w 600°C .

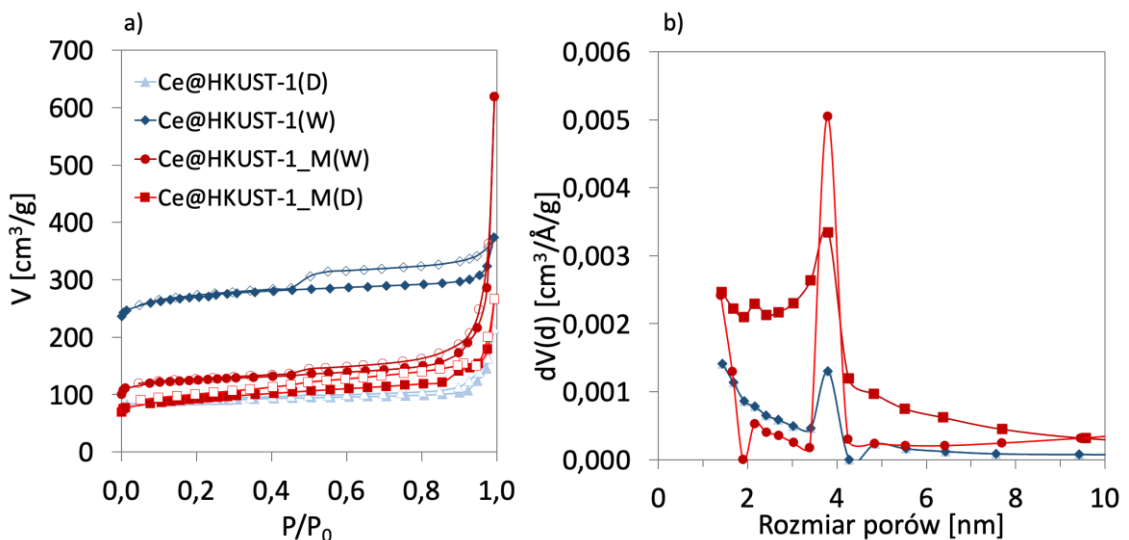
W tej pracy mokrą impregnację HKUST-1_M prowadzono z użyciem etanolu (Podrozdział III.3.1.2.), co prawdopodobnie umożliwiło usunięcie CTA^+ z porów szkieletu HKUST-1 . Prawdopodobnie w roztworze etanolowym CTA^+ oddziaływał z $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, a podczas etapu ogrzewania nastąpił rozkład termiczny soli Ce, w wyniku której NO_x uległy desorpcji z azotanów co ułatwiło spalanie CTAB. Zgodnie z wynikami badań Pan i in. [318] na morfologię CeO_2 uzyskanego w obecności CTAB wpływa stosunek $\text{Ce}^{3+}/\text{CTAB}$, temperatura oraz czas syntezy. Stwierdzono, że w temperaturze $<140^\circ\text{C}$ powstają nanopłytki tlenku ceru, natomiast gdy temperatura wzrasta do 140°C

ich geometria zmienia się z nieregularnej na heksagonalną. Zaobserwowano również, że wydłużenie czasu syntezy CeO_2 powoduje przekształcenie się nanopłytek w nanopręty. W tej pracy synteza tlenku ceru na HKUST-1 była prowadzona przez 3 h, zatem była stosunkowo krótka a to może tłumaczyć powstanie cienkich płytek CeO_2 między krystalitami HKUST-1.

Badania morfologii kompozytów HKUST-1 z CeO_x prowadzone za pomocą technik mikroskopowych SEM i TEM wykazały, że dyspersja tlenku ceru na próbce HKUST-1 była mniej jednorodna niż w przypadku materiału HKUST-1_M. Można zatem stwierdzić, że proces nanoszenia ceru na HKUST-1 otrzymanego w obecności CTAB pozwolił na otrzymanie bardziej homogenicznych próbek ze względu na wymianę kationów CTA^+ na Ce^{3+} zgodnie z mechanizmem opisanym w [174].

1.8.2. Właściwości teksturalne materiałów Ce@HKUST-1

Izotermy adsorpcji-desorpcji N_2 na materiałach Ce@HKUST-1 otrzymanych na drodze suchej i mokrej impregnacji azotanem(V) ceru(III) przedstawiono na Rys. 78. Kształt tych izoterm jest podobny do izoterm odpowiednich nośników i odpowiada typowi II/IV. Na izotermach Ce@HKUST-1(D) i (W) widoczna jest pętla histerezy H4 podobna do tej na izotermie HKUST-1 (Rys. 65), co świadczy o obecności mezoporów szczelinowych. Mezopory te mają szerokość około 4 nm (Rys. 78b).



Rysunek 78. Izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 w 77 K (pełne symbole-adsorpcja, puste symbole-desorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów Ce@HKUST-1 .

Po impregnacji powierzchnia S_{BET} HKUST-1 zmalała do 318 i 958 m^2/g (czyli o 68,3 i 4,5%) odpowiednio dla Ce@HKUST-1(D) i Ce@HKUST-1(W) (Tab. 28), co mogło być spowodowane zablokowaniem porów HKUST-1 przez nanokryształy CeO_x . Impregnacja HKUST-1_M azotanem(V) ceru(III), a następnie aktywacja termiczna w 160°C pozwoliła usunąć CTA^+ z próbek w wyniku czego S_{BET} zwiększyła się. W przypadku Ce@HKUST-1_M(W) zaobserwowano wzrost powierzchni właściwej do 444 m^2/g (tj. o 177,5% w porównaniu do powierzchni nośnika), natomiast w przypadku Ce@HKUST-1_M(D) - do 328 m^2/g (czyli o 105%). Zwiększyła się również średnia wielkość porów, ponieważ usunięcie pozostałych jonów CTA^+ doprowadziło do powstania defektów sieci krystalicznej w cząsteczkach HKUST-1_M.

Tabela 28. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek Ce@HKUST-1.

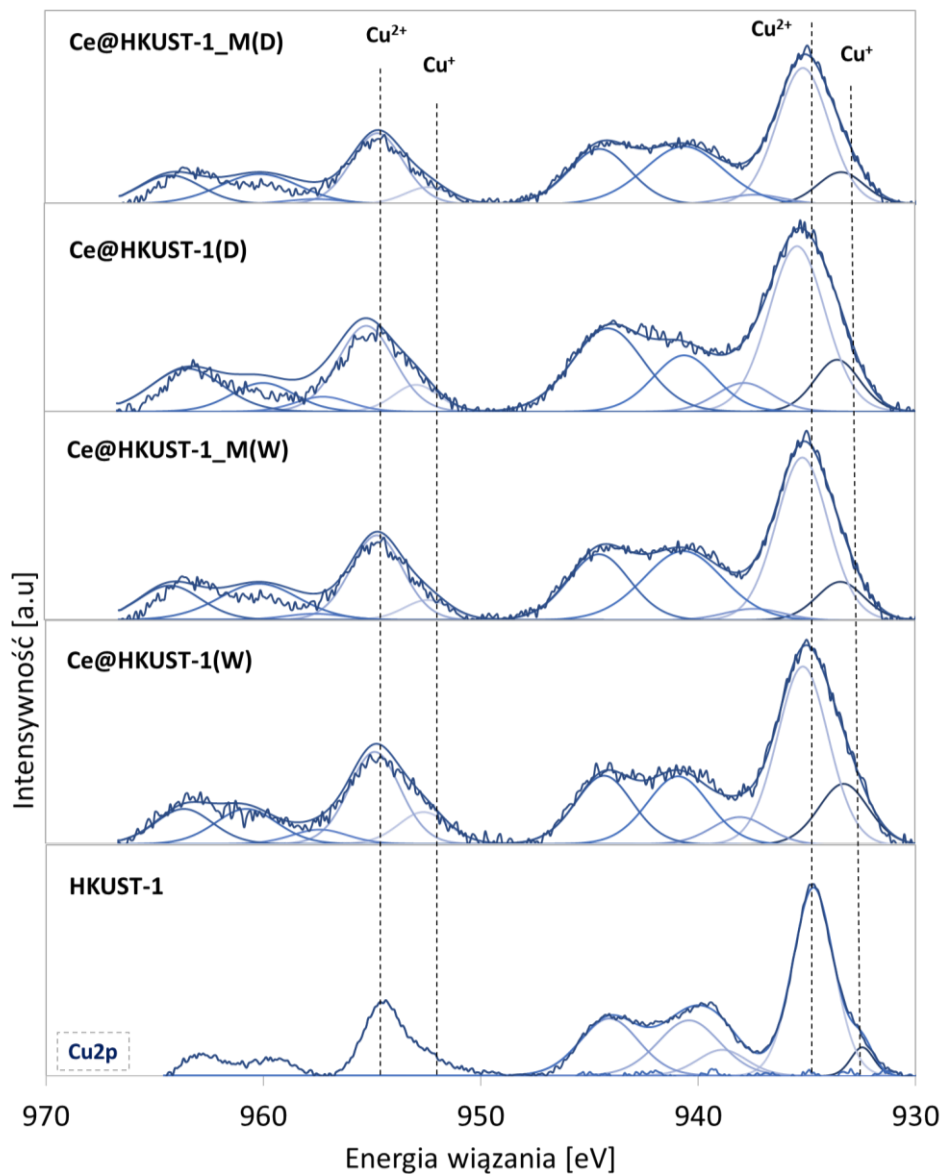
Próbka	S_{BET} [m^2/g]	$V_{\text{cal.}}$ [cm^3/g]	d [nm]
Ce@HKUST-1(W)	958	0,574	4,2
Ce@HKUST-1(D)	318	0,331	4,2
Ce@HKUST-1_M(W)	444	0,952	8,6
Ce@HKUST-1_M(D)	328	0,409	5,0

1.8.3. Analiza składu chemicznego powierzchni materiałów Ce@HKUST-1 metodą XPS

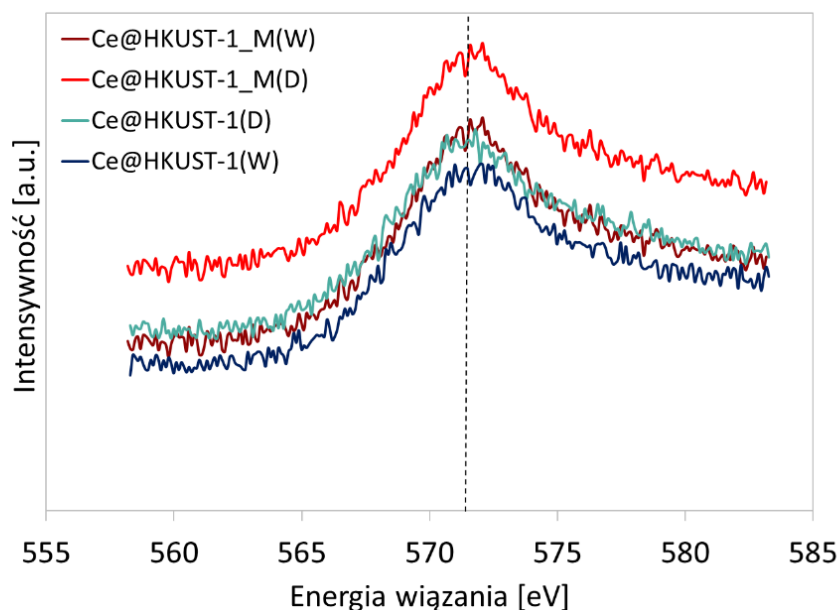
Skład powierzchni próbek Ce@HKUST-1 oznaczono metodą XPS. Na Rys. 79-82 zestawiono widma XPS pasm Cu 2p i Ce 3d tych materiałów.

Widma XPS Cu 2p próbek impregnowanych azotanem(V) ceru(III) (Rys. 79) zawierają te same piki co widmo HKUST-1 (Rys. 66). Dla BE około 935,1 i 954,8 eV widoczne są sygnały pochodzące od Cu^{2+} odpowiadające sygnałom Cu 2p_{3/2} i Cu 2p_{1/2} oraz satelity „shake-up” przy około 944 eV. Obecność jonów Cu^+ potwierdzają sygnały przy BE około 933,6 i 952,3 eV [298]. Dla materiałów impregnowanych widoczne jest przesunięcie pasm w stosunku do odpowiednich pasm nośnika, które może być wynikiem silnej interakcji pomiędzy kationami miedzi w klastrach MOF a kationami ceru na jego powierzchni. Dla rozróżnienia stanów elektronowych Cu^+ i Cu^0 w Ce@HKUST-1 zarejestrowano widma CuLMM. Piki Augera CuLMM (Rys. 80) występują przy tej samej BE co w HKUST-1 i HKUST-1_M (przy ok. 571,5 eV) co potwierdza obecność wyłącznie jonów Cu^+ .

Stosunek $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ w próbkach Ce@HKUST-1 uzyskanych różnymi metodami wynosi: 1,69 dla Ce@HKUST-1(W), 1,55 dla Ce@HKUST-1_M(W), 1,63 dla Ce@HKUST-1(D) i 1,60 dla Ce@HKUST-1_M(D). We wszystkich próbkach stężenie jonów Cu^{2+} jest większe od stężenia Cu^+ . Stwierdzono również, że po naniesieniu ceru na HKUST-1 i HKUST-1_M udział jonów Cu^+ był większy, co mogło być spowodowane transferem tlenu z Cu^{2+} do Ce^{3+} , a zatem reakcji redoks do Cu^+ i Ce^{4+} (13). To z kolei może to wskazywać na silne interakcje między klastrami miedziowymi, a naniesioną na HKUST-1 fazą CeO_x .



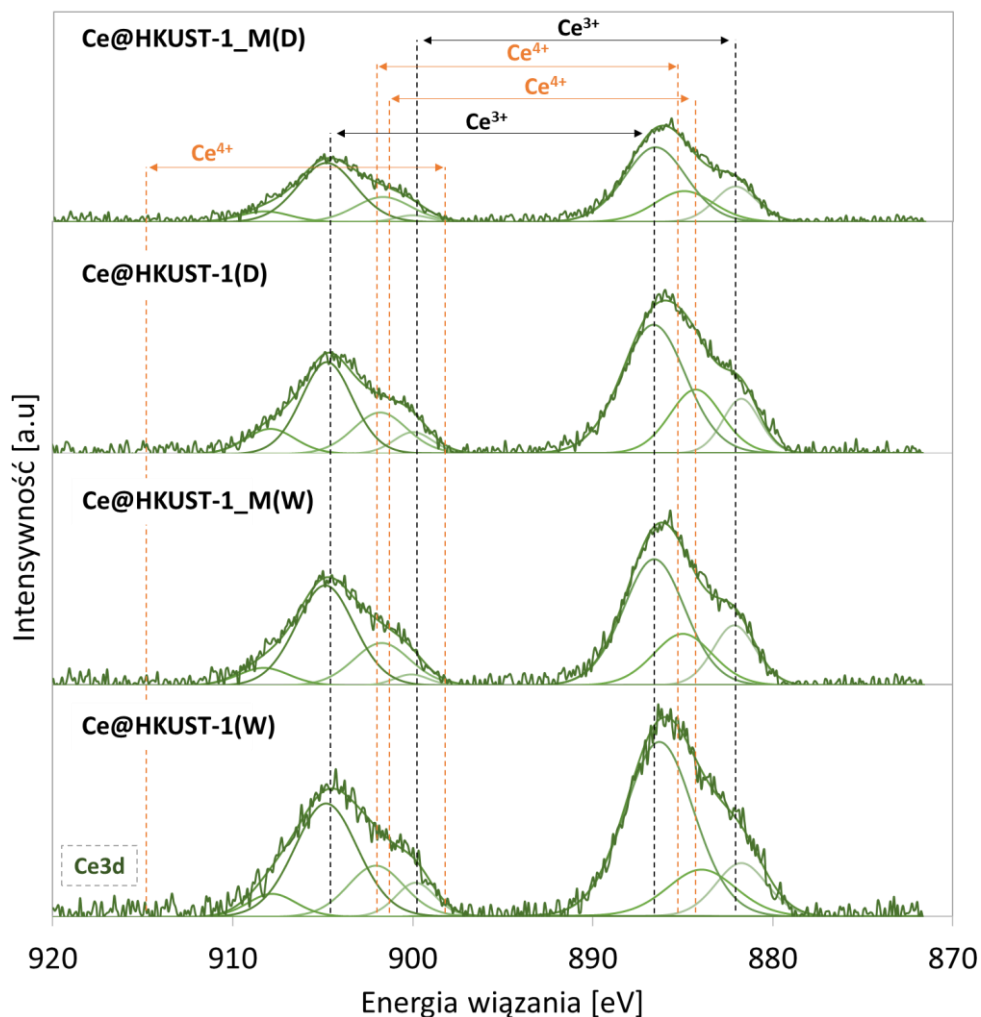
Rysunek 79. Widma XPS Cu 2p próbek Ce@HKUST-1.



Rysunek 80. Widma Augera CuLMM próbek Ce@HKUST-1.

Widma XPS Ce 3d próbek Ce@HKUST-1 (Rys. 81) zawierają kilka pików charakterystycznych dla ceru na +3 i +4 stopniu utlenienia. O występowaniu obu form ceru świadczą dublety, które są ze sobą związane, a ich rozszczepienie wynosi około 18,4 eV. Obecność Ce^{3+} potwierdza również obecność trzech singletów przy BE = 881,8; 899,9 oraz 904,7 eV [319]. W dyskutowanym przypadku dominowały piki odpowiadające kationom Ce^{3+} , a dla kationów Ce^{4+} obecne są tylko dwa dublety przy BE = 901,8 i 883,3 eV oraz 901,1 i 887,8 eV.

Stosunek $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ wynosi 1,69 dla Ce@HKUST-1(W), 1,62 dla Ce@HKUST-1(D), 1,66 dla Ce@HKUST-1_M(W) i 1,63 dla Ce@HKUST-1_M(D). Można więc stwierdzić, że nie ma znaczącej różnicy w udziale obu kationów na powierzchni wszystkich próbek oraz ani dodatek CTAB do syntezy HKUST-1, ani metoda impregnacji nie wpłynęły na stopień utlenienia Ce.



Rysunek 81. Widma XPS Ce 3d próbek Ce@HKUST-1.

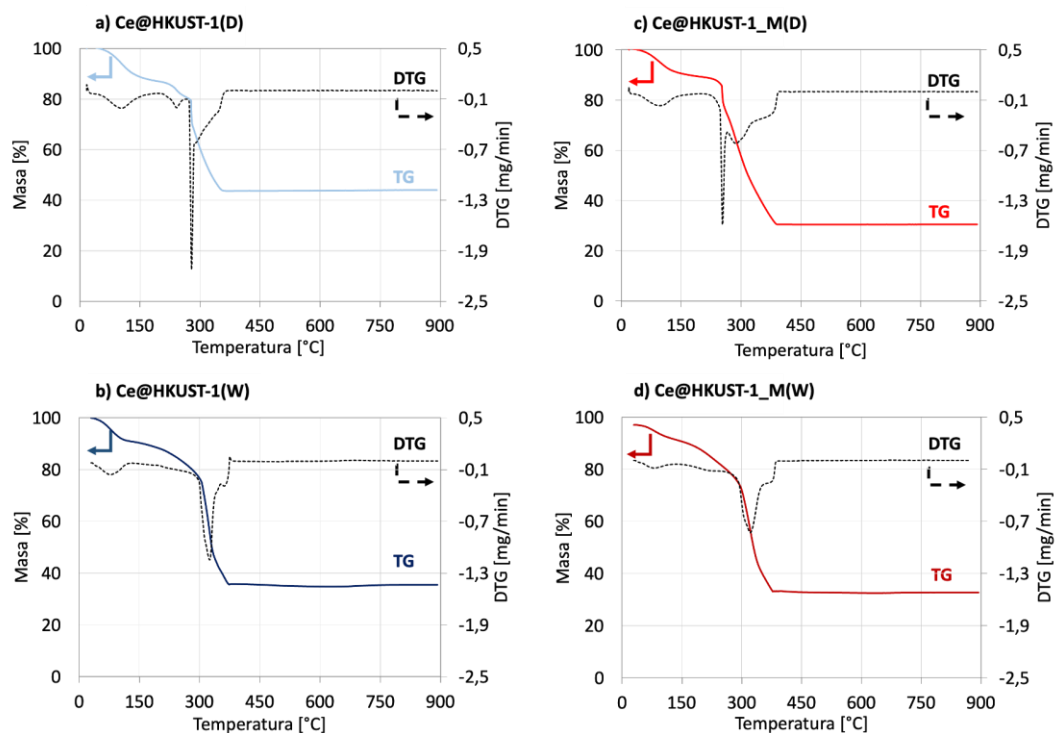
1.8.4. Stabilność termiczna materiałów Ce@HKUST-1

Krzywe TG-DTG próbek uzyskanych różnymi metodami materiałów Ce@HKUST-1 przedstawiono na Rys. 82. Na krzywych TG i DTG wszystkich próbek widoczny jest niewielki ubytek masy z maksimum w temperaturze 110°C, który odpowiada odparowaniu wilgoci. Na krzywych TG, do 250°C dla próbek Ce@HKUST-1(W) i Ce@HKUST-1(D) (Rys. 82a i b) oraz do 230°C dla Ce@HKUST-1_M(D) i Ce@HKUST-1_M(W) (Rys. 82c i d), widoczny jest ubytek masy, który można przypisać odparowaniu chemicznie zaadsorbowanej wody lub rozpuszczalnika pozostałego w porach szkieletu po syntezie MOF.

Materiały otrzymane w wyniku impregnacji HKUST-1_M nie wykazują ubytku masy w obszarze 250°C (Rys. 82b i d) przypisywanemu wcześniej rozkładowi CTAB

(Rys. 72), potwierdzając, że w wyniku impregnacji nośnika HKUST-1_M azotanem(V) ceru(III), resztkowy CTA⁺ został usunięty.

Na krzywych TG i DTG wszystkich próbek widoczny jest jeszcze jeden znaczący ubytek masy, który można przypisać spalaniu cząsteczek BTC i postępującej degradacji szkieletu MOF. Jednak na krzywych DTG próbek otrzymanych w wyniku impregnacji suchej (Rys. 82a i c) ubytek ten następuje dużo gwałtowniej (ostrzy pik w ok. 250°C).



Rysunek 82. Krzywe TG-DTG próbek Ce@HKUST-1 otrzymanych w wyniku impregnacji suchej (a, c) i impregnacji mokrej (b, d).

Impregnacja azotanem(V) ceru(III) zmniejszyła stabilność termiczną wszystkich próbek, efekt ten jest bardziej znaczący w przypadku próbek, w których nośnikiem był HKUST-1 uzyskany w obecności CTAB, tj. Ce@HKUST-1_M(W) i Ce@HKUST-1_M(D) (Tab. 29). Degradacja termiczna linkera w strukturze MOF zachodzi od ok. 250°C dla próbek Ce@HKUST-1 i od ok. 220°C dla próbek Ce@HKUST-1_M. Zmniejszenie stabilności termicznej materiałów z osadzonym cerem w stosunku do stabilności nośników jest efektem silnej interakcji pomiędzy fazą cerową na powierzchni MOF, a klastrami miedziowymi, na co wskazują również widma XPS Cu 2p tych próbek (Rys. 79). Całkowity ubytek masy wynikający z rozkładu linkera BTC wyniósł około 36% dla próbek Ce@HKUST-1 i ponad 52% dla próbek Ce@HKUST-1_M, a zatem podobnie do wartości zaobserwowanych dla samych

nośników (Tab. 26). Metoda nanoszenia fazy cerowej nie wpływa na stabilność termiczną próbek. Bardziej istotny okazał się być sposób preparatyki nośnika, gdyż prawdopodobnie determinuje to siłę wiązania w strukturze szkieletu lub liczbę defektów.

Tabela 29. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach Ce@HKUST-1.

Próbka	T rozkładu linkera	Zawartość linkera
	[°C]	[% mas.]
Ce@HKUST-1(D)	271	35,8
Ce@HKUST-1(W)	270	36,1
Ce@HKUST-1_M(D)	229	57,9
Ce@HKUST-1_M(W)	235	52,1

1.9. HKUST-1 i Ce@HKUST-1 - podsumowanie

Metodą solwotermalną konwencjonalną i z użyciem modulatora otrzymano materiały o topologii HKUST-1, które następnie wykorzystano jako nośniki fazy cerowej. Impregnację HKUST-1 przeprowadzono metodą moką (W) i suchą (D). Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że:

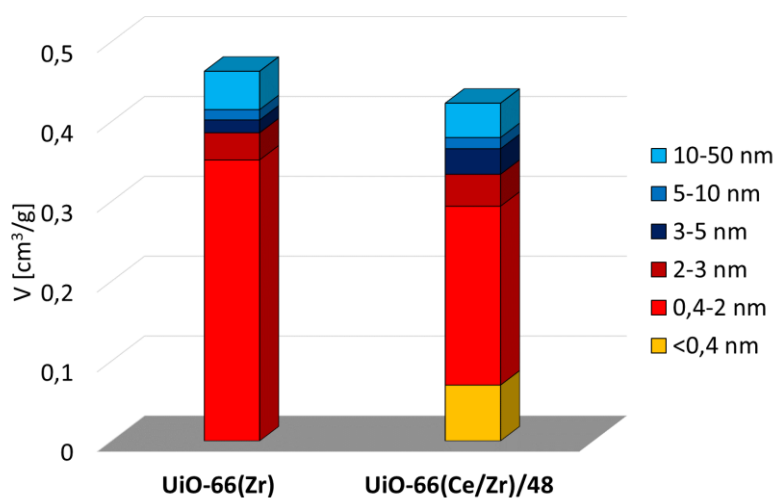
- metoda syntezy HKUST-1 wywiera istotny wpływ na morfologię, powierzchnię właściwą i stabilność termiczną tego materiału,
- otrzymane struktury HKUST-1 i HKUST-1_M zawierają jony Cu^{2+} jak i Cu^+ . Metoda syntezy wpływa na wartość stosunku $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Zastosowanie CTAB w syntezie HKUST-1_M skutkuje tworzeniem się defektów strukturalnych, co objawia się większym stężeniem jonów Cu^+ niż w próbce HKUST-1,
- zastosowane metody impregnacji materiałów o topologii HKUST-1 azotanem(V) ceru(III) nie wpłynęły na krystaliczność próbek,
- naniesienie tlenku ceru na HKUST-1 otrzymanym w obecności CTAB (niezależnie od metody impregnacji) pozwoliło na otrzymanie bardziej homogenicznych próbek, ponieważ jony CTA^+ można było częściowo wymienić na jony ceru,
- impregnacja próbek HKUST-1 i HKUST-1_M azotanem(V) ceru(III) zwiększa stężenie jonów Cu^+ w wyniku transferu tlenu z Cu^{2+} do Ce^{3+} , co wskazuje na silne oddziaływanie między klastrami Cu w HKUST-1 z naniesioną fazą CeO_x ,

- zmniejszona stabilność termiczna próbek Ce@HKUST-1 jest efektem silnego oddziaływania Cu-Ce. Interakcja Cu-Ce jest silniejsza w przypadku próbek, w których tlenki ceru osadzono na HKUST-1_M.

2. Sorpcja CO₂ i benzenu na UiO-66 i MOF-808

Pomiary adsorpcji/desorpcji CO₂ i benzenu na UiO-66 i MOF-808 zawierających w klastrach cer i cyrkon umożliwiły określenie objętości mikro- i mezoporów tych materiałów, poznanie mechanizmu adsorpcji CO₂ na tych szkieletach oraz ocenić ich pojemność sorpcyjną względem CO₂. Wyniki zestawiono na Rys. 83-84 oraz w Tab. 30-33.

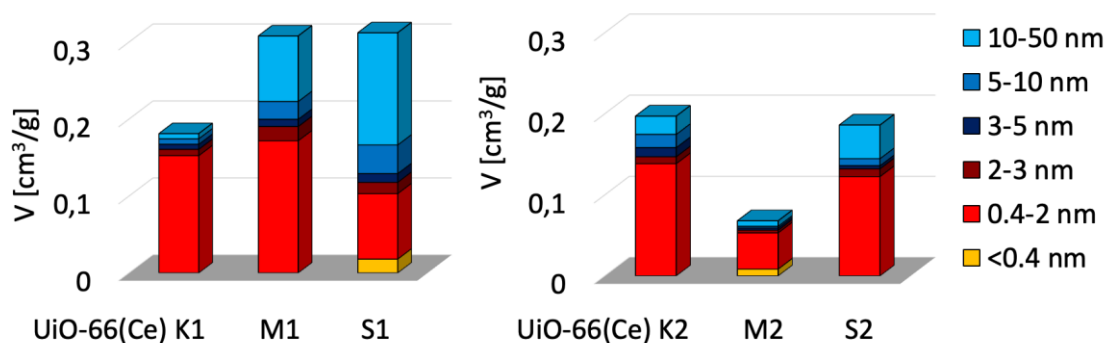
Testy sorpcji CO₂ w 25°C wykazały, że otrzymane materiały UiO-66 zawierają zarówno mikro-, jak i mezopory (Tab. 30), jednak w większości próbek przeważają objętościowo mikropory. Próbka UiO-66(Zr) zawiera głównie mikropory o średnicach 0,4-2 nm (Rys. 83), co potwierdza wyniki niskotemperaturowej sorpcji N₂ (Rys. 32). Częściowe zastąpienie cyrkonu cerem (UiO-66(Ce/Zr)/48) powoduje zmniejszenie całkowitej objętości porów oraz utworzenie submikroporów, czyli porów o średnicach poniżej 0,4 nm (Rys. 83 i Tab. 30). Również objętość mezoporów była większa niż w próbce UiO-66(Zr). Obecność mezoporów w UiO-66(Ce/Zr)/48 została również potwierdzona badaniami niskotemperaturowej sorpcji azotu (Rys. 33).



Rysunek 83. Rozkład objętości sub-mikroporów (<0,4–2 nm), mikroporów (0,4–2 nm) i mezoporów (2–50 nm) w UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr).

Metoda syntezy UiO-66(Ce) wpływa na dystrybucję objętości porów materiałów otrzymanych przy M:L = 1:1 (Tab. 30, Rys. 84). Materiał UiO-66(Ce) uzyskany w syntezie solwotermalnej konwencjonalnej (K) wykazuje największy udział mikroporów w całkowitej objętości porów (0,152 cm³/g, co stanowi 81,6%). Próbki uzyskane w syntezie wspomagananej mieszaniami i ultradźwiękami wykazują udział mikroporów, odpowiednio 44 i 67%, jednak objętość mikroporów w próbce

UiO-66(Ce)M1 była nieco większa niż w UiO-66(Ce)K1 i wynosiła 0,172 cm³/g. Objętości całkowite (mikro- i mezoporów) próbek UiO-66(Ce) otrzymane w syntezach S i M były podobne i wynosiły odpowiednio 0,312 i 0,308 cm³/g, jednak w tej pierwszej przeważały mezopory (0,203 cm³/g, co stanowiło 67% całkowitej objętości porów w próbce).



Rysunek 84. Rozkład objętości sub-mikroporów (<0,4), mikroporów (0,4–2 nm) i mezoporów (2–50 nm) w UiO-66(Ce) uzyskanych przy M:L = 1 i M:L = 2.

Łącząc wyniki pomiarów XRD (Tab. 10) oraz sorpcji benzenu i CO₂ (Tab. 30) materiałów UiO-66(Ce) można zauważyć, że udział mezoporów wzrasta wraz ze zmniejszaniem się wielkości krystalitów. Na przykład UiO-66(Ce) otrzymany w syntezie sonochemicznej (S) charakteryzuje się najmniejszą wielkością krystalitów i największym udziałem mezoporów. Prawdopodobnie krystality UiO-66(Ce) tworzą układy, w którym między cząsteczkami obecne są puste mezoporowate przestrzenie. Takich przestrzeni jest więcej, gdy mniejsze krystality są losowo upakowane [320].

Stosunek M:L również miał wpływ na właściwości teksturalne UiO-66(Ce) otrzymanych w wyniku syntez wspomaganych mieszkaniem (M) lub ultradźwiękami (S). Próbka UiO-66(Ce)M2 była niehomogeniczna i zawierała niepożądany mrówczan ceru, co negatywnie wpłynęło na jej objętość. W przypadku próbek oznaczonych S można zauważyć, że niedomiar linkera w syntezie wpłynął negatywnie na ich całkowitą objętość (0,186 cm³/g). Wpływ ten był mniej widoczny dla materiałów otrzymanych w wyniku statycznej syntezy konwencjonalnej (K), a objętości mikro- i mezoporów w próbkach UiO-66(Ce)K1 i K2 były porównywalne.

Tabela 30. Objętość porów, średni rozmiar mezoporów oraz udział mikro- i mezoporów w materiałach UiO-66 wyznaczony na podstawie sorpcji CO₂ i benzenu (model szczelinowy).

	V _{mik} [cm ³ /g]	V _{mez} [cm ³ /g]	V _{mik} +V _{mez} [cm ³ /g]	d _{mez} [nm]	V _{mik} [%]	V _{mez} [%]
UiO-66(Zr)	0,389	0,088	0,477	6,49	81,6	18,4
UiO-66(Ce/Zr)/48	0,294	0,101	0,395	5,32	74,4	25,6
UiO-66(Ce)K1	0,152	0,029	0,181	4,37	84,2	15,8
UiO-66(Ce)K2	0,138	0,059	0,197	5,98	70,3	29,7
UiO-66(Ce)M1	0,172	0,136	0,308	7,94	55,8	44,2
UiO-66(Ce)M2	0,053	0,015	0,068	5,42	78,1	21,9
UiO-66(Ce)S1	0,103	0,209	0,312	10,42	33,0	67,0
UiO-66(Ce)S2	0,123	0,064	0,186	7,99	65,9	34,1

Pojemność sorpcyjną względem CO₂ materiałów UiO-66(Zr), UiO-66(Ce/Zr)/48 i UiO-66(Ce) w 25°C wraz z udziałem adsorpcji odwracalnej i nieodwracalnej zestawiono w Tab. 31. Największą pojemność sorpcyjną wykazują UiO-66(Ce/Zr)/48 (1,89 mmol CO₂/g) oraz UiO-66(Zr) (1,83 mmol CO₂/g). W przypadku materiałów UiO-66(Ce) wyższe pojemności sorpcyjne CO₂ odnotowano dla materiałów syntetyzowanych przy M:L = 1. Testy adsorpcji i desorpcji CO₂ ujawniły, że część CO₂ adsorbowała się na MOF nieodwracalnie (tzn. nie uległa całkowitej desorpcji w próżni w temperaturze 25°C). Nieodwracalna adsorpcja CO₂ na UiO-66(Zr) została opisana jedynie przez Ethiraj i wsp. [321]. Ze względu na zawartość mrowczanu ceru, który prawdopodobnie w wyniku ogrzewania pod próżnią (przed sorpcją CO₂) utworzył tlenek ceru, wyniki uzyskane z użyciem UiO-66(Ce)M2 nie są dyskutowane. w tej próbce udział odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji CO₂ był na podobnym poziomie, jak w komercyjnym nanokrystalicznym CeO₂ (Rhodia).

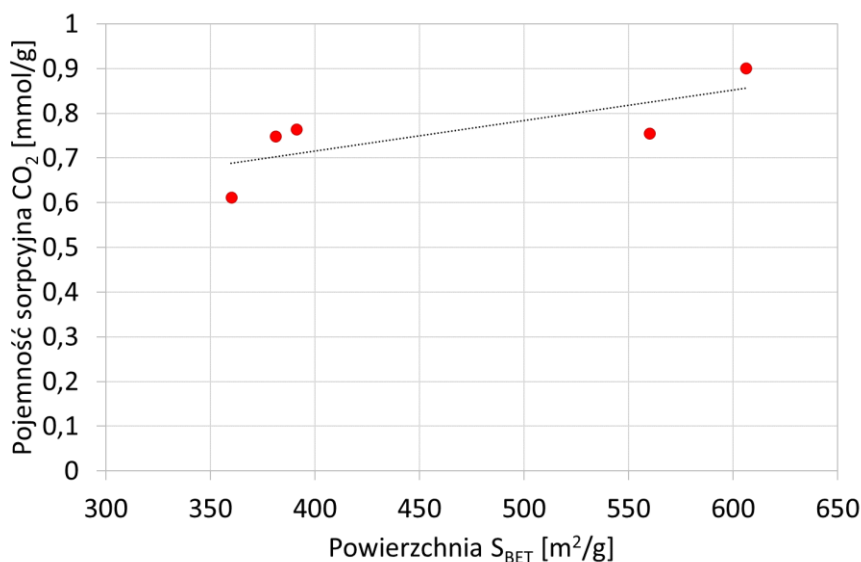
Metoda syntezy UiO-66(Ce) miała większy wpływ na ilość odwracalnie i nieodwracalnie adsorbowanego CO₂ niż stosunek M:L (Tab. 31). Procentowy udział CO₂ nieodwracalnie zaadsorbowanego na próbkach UiO-66(Ce) uzyskanych różnymi metodami maleje w następującej kolejności: S (~25%) > K (16%) > M (~7%). Nieco większy udział nieodwracalnej adsorpcji CO₂ można zaobserwować w przypadku próbek syntetyzowanych przy równomolowym stosunku ceru do BDC.

Tabela 31. Pojemność sorpcyjna CO₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) oraz udział odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji CO₂ na UiO-66.

	Adsorpcja CO ₂ w 25°C [mmol CO ₂ /g]	Udział adsorpcji. odwracalnej [%]	Udział adsorpcji nieodwracalnej [%]
UiO-66(Zr)	1,825	78,6	21,4
UiO-66(Ce/Zr)/48	1,890	88,9	11,1
UiO-66(Ce)K1	0,764	83,6	16,4
UiO-66(Ce)K2	0,612	84,6	15,4
UiO-66(Ce)M1	0,901	92,9	7,10
UiO-66(Ce)M2	0,433	58,5	41,5
UiO-66(Ce)S1	0,755	74,9	25,1
UiO-66(Ce)S2	0,749	75,1	24,9
CeO₂ (Rhodia)	0,653	47,8	52,2

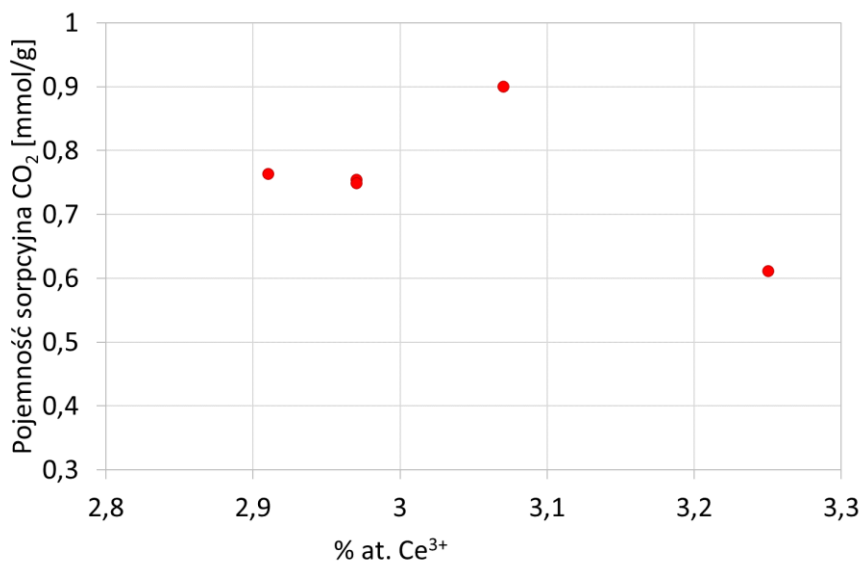
Materiał UiO-66(Ce)M1, który ma największą powierzchnię S_{BET} wykazuje również największą pojemność sorpcyjną względem CO₂; materiały UiO-66(Ce)K i S wykazują zbliżoną pojemność (Tab. 31).

Pojemność sorpcyjna CO₂ materiałów UiO-66(Ce) rośnie wraz z ich powierzchnią S_{BET} (Rys. 85).

Rysunek 85. Zależność pojemności sorpcyjnej względem CO₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) materiałów UiO-66(Ce) od ich powierzchni S_{BET} .

W podrozdziale 1.1.3. wykazano, że o ile stężenie ceru we wszystkich próbkach UiO-66(Ce) jest zbliżone, to stężenie jonów Ce³⁺ zależy od metody syntezy. Uważa się, że jony Ce³⁺ są odpowiedzialne za nieodwracalną adsorpcję CO₂, stąd próbki

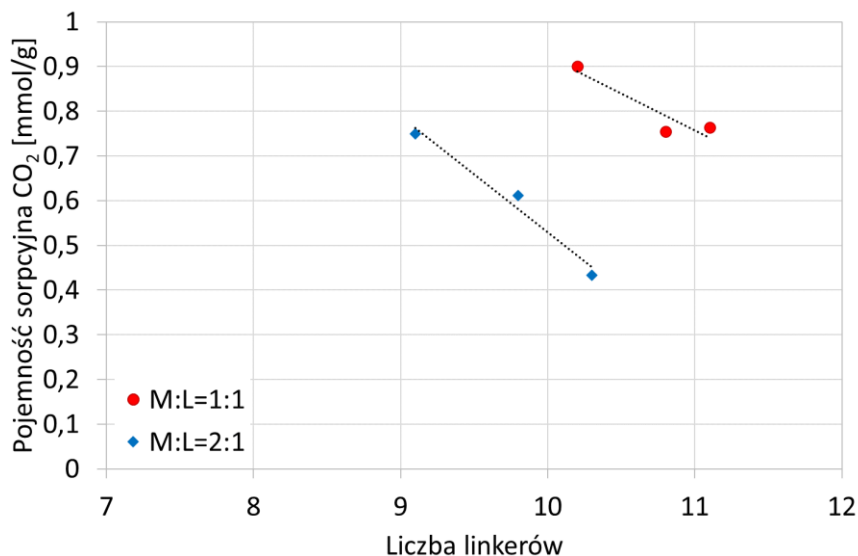
UiO-66(Ce)S mogły wykazywać największy udział nieodwracalnej adsorpcji CO₂. W próbkach tych stężenie jonów Ce³⁺ na powierzchni jest większe niż w materiałach otrzymanych metodami K i M. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy ilością jonów Ce³⁺ w materiałach UiO-66(Ce) (wyznaczoną za pomocą XPS) a ilością zaadsorbowanego przez nie CO₂ (Rys. 86). Wiadomo, że dwutlenek węgla może adsorbować zarówno na jonach Ce³⁺, jak i Ce⁴⁺, ale siła wiązania na tych pierwszych jest większa.



Rysunek 86. Zależność pojemności sorpcyjnej względem CO₂ ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 700 \text{ mmHg}$) materiałów UiO-66(Ce) od stężenia Ce³⁺ na ich powierzchni.

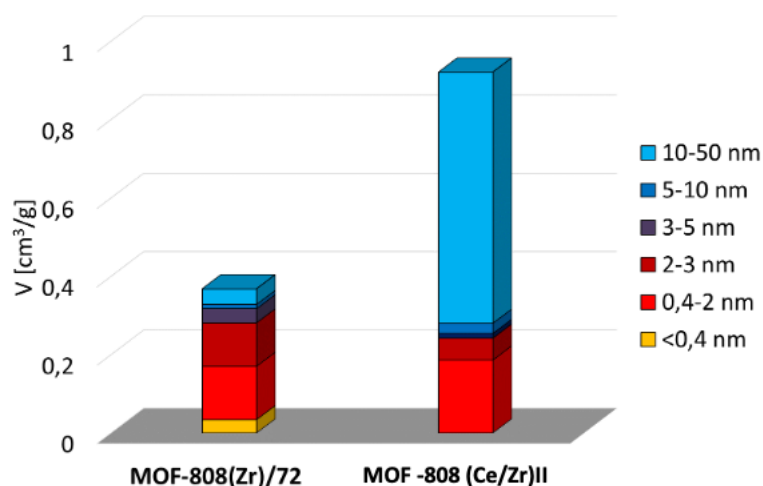
Kolejnym czynnikiem wpływającym na wielkość adsorpcji CO₂ jest stężenie defektów w postaci braku linkera w strukturze UiO-66(Ce) (Rys. 87). Stężenie tego rodzaju defektów strukturalnych przedstawiono jako liczbę cząsteczek linkera BDC skoordynowanych z jednym klastrem Ce (Podrozdział IV.1.1.4.). Wakancje linkera, jak również defekty w postaci braku klastra w szkielecie UiO-66 są normalne i nie wpływają na strukturę, ale mogą prowadzić do różnych właściwości mechanicznych, adsorpcyjnych i katalitycznych tego materiału [91]. Wu i wsp. [322] obserwowali, że defekty w postaci braku linkera zwiększają porowatość UiO-66 i mają korzystny wpływ na sorpcję CO₂. Thornton i in. [323] stwierdzili, że wielkość adsorpcji CO₂ pod niskim ciśnieniem (do 1 bara) malała wraz ze wzrostem liczby defektów, a pod wysokim ciśnieniem (do 35 barów) rosła wraz z ilością defektów. Ponadto wolne przestrzenie powstałe w UiO-66 z powodu braku cząsteczek linkera zwiększały pojemność sorpcyjną względem CO₂. W przypadku omawianych tutaj próbek UiO-66(Ce) (Rys. 87) adsorpcja CO₂ w temperaturze 25°C była największa dla struktury zawierającej w przybliżeniu

jeden brakujący linker na klaster Ce, czyli UiO-66(Ce)K1. Mniejsza ilość defektów linkera (wyższa średnia liczba koordynacyjna klastra Ce) skutkowała stopniowym zmniejszeniem sorpcji CO₂, co jest zgodne z [323] i wynika z mniejszego stężenia jonów Ce³⁺.



Rysunek 87. Zależność pojemności sorpcyjnej względem CO₂ ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 700 \text{ mmHg}$) materiałów UiO-66(Ce) od średniej ilości linkerów przyłączonych do klastra Ce.

Pomiary sorpcji CO₂ i benzenu w 25°C wykonano dla próbek MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II. Rezultaty potwierdziły, że obie próbki zawierają zarówno mikro- i mezopory, jednak znacznie się różniły rozkładem wielkości porów (Rys. 88). Struktura porów MOF-808(Zr)/72 zawiera głównie mikropory (71,3%) oraz małe mezopory do 3 nm. Wprowadzenie jonów Ce³⁺ do szkieletu sprawiło, że struktura porów MOF-808(Ce/Zr)II zawiera podobną objętość mikroporów, jednak dominują w niej mezopory o średnicach większych niż 10 nm (75,7%) (Tab. 32). Objętości mikroporów w próbkach z klastriami cyrkonowymi i cerowo-cyrkonowymi były podobne i wynosiły odpowiednio 0,253 oraz 0,237 cm³/g. Jednak obecność jonów Ce³⁺ prowadziła do utworzenia defektów w szkielecie MOF-808, co potwierdzono przy użyciu analizy TGA (Podrozdział IV.1.4.4.). Utworzone defekty w strukturze MOF znacznie zwiększyły całkowitą porowatość tego materiału (Tab. 32), ze względu na utworzenie się mezoporów w próbce, których objętość wynosiła 0,738 cm³/g.



Rysunek 88. Rozkład objętości sub-mikroporów (<0,4), mikroporów (0,4–2 nm) i mezoporów (2–50 nm) w MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II.

Tabela 32. Objętość porów, średni rozmiar mezoporów oraz udział mikro- i mezoporów w materiałach MOF-808 wyznaczone na podstawie sorpcji CO₂ i benzenu (model szczelinowo-porowy).

	V _{mik} [cm ³ /g]	V _{mez} [cm ³ /g]	V _{mik} +V _{mez} [cm ³ /g]	d _{mez} [nm]	V _{mik} [%]	V _{mez} [%]
MOF-808(Zr)/72	0,253	0,102	0,355	5,2	71,3	28,7
MOF-808(Ce/Zr)II	0,237	0,738	0,975	10,6	24,3	75,7

Pojemność sorpcyjną względem CO₂ materiałów MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II zestawiono w Tab. 33 wraz z udziałami adsorpcji odwracalnej i nieodwracalnej. Wprowadzenie kationów Ce³⁺ do szkieletu MOF-808 zwiększyło pojemność sorpcyjną względem CO₂; ilość sorbowanego dwutlenku węgla wynosiła 1,466 mmol CO₂/g. Dodatek ceru w niewielkim stopniu zwiększył udział adsorpcji odwracalnej w adsorpcji całkowitej. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku MOF-808 powierzchnia S_{BET} nie jest czynnikiem determinującym pojemność sorpcyjną CO₂. Powierzchnia właściwa MOF-808(Zr)/72 wynosi 1760 m²/g (Tab. 17), a MOF-808(Ce/Zr)II 552 m²/g (Tab. 18).

Tabela 33. Pojemność sorpcyjna CO₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) i udział odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji CO₂ na próbkach MOF-808.

	Adsorpcja CO ₂ w 25°C [mmol CO ₂ /g]	Udział adsorpcji odwracalnej [%]	Udział adsorpcji nieodwracalnej [%]
MOF-808(Zr)/72	1,393	71,8	28,2
MOF-808(Ce/Zr)II	1,466	77,7	22,3

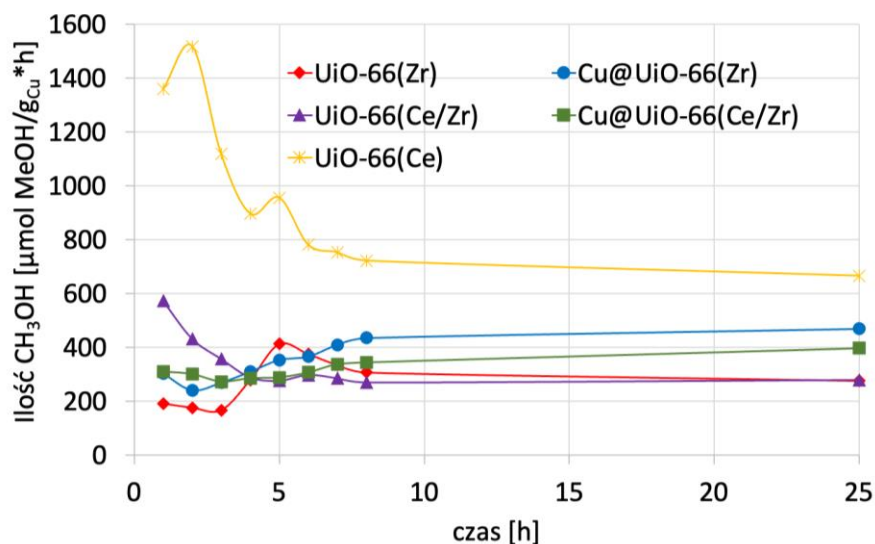
2.1. Sorpcja CO₂ - podsumowanie

- Pomiar sorpcji CO₂ i benzenu w 25°C potwierdził, że strukturę porów materiałów o topologii UiO-66 jak i MOF-808 tworzą mikro- i mezopory.
- Sorpcja CO₂ na UiO-66 i MOF-808 zachodzi w sposób odwracalny i nieodwracalny.
- Metoda syntezy UiO-66(Ce) wpływa na udziały adsorpcji odwracalnej i nieodwracalnej, jednak nie był on zależny od stężenia jonów Ce³⁺ (miejsca silnej adsorpcji CO₂) w strukturze tego MOF, ale rodzaju zakończenia powierzchni skupiskami Ce.
- Częściowa wymiana cyrkonu na cer w MOF-808 i UiO-66 zwiększa pojemność sorpcyjną tych materiałów względem CO₂.
- Całkowite zastąpienie cyrkonu cerem w UiO-66 znacznie zmniejsza pojemność sorpcyjną, co może wynikać z mniejszej powierzchni S_{BET} UiO-66(Ce) w porównaniu do UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Zr).
- Pojemność sorpcyjna CO₂ na UiO-66(Ce) zależała od powierzchni właściwej badanych próbek – im większa powierzchnia S_{BET} próbki, tym większa pojemność sorpcyjna CO₂.
- UiO-66(Ce) otrzymane przy M:L = 1 wykazywały, że im większa liczba defektów w tych strukturach tym większa pojemność sorpcyjna tych próbek.
- Największą pojemność sorpcyjną względem CO₂ (1,89 mmol/g) wykazuje materiał UiO-66(Ce/Zr)/48.

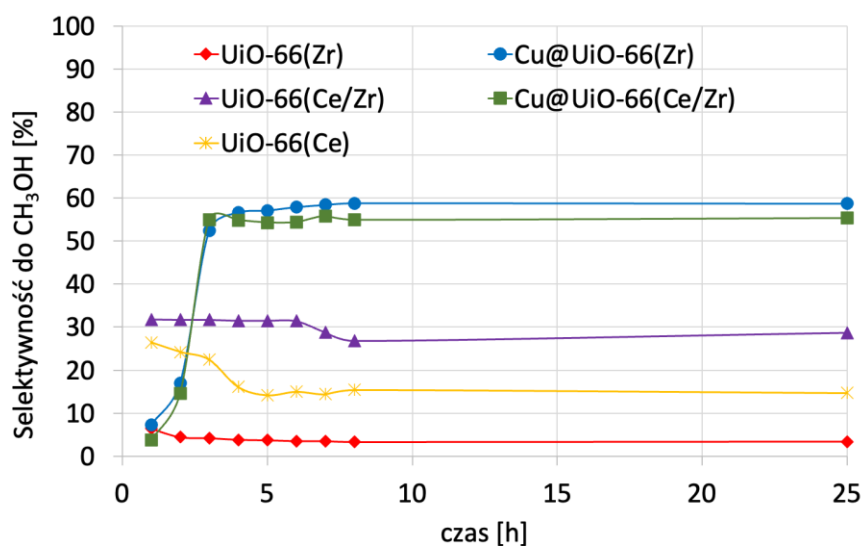
3. Testy aktywności katalitycznej

3.1. Uwodornienie CO₂ - synteza metanolu na katalizatorach o topologii UiO-66

Do testów katalitycznego uwodornienia CO₂ do metanolu wytypowano materiały o topologii UiO-66 ze względu na ich stabilność termiczną i mechaniczną. Rezultaty testów aktywności zestawiono na Rys. 89 i 90. Na wszystkich katalizatorach ilość CH₃OH zmieniała się w czasie pierwszych kilku godzin pracy po czym stabilizowała się (Rys. 89). Selektyność reakcji do CH₃OH na badanych katalizatorach była stabilna od ok. trzeciej godziny przebiegu testu (Rys. 90). Jedynym organicznym produktem ubocznym reakcji był eter dimetylowy.



Rysunek 89. STY CH₃OH w reakcji uwodornienia CO₂ ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $p = 18 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$).



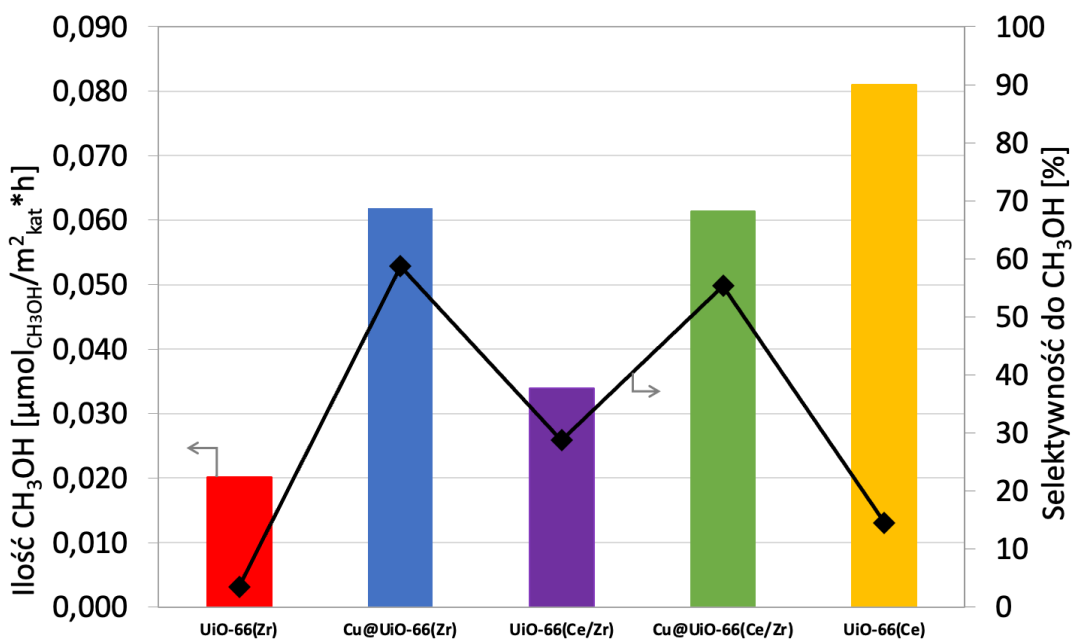
Rysunek 90. Selektyność do CH₃OH w reakcji uwodornienia CO₂ ($T = 200^{\circ}\text{C}$, $p = 18 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$).

Najmniejszą selektywność do CH₃OH, wynoszącą zaledwie 3,5% wykazywał materiał UiO-66(Zr). Wprowadzenie ceru do struktury MOF w przypadku katalizatora bimetalicznego UiO-66(Ce/Zr) zwiększyło selektywność do 28,7%, podczas gdy całkowite zastąpienie cyrkonu cerem (UiO-66(Ce)) spowodowało z kolei jej zmniejszenie do 14,7%. Wprowadzenie Ce do UiO-66 nie miało istotnego wpływu na ilość wytworzonego CH₃OH na UiO-66(Ce/Zr) – wynosiła ona 27,5 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{kat}}/\text{h}$ w porównaniu do 27,8 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{kat}}/\text{h}$ na UiO-66(Zr). Stężenie ceru wprowadzonego do struktury bimetalicznej było mniejsze niż zakładano (2,9% at. Ce i 4,15% at. Zr). Dodatkowo powierzchnia właściwa UiO-66(Ce/Zr) była mniejsza niż UiO-66(Zr). Szybkość tworzenia metanolu rozpatrywana w zależności od powierzchni właściwej stosowanych katalizatorów (Rys. 91) wskazuje, że wprowadzenie ceru do struktury UiO-66(Zr) korzystnie wpłynęło na ilość wytworzonego CH₃OH i wynosiła 0,061 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{m}^2_{\text{kat}}/\text{h}$ dla próbki UiO-66(Ce/Zr) w porównaniu do 0,02 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{m}^2_{\text{kat}}/\text{h}$ dla UiO-66(Zr). Na UiO-66(Ce) ilość wytworzonego metanolu wynosiła 66,6 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{kat}}/\text{h}$ (tj. 0,081 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{m}^2_{\text{kat}}/\text{h}$). Taka aktywność może wynikać z częściowej degradacji struktury np. do tlenków metali, co zostanie omówione w dalszej części tego rozdziału. Dodatkowo w strukturach cerowych liczba wakancji tlenowych jest większa, co sprzyja adsorpcji i aktywacji CO₂, gdyż sorpcja CO₂ na centrach zasadowych o słabszej mocy ułatwia jego konwersję do metanolu [324]. Największa selektywność UiO-66(Ce/Zr) może wynikać z synergizmu pomiędzy Cu-Zr-Ce [325]. Dodatkowo pojemność sorpcyjna CO₂ (Tab. 31) była większa dla UiO-66 z klastrami cerowo-cyrkonowymi niż wyłącznie cyrkonowymi, co również mogło mieć korzystny wpływ na wydajność w reakcji syntezy metanolu.

Osadzenie tlenków miedzi na badanych strukturach UiO-66 zwiększa ich selektywność do metanolu oraz szybkość tworzenia tego alkoholu w porównaniu do materiałów niezawierających miedzi (nośników). Ilość wytworzonego CH₃OH w 25 h testu wynosiła 468 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{Cu}}/\text{h}$ Cu@UiO-66(Zr) i 397 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{Cu}}/\text{h}$ na Cu@UiO-66(Ce/Zr), natomiast selektywność do metanolu odpowiednio 59 i 56% (Rys. 91). Wartości te są znacznie większe niż te opublikowane przez Kobayashi i wsp. [60], którzy na katalizatorze Cu@UiO-66(Zr) uzyskali 114 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{g}_{\text{Cu}}/\text{h}$ - około 4 razy mniej niż na katalizatorach otrzymanych w ramach niniejszej pracy. Z drugiej strony, katalizator Cu@UiO-66(Zr) opisany w cytowanej pracy, charakteryzował się ponad 90% selektywnością do CH₃OH. Wskazane różnice mogą być związane z faktem,

że testy katalityczne w pracy [60] były prowadzone w wyższej temperaturze, przy niższym ciśnieniu i z większym nadmiarem H_2 ($T = 220^\circ C$, $p = 2$ bar, $H_2/CO_2 = 5:1$) niż w moich badaniach ($T = 200^\circ C$, $p = 18$ bar, $H_2/CO_2 = 3:1$). Zgodnie z regułą przekory, postępowi reakcji sprzyja niższa temperatura i wyższe ciśnienie.

Ze względu na stabilność termiczną materiału $Cu@UiO-66(Ce)$, zbliżoną do $200^\circ C$, nie przeprowadzono testów uwodornienia CO_2 na tym katalizatorze.



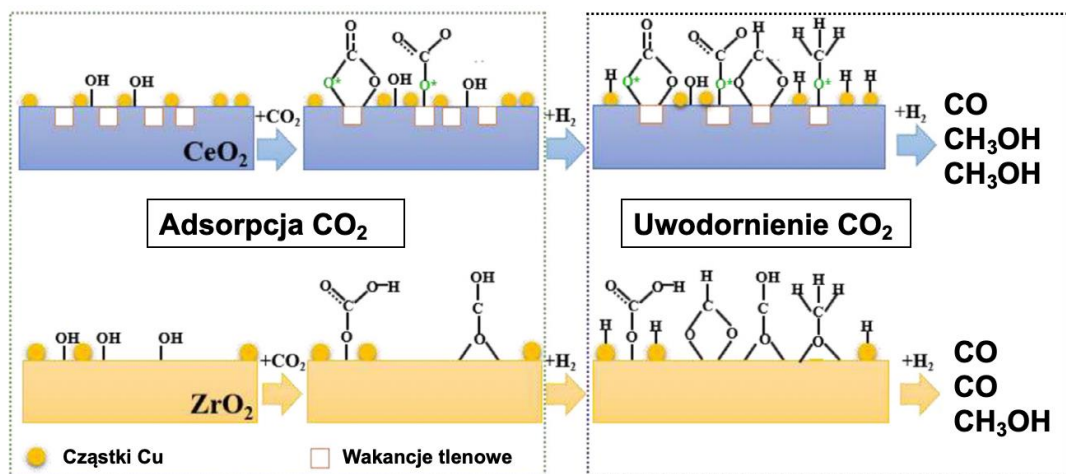
Rysunek 91. Selektywność oraz ilość wytworzonego CH_3OH na katalizatorach UiO-66 i $Cu@UiO-66$ w 25h testu.

Na podstawie rezultatów testów aktywności nośników (Rys. 91) oczekiwano, że nośnik zawierający cer UiO-66(Ce/Zr) zapewni większą aktywność osadzonego na nim katalizatora miedziowego w porównaniu do katalizatora osadzonego na nośniku bez ceru UiO-66(Zr), ale wydajność CH_3OH na katalizatorze $Cu@UiO-66(Ce/Zr)$ była niemal identyczna jak na $Cu@UiO-66(Zr)$ (Rys. 91).

Przed testem, zawierające miedź katalizatory były wstępnie zredukowane w H_2/Ar celem wytworzenia miejsc aktywnych Cu^0 niezbędnych do dysocjacji H_2 . Jednakże redukcja CuO mogła być niecałkowita i poza Cu^0 próbka mogła zawierać na powierzchni miedź na wyższym stopniu utlenienia (np. Cu_2O). Wiadomo, że występowanie obu faz miedziowych (tzn. Cu i Cu_2O) odgrywa ważną rolę w działaniu katalizatora: centra Cu^0 są odpowiedzialne za dysocjację H_2 , podczas gdy Cu^+ stabilizuje półprodukty mrówczanowe. Przypuszcza się, że mniejsza wydajność CH_3OH na $Cu@UiO-66(Ce/Zr)$

w porównaniu do Cu@UiO-66(Zr) może wynikać z silnej interakcji między cząstkami Cu⁰ i klastrem zawierającym Ce⁴⁺, która umożliwia przejście tlenu z Ce⁴⁺ do Cu⁰, tym samym destabilizując (utleniając) miejsca aktywne dla adsorpcji i dysocjacji H₂. Potwierdzono przy użyciu HAADF-STEM i EDS, że miedź była dobrze zdyspergowana w próbkach Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) (Podrozdział IV.1.2.1). Wiadomo, że powstałe nanostrukturalne kompozyty miedziowo-cerowe charakteryzują się silnymi oddziaływaniami elektrochemicznymi między nanocząstkami [326], a przejście między Ce³⁺ i Ce⁴⁺ odbywa się poprzez przepływ tlenu na granicy faz Cu – Ce [327]. W prezentowanym przypadku o silnym oddziaływaniu Cu – Ce może świadczyć także znaczny spadek stabilności termicznej Cu@UiO-66(Ce/Zr) (Rys. 48) w porównaniu z UiO-66(Ce/Zr) (Rys. 39). Tak silne oddziaływanie Cu⁰ i Ce⁴⁺ może znacząco zahamować tworzenie CH₃OH, ponieważ dysocjacja H₂ jest niezbędna do uwodornienia powierzchniowego mrówczanu, co jest etapem determinującym szybkość zachodzącej reakcji. Z drugiej strony cyrkon nie ulega redukcji i stabilizuje miejsca aktywne Cu⁰. Można więc przypuszczać, że Cu@UiO-66(Zr) posiada więcej centrów aktywnych Cu⁰ niż katalizator Cu@UiO-66(Ce/Zr).

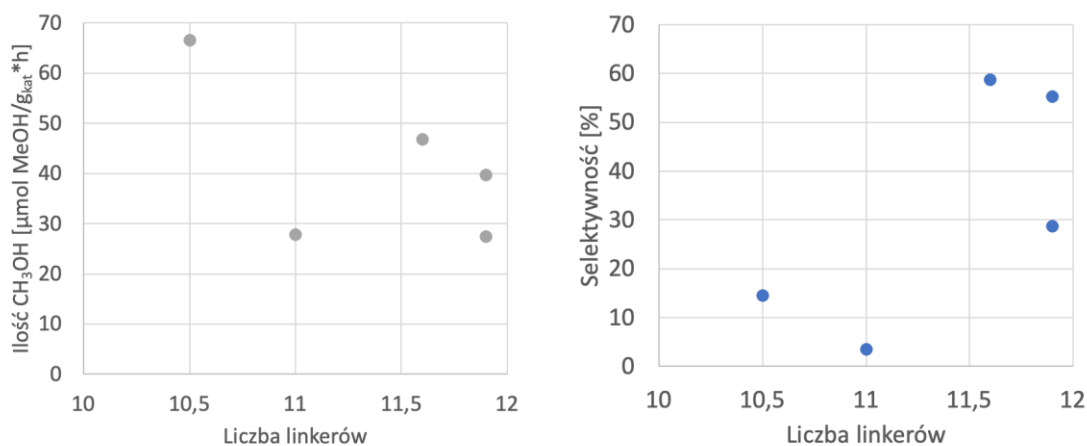
Obserwowane różnice selektywności uwodornienia CO₂ do CH₃OH na Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) mogły mieć swoją przyczynę również w naturze oddziaływań Cu-Zr i Cu-Ce. Na obu katalizatorach reakcja uwodornienia CO₂ do metanolu zachodzi na granicy faz Cu-Zr⁴⁺ i Cu-Zr⁴⁺/Cu-Ce⁴⁺ [325]. Oba katalizatory różnią się jednak mechanizmem uwodornienia CO₂ co skutkuje różną selektywnością do CH₃OH. Wang i wsp. [328] obserwowali, że adsorpcja CO₂ na Cu-ZrO₂ sprzyja tworzeniu wodorowęglanów, które następnie są uwodorniane do form hydrokarboksylowych (COOH), a te łatwo rozkładają się do CO, co zmniejsza selektywność względem CH₃OH (selektywność do metanolu katalizatora UiO-66(Zr) była niższa niż katalizatorów UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce)). Natomiast Cu-CeO₂ wspomaga tworzenie powierzchniowych węglanów, które są najpierw uwodorniane do mrówczanów (HOOC), której łatwiej przekształcają się w CH₃OH (Rys. 92).



Rysunek 92. Produkty przejściowe adsorpcji oraz uwodornienia CO_2 na katalizatorach Cu@CeO_2 oraz Cu@ZrO_2 . [325]

Jednak wyniki tu prezentowane pokazują, że obecność ceru w $\text{Cu@UiO-66}(\text{Ce/Zr})$ nie zwiększa selektywności do CH_3OH w porównaniu z $\text{Cu@UiO-66}(\text{Zr})$.

Analiza wyników testu aktywności katalizatorów na bazie UiO-66 w reakcji uwodornienia CO_2 wykazała brak korelacji pomiędzy ilością defektów w strukturze tych MOF a szybkością reakcji do metanolu oraz selektywnością (Rys. 93). Podobne obserwacje poczyniono w pracy [60].

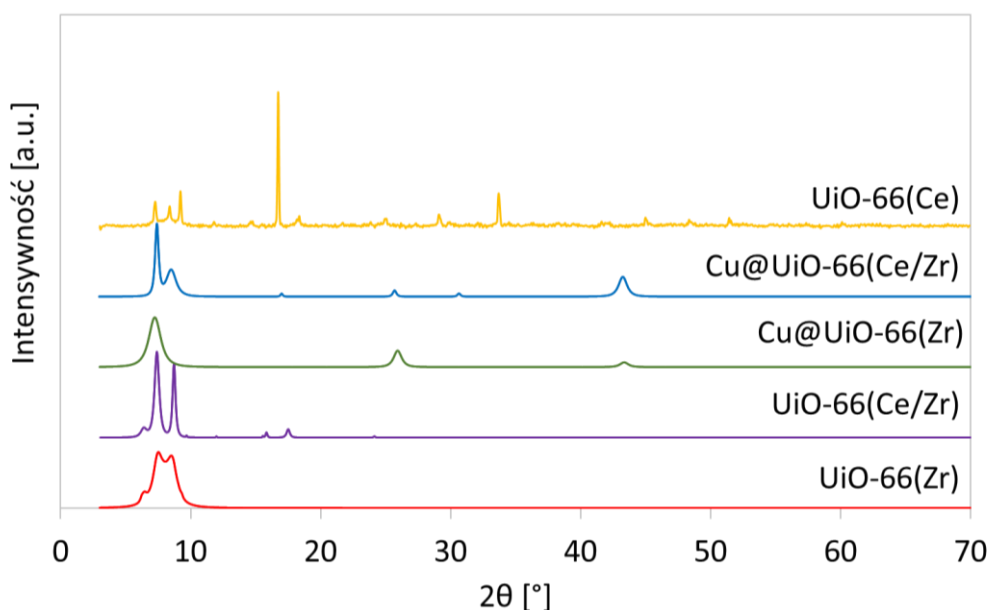


Rysunek 93. Zależność wydajności tworzenia oraz selektywności do metanolu od liczby defektów.

Rungtaweeworanit i in. [245] badali układy hybrydowe $\text{Cu@UiO-66}(\text{Zr})$ jako katalizatory uwodornienia CO_2 do metanolu i stwierdzili, że najistotniejszym czynnikiem determinującym aktywność katalizatora jest kontakt miedzi z nośnikiem. Enkapsulując miedź wewnątrz szkieletu UiO-66(Zr) zwiększyli ilość produkowanego CH_3OH w porównaniu do sytuacji, gdy Cu była osadzona na UiO-66. Obserwacje te wyjaśnili

większą liczbą aktywnych miejsc Cu otoczonych Zr-SBU w materiale enkapsulowanym, a tym samym silnym oddziaływaniem metal-nośnik.

Analiza XRD katalizatorów po testach uwodornienia CO₂ do metanolu (Rys. 94) wykazała, że ich struktura krystaliczna, po reakcji prowadzonej 25 h pod ciśnieniem 18 bar i w temperaturze 200°C, zmieniała się. Wydaje się, że wprowadzenie ceru do szkieletu UiO-66 do pewnego stopnia stabilizuje tę strukturę – widoczne są dwa charakterystyczne refleksy przy $2\theta = 7,38$ i $8,52^\circ$ na dyfraktogramach UiO-66(Ce/Zr), Cu@UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce), odpowiadające płaszczyznom (111) i (200) w UiO-66. Obecność tych dwóch refleksów potwierdza, że struktura UiO-66 w tych katalizatorach została zachowana. Dyfraktogramy UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr) zawierają również dodatkowy refleks przy $2\theta = 6,57^\circ$ odpowiadający płaszczyźnie (110), która jest charakterystyczna dla komórki elementarnej *reo*, co jest równoznaczne z brakiem całego SBU w szkielecie. W takim przypadku komórka elementarna ma dodatni ładunek wynoszący +12, który musi być kompensowany przez ujemnie naładowane ligandy [293]. Cliffe i in. [87] podają, że ładunek ten można zrekompensować mrówczanami. Obecność refleksów przy $2\theta = 6,57^\circ$, przypisywanych brakom koordynacji w UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr), może wynikać z warunków prowadzenia reakcji, czyli zwiększonym p, T w próbkach zawierających klastry cyrkonowe (UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Zr)).



Rysunek 94. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66 i Cu@UiO-66 po testach uwodornienia CO₂.

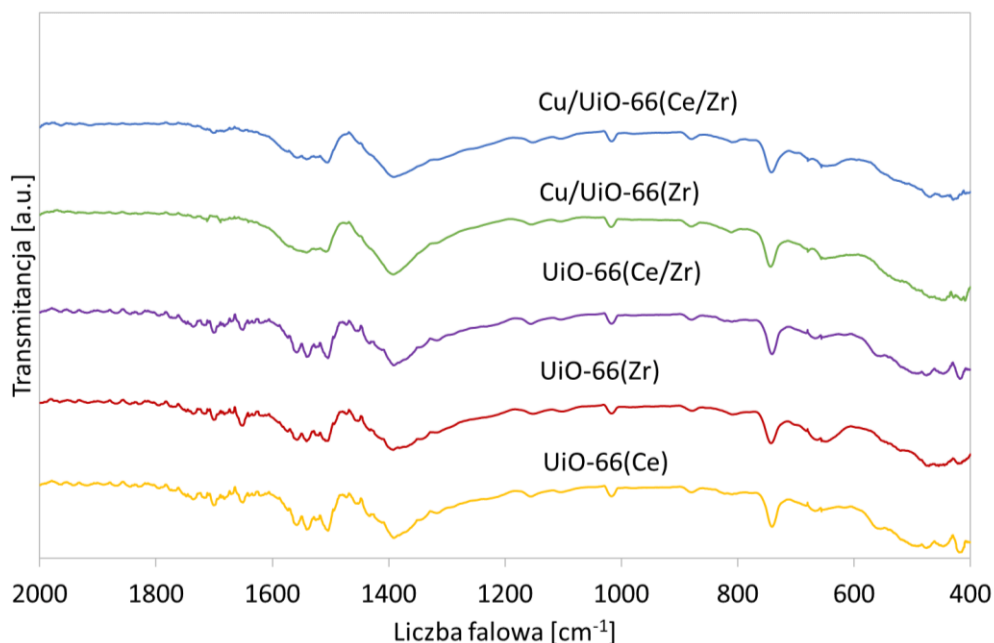
Próbka UiO-66(Ce) tylko w niewielkim stopniu zachowała swoją strukturę po teście, jednak jak już wspomniano, struktura UiO-66 zawierająca wyłącznie klastry cerowe ma znacznie słabszą stabilność termiczną. Na dyfraktogramie próbki UiO-66(Ce) po teście, widoczne są piki pochodzące od mrowczanu ceru(III), który jest efektem redukcji szkieletu. Z tego powodu nie wykonano też testów katalitycznych Cu@UiO-66(Ce), ponieważ dodatek miedzi dodatkowo pogarsza wytrzymałość termiczną materiału w stosunku do jego nośnika.

Na dyfraktogramach Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) widoczne są dodatkowe refleksy (przy $2\theta = 43,3^\circ$), które świadczą o obecności Cu(111). Refleksy te nie były widoczne na dyfraktogramach świeżych katalizatorów; ich obecność w materiale po testach może być wynikiem redukcji katalizatorów wodorem przed reakcją (aktywacja) lub aglomeracją Cu na ich powierzchni. Ponadto, skoro struktura MOF uległa częściowej degradacji, to stężenie Cu w próbce wzrosło. Po testach aktywności katalitycznej zmalała powierzchnia S_{BET} wszystkich próbek oraz zwiększył się średni rozmiar porów (Tab. 34). Najbardziej znaczące pogorszenie właściwości teksturalnych odnotowano w przypadku UiO-66(Zr).

Tabela 34. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów katalizatorów UiO-66 i Cu@UiO-66 po reakcji syntezy CH_3OH .

Próbka	S_{BET} [m^2/g]	$V_{cal.}$ [cm^3/g]	d [nm]
UiO-66(Zr)	34	0,026	306,0
UiO-66(Ce/Zr)	345	0,363	42,0
UiO-66(Ce)	6	-	-
Cu@UiO-66(Zr)	217	0,260	34,9
Cu@UiO-66(Ce/Zr)	149	0,130	47,9

Widma FT-IR katalizatorów po teście przedstawiono na Rys. 95. W porównaniu do świeżych nośników zmalała intensywność pasm przy 664, 473 i 551 cm^{-1} odpowiadających μ_3-O , μ_3-OH i Zr-(OC) w $Zr_6O_4(OH)_4(-CO_2)_{12}$. Potwierdza to częściową degradację klastrów $[Zr_6O_4(OH)_4]$ spowodowaną działaniem wysokiej temperatury i podwyższonego ciśnienia. Może to być związane z tworzeniem się defektów klastra i powstawaniu komórki elementarnej *reo*, której obecność została potwierdzona za pomocą XRD (Rys. 94).



Rysunek 95. Widma FT-IR katalizatorów UiO-66 i Cu@UiO-66 po reakcji syntezy CH_3OH .

O zachowaniu skoordynowanego łącznika BDC w UiO-66 świadczą pasma przy 1507 i 744 cm^{-1} związane z drganiami wiązań $\text{C}=\text{C}$ w pierścieniu aromatycznym oraz pasma przy $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ i $1335\text{--}1446\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym $\nu(\text{OCO})$.

3.2. Synteza metanolu - podsumowanie

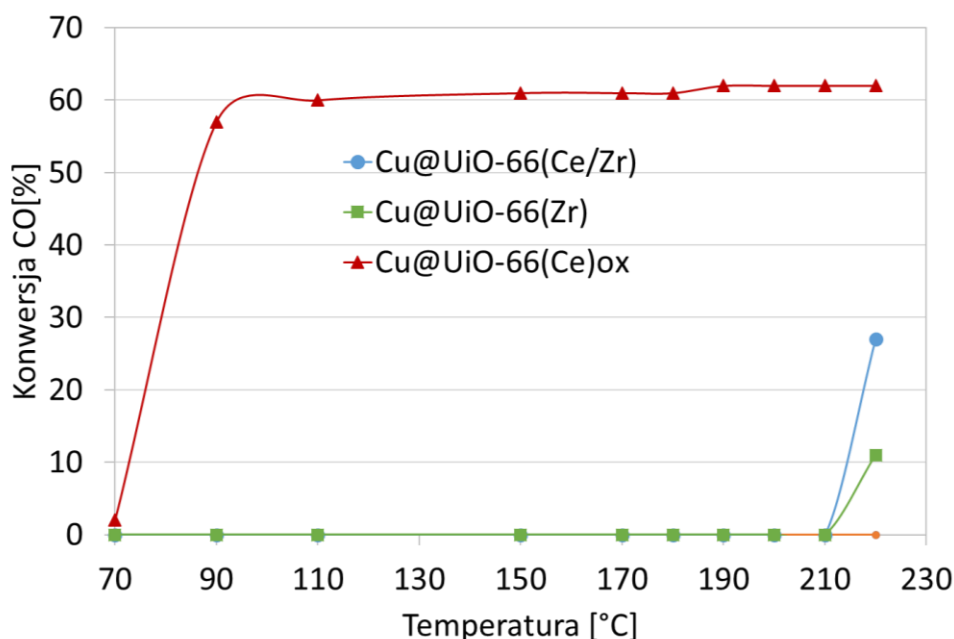
- Kompozycja układu katalitycznego o strukturze UiO-66, a zwłaszcza charakter oddziaływań Cu-Zr i Cu-Ce, miały kluczowy wpływ na produkcję i selektywność CH_3OH .
- Największą wydajność (szybkość tworzenia) metanolu wykazuje katalizator UiO-66(Ce).
- Częściowa wymiana Zr na Ce w UiO-66 nie wpływa na wydajność (szybkość syntezy) CH_3OH , ale znacznie zwiększa selektywność przemiany do tego alkoholu. Spowodowane jest to tworzeniem się powierzchniowych węglanów podczas adsorpcji CO_2 w miejscach Ce i ich dalszym uwodornianiem, najpierw do mrówczanów, a na końcu do metanolu.
- Uwodornieniu CO_2 na węzłach Zr w UiO-66(Zr) mogło towarzyszyć tworzenie się CO, które zmniejsza selektywność do CH_3OH . Powyższe zjawiska nie występowały

w przypadku układów katalitycznych Cu@UiO-66, tzn. selektywności do CH₃OH była bardzo zbliżone Cu@UiO-66(Zr), jak i na Cu@UiO-66(Ce/Zr).

- Brak jest związku pomiędzy ilością defektów, a właściwościami katalitycznymi materiałów UiO-66 w reakcji uwodornienia CO₂.
- W warunkach reakcji struktura wszystkich katalizatorów uległa w różnym stopniu degradacji. Częściowe zniszczenie szkieletu UiO-66 doprowadziło do zmniejszenia powierzchni właściwej S_{BET} i wzrostu wielkości porów oraz aglomeracji miedzi.

3.3. Utlenianie CO na katalizatorach o topologii UiO-66, MOF-808 i HKUST-1

Aktywność katalityczną materiałów UiO-66 i Cu@UiO-66 badano również w reakcji utleniania CO. Wyniki testów aktywności katalitycznej Cu@UiO-66 zestawiono na Rys. 96. Materiały UiO-66(Zr), UiO-66(Ce/Zr) i UiO-66(Ce) nie wykazują aktywności katalitycznej w utlenianiu CO. UiO-66(Zr) nawet do temperatury 300°C nie jest aktywny w tej reakcji. Materiały uzyskane poprzez osadzenie tlenków miedzi na UiO-66 wykazują już pewną aktywność - największą konwersję CO (ok. 60% w 91°C) uzyskano na Cu@UiO-66(Ce). Analiza XRD tego materiału (Rys. 97) po teście aktywności wykazała jednak, że jego struktura krystalograficzna uległa degradacji, na dyfraktogramie widoczne są piki pochodzące od CuO i CeO₂. Na tej podstawie należy uznać, że właściwym katalizatorem w badanej reakcji, był produkt utleniania Cu@UiO-66(Ce) - mieszanina tlenków CuO-CeO₂ (oznaczona jako Cu@UiO-66(Ce)ox). Materiały Cu@UiO-66(Ce/Zr) i Cu@UiO-66(Zr) wykazują tylko nieznaczną aktywność w reakcji testowej. Dodatek ceru do UiO-66 wpływa korzystnie na jego aktywność katalityczną (konwersja CO na Cu@UiO-66(Ce/Zr) wyniosła 28% w 220°C, w porównaniu do 11% na Cu@UiO-66(Zr)).

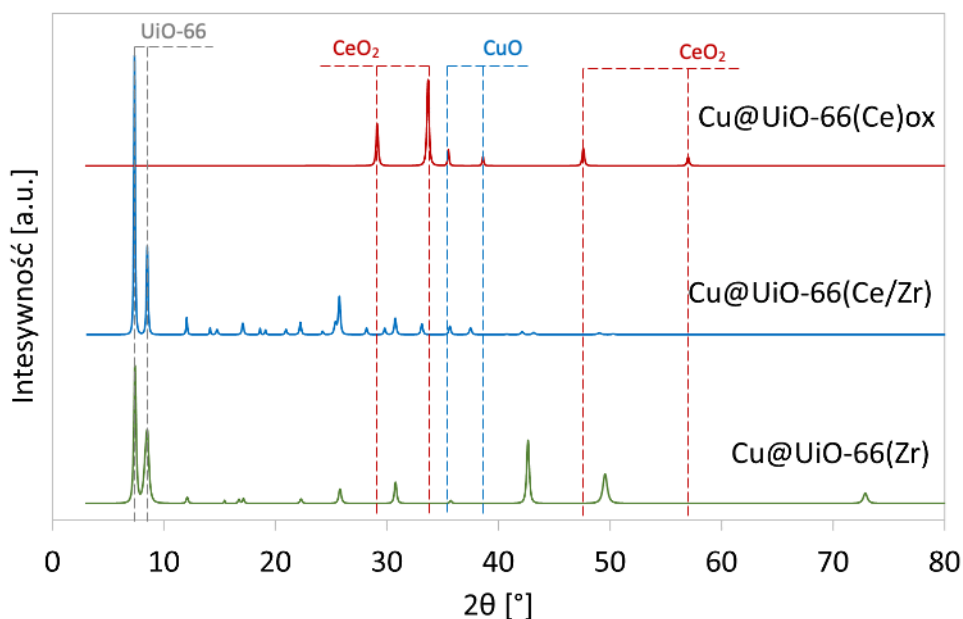


Rysunek 96. Zależność konwersji CO od temperatury dla katalizatorów o topologii UiO-66.

Struktura UiO-66 posiada 12 linkerów przyłączonych do klastra metalicznego, co powoduje, że nie posiada ona wolnych centrów metalicznych, z tego powodu może

wykazywać niewielką aktywnością katalityczną. Zhu i in. [329] wychodząc z Ce-UiO-66 zsyntetyzowali katalizatory CuO-CeO₂ i zbadali je w procesie selektywnego utleniania CO (PROX). Całkowitą konwersję CO uzyskano już w 112°C. Szkielety metaloorganiczne mogą więc być matrycą do syntezy tlenków o wysokiej aktywności katalitycznej.

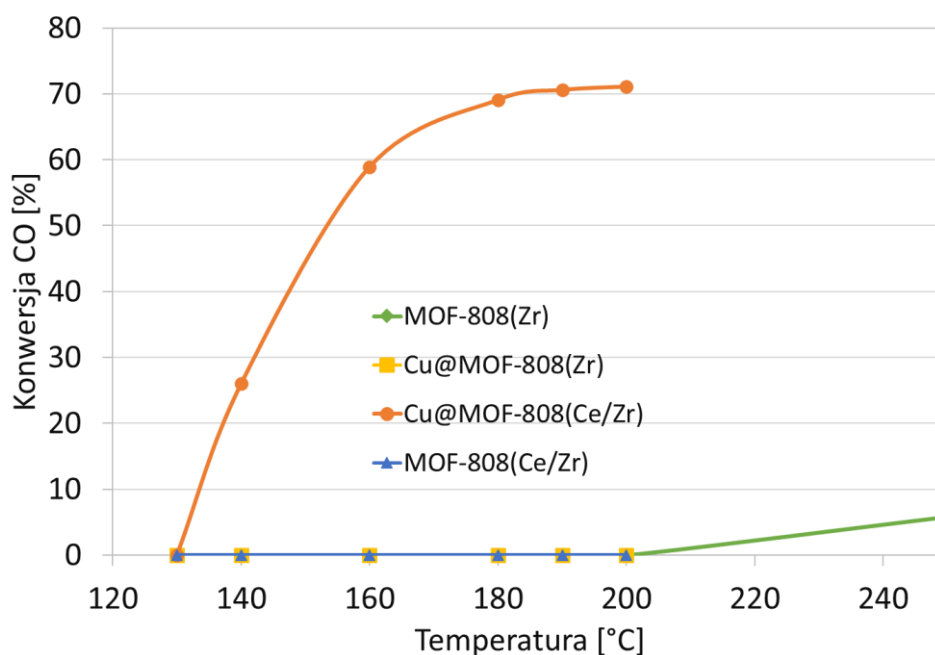
Dyfraktogramy XRD materiałów Cu@UiO-66 po testach aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO zestawiono na Rys. 97. W warunkach reakcji Cu@UiO-66(Ce) uległo utlenieniu do tlenków ceru i miedzi (dyfraktogram oznaczony jako Cu@UiO-66(Ce)ox). Dyfraktogramy materiałów Cu@UiO-66(Zr) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) po pracy, nie wykazują różnic w stosunku do świeżych próbek (Rys. 42). Widoczne są ostre refleksy przy 2θ ok. 7,38, 8,52, 12,06, 14,15 i 14,78° potwierdzające, że struktura szkieletu MOF została zachowana.



Rysunek 97. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@UiO-66 po testach katalitycznych w reakcji utleniania CO.

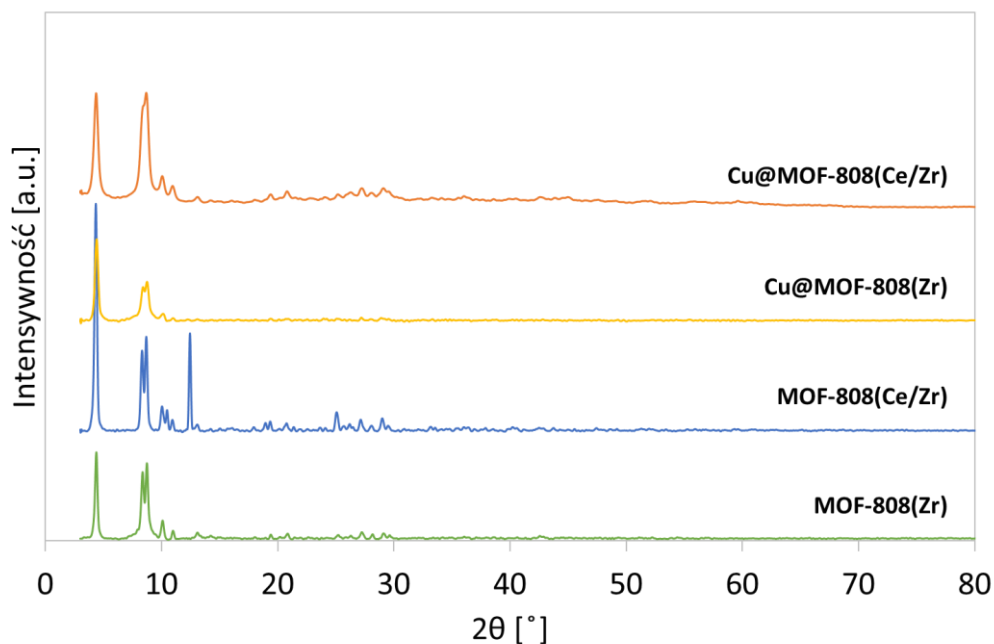
Rezultaty testów aktywności katalitycznej materiałów MOF-808 i Cu@MOF-808 w reakcji utleniania CO przedstawiono na Rys. 98. Materiał MOF-808(Ce/Zr) nie był aktywny w warunkach reakcji, a na MOF-808(Zr) utlenianie CO zaczyna się dopiero w 240°C, jednak jego konwersja CO jest niewielka, bo zaledwie 6%. Materiał otrzymany po osadzeniu tlenków miedzi na MOF-808(Zr) nie wykazuje aktywności do 200°C, ze względu na ryzyko częściowego utleniania linkera, nie prowadzono testów w wyższych

temperaturach. Najwyższą konwersję CO uzyskano na Cu@MOF-808(Ce/Zr), był on aktywny od 140°C, a maksymalna konwersja wyniosła ok. 70% w 180°C. Relatywnie wysoka aktywność katalityczna Cu@MOF-808(Ce/Zr) może również być wynikiem obecności CeO_x, która została potwierdzona przy użyciu SEM (Rys. 60). Guo i in. [330] otrzymali katalizatory bimetaliczne CeO₂ – CuO pochodzące z Cu osadzonej na Ce–MOF–808, zapewniające 100% konwersję CO powyżej 300°C, co jest temperaturą znacznie wyższą niż w przypadku opisanej w tej pracy dla MOF-808.



Rysunek 98. Zależność konwersji CO od temperatury dla katalizatorów o topologii MOF-808.

Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów o topologii MOF-808 po testach aktywności zestawiono na Rys. 99. Można stwierdzić, że wszystkie próbki zachowały swoją strukturę i posiadają charakterystyczne refleksy przy 4,3; 8,3 i 8,7°, odpowiadające płaszczyznom (111), (311) i (222). W przypadku Cu@MOF-808(Ce/Zr) widoczne jest zmniejszenie intensywności refleksu przy 4,3°, jednak nie doszło do degradacji szkieletu MOF. Dyfraktogramy pozostałych próbek MOF-808 nie wykazują istotnych zmian w stosunku do świeżych katalizatorów.



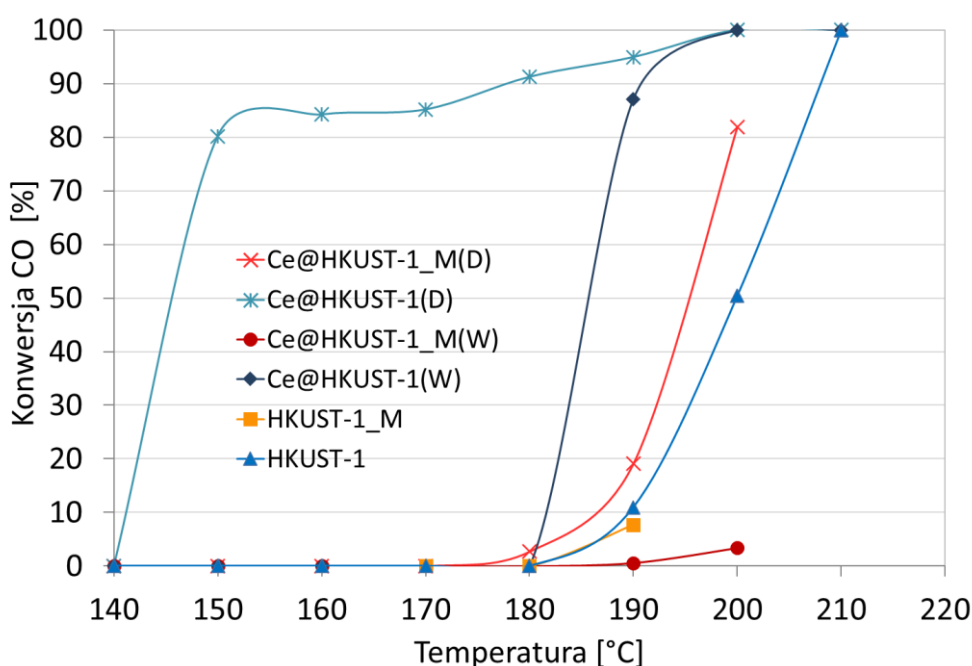
Rysunek 99. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808 i Cu@MOF-808 po testach katalitycznych w reakcji utleniania CO.

Właściwości katalityczne materiałów HKUST-1 i Ce@HKUST-1 badano również w reakcji utleniania CO. Wyniki testów ich aktywności katalitycznej zestawiono na Rys. 100.

Badane materiały ulegały rozkładowi w atmosferze CO/O₂/Ar, gdy temperatura przekroczyła maksymalną wartość widoczną na wykresie. HKUST-1 ma największą stabilność termiczną w warunkach reakcji. Wprowadzenie CeO_x do tego materiału zmniejszyło jego wytrzymałość termiczną. Oba katalizatory cerowe osadzone na HKUST-1 i HKUST-1_M były stabilne termicznie do 200°C. Tylko HKUST-1_M rozkładał się w temperaturze ok. 190°C, co prawdopodobnie było spowodowane spalaniem kationów CTA⁺ pozostających w próbce, a następnie termiczną degradacją anionów linkera BTC⁻ skoordynowanych do tych jonów.

Można stwierdzić, że próbki otrzymane z użyciem surfaktantu CTAB wykazują wyraźnie mniejszą aktywność niż ich analogi syntetyzowane w sposób konwencjonalny. Największą aktywność katalityczną wykazuje materiał Ce@HKUST-1(D) w 146°C zapewniał on 60% konwersji CO, a 100% w 200°C. 60% konwersji CO na jego odpowiedniku otrzymanym metodą impregnacji na mokro (Ce@HKUST-1(W)), uzyskano w ok. 186°C. Przyczyną mniejszej aktywności Ce@HKUST-1(W) może być mniejsza, w porównaniu do materiału preparowanego na drodze suchej impregnacji (D), dyspersja CeO_x na powierzchni szkieletu, co skutkuje mniejszą liczbą miejsc kontaktu

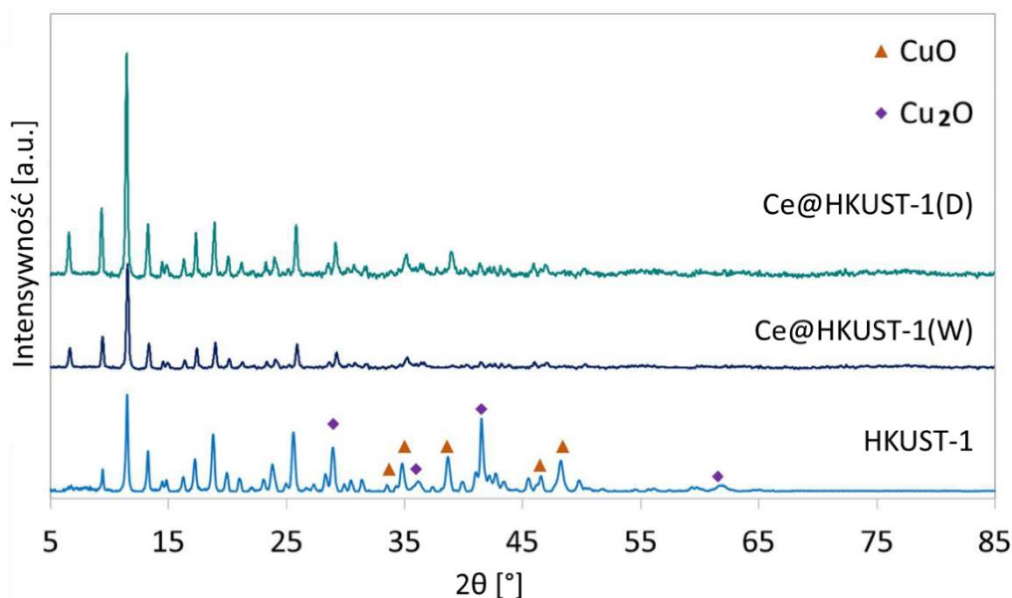
Cu – Ce. Analiza zdjęć SEM odpowiednich próbek wykazała, że CeO_x jest lepiej zdyspergowany na powierzchni Ce@HKUST-1(D) (Rys. 75b) niż na powierzchni Ce@HKUST-1(W) (Rys. 75a). Natomiast powierzchnia właściwa Ce@HKUST-1(D) była 3-krotnie mniejsza niż Ce@HKUST-1(W) (odpowiednio $318 \text{ m}^2/\text{g}$ i $958 \text{ m}^2/\text{g}$, Tab. 28). Czynnikiem determinującym aktywność katalityczną badanych materiałów w utlenianiu CO wydaje się być dyspersja tlenków ceru, a nie ich powierzchnia właściwa. Zarówno Ce@HKUST-1(W) , jak i Ce@HKUST-1(D) zapewniły 100% konwersji CO w niższych temperaturach niż te podane w [168] (1% Pd@HKUST-1, $T_{100\%} = 220^\circ\text{C}$). Utlenianie CO na materiałach otrzymanych w syntezie wspomaganą CTAB rozpoczyna się w temperaturach powyżej 180°C . Maksymalne konwersje CO w końcowej temperaturze testu były niskie i wynosiły 8 i 3,5% odpowiednio dla HKUST-1_M i Ce@HKUST-1_M(W) . Z kolei Ce@HKUST-1_M(D) wykazuje znacznie większą aktywność niż dwa pozostałe materiały tej grupy.



Rysunek 100. Zależność konwersji CO od temperatury dla katalizatorów o topologii HKUST-1.

W przeciwieństwie do innych prac dotyczących utleniania CO na katalizatorach na bazie MOF, które ulegają transformacji in situ do $\text{CeO}_2 - \text{CuO}$ [173, 330], celem tych badań było przeprowadzenie reakcji z zachowaniem szkieletu metaloorganicznego. Analiza XRD materiałów HKUST-1, Ce@HKUST-1(W) i Ce@HKUST-1(D) po testach aktywności katalitycznej (Rys. 101) wykazała, że struktura HKUST-1 została

zachowana. Jedynie na dyfraktogramie HKUST-1 widoczne są refleksy, o małej intensywności, pochodzące od CuO i Cu₂O, co jest wynikiem częściowego utleniania linkera BTC.



Rysunek 101. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek HKUST-1 i Ce@HKUST-1 po testach katalitycznych w reakcji utleniania CO.

Na przykład Zamaro i wsp. [173] stwierdzili, że sam HKUST-1 nie był aktywny katalitycznie w utlenianiu CO, ale był dobrą matrycą do otrzymywania zdyspergowanych nanocząstek CuO. Ponadto włączenie Ce do jego składu i dalsza aktywacja materiału pozwoliły na otrzymanie bimetalicznego systemu CeO₂ – CuO i zwiększyły jego aktywność katalityczną w reakcji utleniania CO w porównaniu z CuO pochodzącego z HKUST-1. W przypadku CeO₂ – CuO otrzymanego z Ce@HKUST-1 całkowitą konwersję CO uzyskano w 150°C (stosunek Cu:Ce = 1:2).

Wiadomym jest [267], że układ Cu – Ce – O jest bardzo aktywny katalitycznie w utlenieniu CO, i charakteryzuje się aktywnością porównywalną do katalizatorów na bazie Pt. W systemie Cu – Ce, kationy Cu⁺ są centrami adsorpcji CO i są stabilizowane przez interakcje między CuO i CeO₂. Cykle redoks występujące w parach Cu²⁺/Cu⁺ i Ce³⁺/Ce⁴⁺ w mieszaninie CeO₂ – CuO są istotne dla działania katalizatora. Jednak oddziaływanie CeO₂ – CuO zależy również od metody syntezy tego układu [331]. MOF i katalizatory osadzone na MOF mają duży potencjał w katalizie heterogenicznej ze względu na wyjątkowe oddziaływania elektronowe między kationami ceru i miedzi oraz zdolność do wychwytywania (adsorpcji) i aktywacji substratów lub produktów.

Węzły w MOF są aktywnymi miejscami w procesach redoks, stąd ich geometria i dostępność (tj. otwarte miejsca metaliczne) są kluczowymi czynnikami wpływającymi na działanie katalityczne. Jednocześnie adsorpcję CO i O₂ na HKUST-1 i MOF-14 badano *in situ* za pomocą próżniowej spektroskopii w podczerwieni (UHV-FTIRS) [332]. Stwierdzono, że CO adsorbował się w koordynacyjnie niewysyconych miejscach (CUS – *Coordinated Unsaturated Sites*) Cu²⁺ w temperaturze -168°C i że jego utlenianie do CO₂ zachodziło nawet w tak niskiej temperaturze. Zgodnie z proponowanym mechanizmem dwie cząsteczki CO zaadsorbowane w tym samym czasie na dwóch sąsiednich CUS, tworzą CO – Cu²⁺. Reakcja katalityczna zachodziła tylko w przypadku wstępnej adsorpcji CO, co ułatwiło aktywację O₂. Nie obserwowano tworzenia się produktów pośrednich, stąd założono, że cząsteczki O₂ reagowały bezpośrednio z zaadsorbowanym CO dając CO₂. Jednak adsorpcję CO na węzłach metalicznych w MOF należy uznać za złożoną, ponieważ, jak zaobserwowali Noei i wsp. [333], więcej niż jedna stabilna termicznie forma CO o różnej wartościowości (charakteryzująca się różnymi energiami wiązania CO do węzła metalicznego) może adsorbować się w niewysyconych koordynacyjnie miejscach w szkielecie MOF.

W Tab. 35 zestawiono maksymalną konwersję CO i temperaturę, w której ją uzyskiwano oraz temperaturę 60% konwersji CO dla wszystkich materiałów testowanych w reakcji utleniania CO. Badane w pracy, zawierające klastry cyrkonowe (tj. UiO-66 i MOF-808) szkielety metaloorganiczne i materiały hybrydowe na ich bazie otrzymane, nie wykazywały aktywności katalitycznej w tej reakcji. Wymiana (częściowa lub całkowita) cyrkonu na cer wpłynęła korzystnie na aktywność katalityczną uzyskanych układów hybrydowych (Cu@UiO-66(Ce/Zr), Cu@UiO-66(Ce) oraz Cu@MOF-808(Ce/Zr)), efekt ten jest bardziej widoczny dla szkieletów o topologii MOF-808, 60% konwersja CO zachodziła w 160°C, podczas gdy pozostałe materiały nie osiągnęły nawet takiej konwersji CO. Większa aktywność MOF-808 może wynikać z mniejszej ilości ligandów przyłączonych do klastra metalicznego, co wpływa na dostępność centrów metalicznych. Największą aktywnością w utlenianiu CO charakteryzowały się materiały o topologii HKUST-1, co może wynikać z obecności niewysyconych koordynacyjnie miejsc Cu²⁺. Dodatkowo zawartość miedzi w próbkach HKUST-1 i Ce@HKUST-1 była większa niż w Cu@UiO-66 czy Cu@MOF-808. Miedź w strukturze HKUST-1 tworzy klastry metaliczne (a nie pozostaje na powierzchni jak w pozostałych układach), co wpływa na równomierne rozmieszczenie kationów Cu²⁺ w katalizatorze. Kationy te są niezbędne do adsorpcji i aktywacji CO. Wykonane badania

potwierdziły, że układy Cu-Ce są aktywne w reakcji utleniania CO, a sposób syntezy determinuje właściwości katalityczne materiału.

Tabela 35. Temperatura 60% konwersji CO, temperatura maksymalnej konwersji CO oraz maksymalna konwersja CO na badanych katalizatorach.

Próbka	T _{60%}	T _{maks. konwersji} [°C]	Maks. konwersja CO [%]
UiO-66(Zr)	-	220	0
UiO-66(Ce/Zr)	-	220	0
UiO-66(Ce)	-	220	0
Cu@UiO-66(Zr)	-	220	11
Cu@UiO-66(Ce/Zr)	-	220	28
Cu@UiO-66(Ce)	100	110	61
MOF-808(Zr)	-	250	6
MOF-808(Ce/Zr)	-	200	0
Cu@MOF-808(Zr)	-	200	0
Cu@MOF-808(Ce/Zr)	160	200	72
HKUST-1	202	210	100
HKUST-1_M	-	190	8
Ce@HKUST-1(D)	146	200	100
Ce@HKUST-1(W)	186,5	200	100
Ce@HKUST-1_M(D)	195,5	200	82
Ce@HKUST-1_M(W)	-	200	3,5

3.4. Utlenianie CO - podsumowanie

- Materiały o topologii UiO-66 nie wykazują aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO. Prawdopodobnie jest to wynikiem pełnego wysycenia koordynacyjnego klastra metalicznego i brakiem wolnych miejsc aktywnych do adsorpcji i aktywacji CO.
- Materiał otrzymany w wyniku impregnacji UiO-66(Ce) azotanem miedzi ulega degradacji w warunkach reakcji, a powstały tlenek CuO-CeO₂ wykazuje aktywność w stosunkowo niskich temperaturach (60%-owa konwersja CO w 180°C).
- Wprowadzenie ceru do struktury MOF-808(Zr) zwiększa jego aktywność katalityczną. Materiał Cu@MOF-808(Ce/Zr) zapewnia znacznie wyższą konwersję CO (71% w 185°C) w porównaniu do Cu@MOF-808(Zr).
- Aktywność katalityczna Cu@MOF-808(Ce/Zr) wynika z obecności CeO_x w tym materiale.

- Po testach aktywności katalitycznej, wszystkie materiały o topologii MOF-808 zachowały strukturę krystalograficzną.
- Najwyższą aktywność katalityczną wykazuje uzyskany metodą suchej impregnacji materiał Ce@HKUST-1(D) zbudowany z nanoprętów CeO_x równomiernie rozłożonych na powierzchni HKUST-1. Zapewnia to równomierną dyspersję CeO_x na HKUST-1, dobry kontakt pomiędzy fazą aktywną CeO_x a klastrami Cu, relatywnie dużą powierzchnię właściwą i stabilność termiczną czego wynikiem jest wysoka aktywność katalityczna w reakcji utleniania CO.
- Materiał HKUST-1 otrzymany na drodze konwencjonalnej syntezy solwotermalnej oraz otrzymane na jego bazie: Ce@HKUST-1(D) i Ce@HKUST-1(W) w warunkach reakcji wykazują większą stabilność niż w materiałach Ce@HKUST-1_M. Cecha ta wynika z mniejszej zawartości jonów Ce³⁺ w Ce@HKUST-1 i wynikającymi z tego słabszymi interakcjami pomiędzy węzłami Cu w szkielecie MOF, a fazą Ce.
- Przyczyną małej aktywności materiałów Ce@HKUST-1_M może być ich relatywnie mała powierzchnia S_{BET}.

V. WNIOSKI

1. Częściowa wymiana kationów cyrkonowych na cerowe w UiO-66 i MOF-808 zmienia właściwości krystaliczne, teksturalne i termiczne tych materiałów. Stwierdzono, że:
 - wprowadzenie ceru do struktur UiO-66 i MOF-808 powoduje zwiększenie rozmiarów komórki elementarnej oraz średniego rozmiaru krystalitów obu struktur z powodu większego promienia jonowego Ce^{4+}/Ce^{3+} niż promień Zr^{4+} ,
 - struktura porów modyfikowanych cerem UiO-66 i MOF-808 wykazuje większy udział objętości mezoporów niż struktura ich niemodyfikowanych odpowiedników. Efekt ten jest wynikiem większego średniego rozmiaru krystalitów MOF zawierających cer, co zwiększa objętość wolnych przestrzeni pomiędzy nimi,
 - po wprowadzeniu ceru, stabilność termiczna UiO-66 i MOF-808 ulega zmniejszeniu.
2. Wprowadzenie modulatora zasadowego TEA do środowiska syntezy UiO-66(Ce) zwiększa szybkość nukleacji cząstek, w wyniku czego powstające krystality mają mniejszy rozmiar, a uzyskany materiał wykazuje bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą niż ten wytworzony bez użycia modulatora.
3. Metoda syntezy UiO-66(Ce) determinuje skład powierzchni tego szkieletu oraz rodzaj jego zakończenia. Materiały wytworzone metodą solwotermalną - konwencjonalną bądź wspomaganą mieszaniem - w większym stopniu zakończone są cząsteczkami częściowo nieskoordynowanego linkera niż materiał wytworzony w syntezie wspomaganiej ultradźwiękami. Metoda syntezy UiO-66(Ce) wpływa na udziały adsorpcji odwracalnej i nieodwracalnej, natomiast nie zależą one od stężenia jonów Ce^{3+} (miejsc silnej adsorpcji CO_2) w strukturze tego MOF, ale od rodzaju zakończenia jego powierzchni. Zakończenie powierzchni klastrami metalicznymi (synteza wspomaganą ultradźwiękami) skutkuje zwiększonym udziałem adsorpcji nieodwracalnej w całkowitej sorpcji CO_2 .
4. Wprowadzenie ceru do struktur UiO-66 i MOF-808 zwiększa ich pojemność sorpcyjną względem CO_2 . Adsorpcja CO_2 może zachodzić zarówno na jonach

- Ce^{4+}/Ce^{3+} jak i Zr^{4+} , jednak siła wiązania na tych pierwszych jest większa. Największą pojemność sorpcyjną względem CO_2 (1,89 mmol/g) wykazuje UiO-66(Ce/Zr) wytworzony metodą solwotermalną w czasie 48 h.
5. Z powodu pełnego wysycenia koordynacyjnego klastra metalicznego i związanego z tym brakiem wolnych miejsc aktywnych, materiał o topologii UiO-66 nie wykazuje aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO.
 6. Wysoka aktywność katalityczna Cu@MOF-808(Ce/Zr) w reakcji utleniania CO może być wynikiem obecności CeO_x utworzonego na powierzchni MOF-808 w wyniku reakcji z hydrazyną na etapie osadzania miedzi.
 7. W reakcji uwodornienia CO_2 na UiO-66(Ce), wydajność metanolu rośnie wraz z zawartością ceru w katalizatorze. Korzystny wpływ ceru wynika z tworzenia się pośrednich węglanów w węzłach cerowych na powierzchni klastrów $Ce_6O_4(OH)_4$.
 8. Wprowadzenie modulatora CTAB do środowiska syntezy szkieletu HKUST-1 prowadzi do materiału o mniejszych rozmiarach krystalitów, znacznie mniejszej powierzchni właściwej oraz mniejszej stabilności termicznej. Zmniejszenie stabilności termicznej struktury jest związane z obecnością defektów (w postaci braku klastra) utworzonych w wyniku konkurencyjnego przyłączenia się CTA^+ do BTC^{3-} co uniemożliwia przyłączenie się Cu^{2+} . Szkielet otrzymany w syntezie wspomaganą CTAB wykazuje większy udział Cu^+ (mniejszą wartość stosunku Cu^{2+}/Cu^+) ze względu na większą ilość defektów strukturalnych.
 9. Impregnacja HKUST-1 azotanem(V) ceru(III) (tj. osadzenie tlenków ceru) powoduje:
 - zwiększenie stężenia jonów Cu^+ w wyniku transferu tlenu z Cu^{2+} do Ce^{3+} , co sugeruje występowanie silnego oddziaływania pomiędzy klastrami miedziowymi w HKUST-1 a naniesioną fazą CeO_x ,
 - zmniejszenie stabilności termicznej materiału, ponieważ w wyniku silnej interakcji naniesionej fazy cerowej z klastrami Cu dochodzi do osłabienia wiązań w szkielecie MOF.
 10. Metoda impregnacji HKUST-1 i HKUST-1_M wpływa na morfologię fazy cerowej. w przypadku HKUST-1 rezultatem impregnacji mokrej są kuliste cząstki CeO_x , a suchej - pręty. Natomiast w wyniku impregnacji HKUST-1_M (zarówno mokrej

jak i suchej) uzyskuje się struktury „gąbczaste”. Dodatek CTAB do syntezy HKUST-1 zwiększa homogeniczność pokrycia powierzchni tego szkieletu warstwą CeO_x ze względu na wymianę kationów CTA^+ na Ce^{3+} . Wszystkie kompozyty HKUST-1 z tlenkiem ceru wykazują wysoką aktywność w reakcji utleniania CO w temperaturach powyżej 190 °C, materiał zawierający na powierzchni CeO_x w formie prętów jest aktywny już od temperatury 150°C, prawdopodobnie ze względu na większą liczbę aktywnych miejsc adsorpcji i aktywacji CO.

VI. LITERATURA

1. Voort, P. V. D.; Leus, K.; Canck, E. D. *Introduction to Porous Materials*; John Wiley & Sons, 2019.
2. Bildirir, H.; Gregoriou, V. G.; Avgeropoulos, A.; Scherf, U.; Chochos, C. L. Porous Organic Polymers as Emerging New Materials for Organic Photovoltaic Applications: Current Status and Future Challenges. *Mater. Horiz.* **2017**, *4* (4), 546–556. <https://doi.org/10.1039/C6MH00570E>.
3. Flanigen, E. M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., Jansen, J. C., Eds.; Introduction to Zeolite Science and Practice; Elsevier, 2001; Vol. 137, pp 11–35. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80243-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80243-3).
4. Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (33), 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>.
5. Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal–Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
6. 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* (4), 319–330. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>.
7. Soni, S.; Bajpai, P.; Arora, C. A Review on Metal–Organic Framework: Synthesis, Properties and Application. *Characterization and Application of Nanomaterials* **2018**, *2*. <https://doi.org/10.24294/can.v2i2.551>.
8. Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K. Structural Diversity and Chemical Trends in Hybrid Inorganic–Organic Framework Materials. *Chem. Commun.* **2006**, No. 46, 4780–4795.
9. Liu, D.; Wu, H.; Wang, S.; Xie, Z.; Li, J.; Lin, W. A High Connectivity Metal–Organic Framework with Exceptional Hydrogen and Methane Uptake Capacities. *Chemical Science* **2012**, *3* (10), 3032–3037.
10. Hong, D. H.; Suh, M. P. Selective CO₂ Adsorption in a Metal–Organic Framework Constructed from an Organic Ligand with Flexible Joints. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (73), 9168–9170.
11. Li, Z.-Q.; Yang, J.-C.; Sui, K.-W.; Yin, N. Facile Synthesis of Metal–Organic Framework MOF-808 for Arsenic Removal. *Materials Letters* **2015**, *160*, 412–414. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.004>.
12. Nagarkar, S. S.; Joarder, B.; Chaudhari, A. K.; Mukherjee, S.; Ghosh, S. K. Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (10), 2881–2885. <https://doi.org/10.1002/anie.201208885>.
13. Horike, S.; Dincă, M.; Tamaki, K.; Long, J. R. Size-Selective Lewis Acid Catalysis in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (18), 5854–5855. <https://doi.org/10.1021/ja800669j>.
14. Rojas, S.; Wheatley, P. S.; Quartapelle-Procopio, E.; Gil, B.; Marszalek, B.; Morris, R. E.; Barea, E. Metal–Organic Frameworks as Potential Multi-Carriers

- of Drugs. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9364–9367.
<https://doi.org/10.1039/C3CE41289J>.
15. Pander, M.; Żelichowska, A.; Bury, W. Probing Mesoporous Zr-MOF as Drug Delivery System for Carboxylate Functionalized Molecules. *Polyhedron* **2018**, *156*, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.006>.
 16. Bahrani, S.; Hashemi, S. A.; Mousavi, S. M.; Azhdari, R. Zinc-Based Metal Organic Frameworks as Nontoxic and Biodegradable Platforms for Biomedical Applications: Review Study. *Drug Metabolism Reviews* **2019**, *51*.
<https://doi.org/10.1080/03602532.2019.1632887>.
 17. Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-Ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12808–12814.
<https://doi.org/10.1021/ja803899q>.
 18. 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* (42), 13780–13783.
 19. Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (8), 1410–1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>.
 20. Huang, L.; Wang, H.; Chen, J.; Wang, Z.; Sun, J.; Zhao, D.; Yan, Y. Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal–Organic Coordination Polymers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *58* (2), 105–114.
[https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00609-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00609-1).
 21. Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal–Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553–8557.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.
 22. Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4606–4655.
<https://doi.org/10.1021/cr9003924>.
 23. Marshall, C. R.; Staudhammer, S. A.; Brozek, C. K. Size Control over Metal–Organic Framework Porous Nanocrystals. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (41), 9396–9408.
<https://doi.org/10.1039/C9SC03802G>.
 24. Forster, P. M.; Stock, N.; Cheetham, A. K. A High-Throughput Investigation of the Role of pH, Temperature, Concentration, and Time on the Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (46), 7608–7611. <https://doi.org/10.1002/anie.200501766>.
 25. Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. High-Throughput Screening of Synthesis Parameters in the Formation of the Metal–Organic Frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *117* (1), 111–117.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.040>.
 26. Millange, F.; Osta, R. E.; Medina, M. E.; Walton, R. I. A Time-Resolved Diffraction Study of a Window of Stability in the Synthesis of a Copper Carboxylate Metal–Organic Framework. *CrystEngComm* **2010**, *13* (1), 103–108.
<https://doi.org/10.1039/C0CE00530D>.

27. Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Sonochemical Synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, No. 47, 6336–6338. <https://doi.org/10.1039/B814740J>.
28. Taylor-Pashow, K. M. L.; Della Rocca, J.; Xie, Z.; Tran, S.; Lin, W. Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (40), 14261–14263. <https://doi.org/10.1021/ja906198y>.
29. Richter, I.; Schubert, M.; Müller, U. Porous Metal Organic Framework Based on Pyrroles and Pyridinones. WO/2007/131955, November 22, 2007.
30. Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5216–5221. <https://doi.org/10.1021/cm1012119>.
31. Kappe, C. O. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (6), 1127–1139. <https://doi.org/10.1039/B803001B>.
32. Klinowski, J.; Paz, F. A. A.; Silva, P.; Rocha, J. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Trans.* **2010**, *40* (2), 321–330. <https://doi.org/10.1039/C0DT00708K>
33. Jhung, S.-H.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2005**, *26* (6), 880–881. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2005.26.6.880>.
34. Vaitsis, C.; Sourkouni, G.; Argirusis, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and Ultrasound: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry* **2019**, *52*, 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>.
35. Hall, N. *The New Chemistry*; Cambridge University Press, 2000.
36. Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X. Facile Synthesis of Nanocrystals of a Microporous Metal–Organic Framework by an Ultrasonic Method and Selective Sensing of Organoamines. *Chem. Commun.* **2008**, No. 31, 3642–3644. <https://doi.org/10.1039/B804126A>.
37. Al-Kutubi, H.; Gascon, J.; Sudhölter, E. J. R.; Rassaei, L. Electrosynthesis of Metal–Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. *ChemElectroChem* **2015**, *2* (4), 462–474. <https://doi.org/10.1002/celec.201402429>.
38. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>.
39. Horie, K.; Barón, M.; Fox, R. B.; He, J.; Hess, M.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kubisa, P.; Maréchal, E.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlídal, J.; Wilks, E. S.; Work, W. J. Definitions of Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials (IUPAC Recommendations 2003). *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76* (4), 889–906. <https://doi.org/10.1351/pac200476040889>.
40. Fernández-Bertran, J. F. Mechanochemistry: An Overview. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (4), 581–586. <https://doi.org/10.1351/pac199971040581>.
41. Garay, A. L.; Pichon, A.; James, S. L. Solvent-Free Synthesis of Metal Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (6), 846–855. <https://doi.org/10.1039/B600363J>.
42. Yuan, W.; Friščić, T.; Apperley, D.; James, S. L. High Reactivity of Metal–Organic Frameworks under Grinding Conditions: Parallels with Organic Molecular Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (23), 3916–3919. <https://doi.org/10.1002/anie.200906965>.

43. Tanaka, S.; Kida, K.; Nagaoka, T.; Ota, T.; Miyake, Y. Mechanochemical Dry Conversion of Zinc Oxide to Zeolitic Imidazolate Framework. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (72), 7884–7886. <https://doi.org/10.1039/C3CC43028F>.
44. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem Rev* **2012**, 112 (2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
45. Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal–Organic Frameworks Exemplified by the Competitive Formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 132 (1), 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.02.008>.
46. Floreczak, P.; Janiszewska, E.; Kędzierska, K.; Kowalak, S. Materiały MOF, nowa rodzina sit molekularnych o niezwykłych właściwościach i możliwościach zastosowań. *Wiadomości Chemiczne* **2011**, [Z] 65, 5-6, 427–460.
47. 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 (5), 2052–2056. <https://doi.org/10.1039/C4DT02491E>.
48. Brozek, C. K.; Dincă, M. Cation Exchange at the Secondary Building Units of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 5456–5467. <https://doi.org/10.1039/C4CS00002A>.
49. Brozek, C. K.; Dincă, M. Ti^{3+} -, $\text{V}^{2+/3+}$ -, $\text{Cr}^{2+/3+}$ -, Mn^{2+} -, and Fe^{2+} -Substituted MOF-5 and Redox Reactivity in Cr- and Fe-MOF-5. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (34), 12886–12891. <https://doi.org/10.1021/ja4064475>.
50. Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (43), 18082–18088. <https://doi.org/10.1021/ja3079219>.
51. Yu, D.; Shao, Q.; Song, Q.; Cui, J.; Zhang, Y.; Wu, B.; Ge, L.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Qin, Y.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Wang, H.; Xu, T.; Wu, Y. A Solvent-Assisted Ligand Exchange Approach Enables Metal–Organic Frameworks with Diverse and Complex Architectures. *Nature Communications* **2020**, 11 (1), 927. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14671-9>.
52. Furukawa, H.; Go, Y. B.; Ko, N.; Park, Y. K.; Uribe-Romo, F. J.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (18), 9147–9152. <https://doi.org/10.1021/ic201376t>.
53. 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**, 295 (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
54. Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G. CH_4 Storage and CO_2 Capture in Highly Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (79), 9831–9833. <https://doi.org/10.1039/C2CC34714H>.
55. Kandiah, M.; Usseglio, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P.; Tilset, M. Post-Synthetic Modification of the Metal–Organic Framework Compound UiO-66. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (44), 9848–9851. <https://doi.org/10.1039/C0JM02416C>.
56. Na, K.; Choi, K. M.; Yaghi, O. M.; Somorjai, G. A. Metal Nanocrystals Embedded in Single Nanocrystals of MOFs Give Unusual Selectivity as

- Heterogeneous Catalysts. *Nano Lett.* **2014**, *14* (10), 5979–5983. <https://doi.org/10.1021/nl503007h>.
57. Hu, P.; Morabito, J. V.; Tsung, C.-K. Core–Shell Catalysts of Metal Nanoparticle Core and Metal–Organic Framework Shell. *ACS Catal.* **2014**, *4* (12), 4409–4419. <https://doi.org/10.1021/cs5012662>.
 58. Hermes, S.; Schröter, M.-K.; Schmid, R.; Khodeir, L.; Muhler, M.; Tissler, A.; Fischer, R. W.; Fischer, R. A. Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (38), 6237–6241. <https://doi.org/10.1002/anie.200462515>.
 59. El-Shall, M. S.; Abdelsayed, V.; Khder, A. E. R. S.; Hassan, H. M. A.; El-Kaderi, H. M.; Reich, T. E. Metallic and Bimetallic Nanocatalysts Incorporated into Highly Porous Coordination Polymer MIL-101. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (41), 7625–7631. <https://doi.org/10.1039/B912012B>.
 60. 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* (11), 3289–3294. <https://doi.org/10.1039/C8SC05441J>.
 61. Chen, X.; Ding, N.; Zang, H.; Yeung, H.; Zhao, R.-S.; Cheng, C.; Liu, J.; Chan, T.-W. D. Fe₃O₄@MOF Core–Shell Magnetic Microspheres for Magnetic Solid-Phase Extraction of Polychlorinated Biphenyls from Environmental Water Samples. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1304*, 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.06.053>.
 62. Li, G.; Kobayashi, H.; Taylor, J. M.; Ikeda, R.; Kubota, Y.; Kato, K.; Takata, M.; Yamamoto, T.; Toh, S.; Matsumura, S.; Kitagawa, H. Hydrogen Storage in Pd Nanocrystals Covered with a Metal–Organic Framework. *Nature Materials* **2014**, *13* (8), 802–806. <https://doi.org/10.1038/nmat4030>.
 63. Yang, Q.; Xu, Q.; Jiang, H.-L. Metal–Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for Enhanced Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (15), 4774–4808. <https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>.
 64. Chen, L.; Chen, H.; Luque, R.; Li, Y. Metal–organic Framework Encapsulated Pd Nanoparticles: Towards Advanced Heterogeneous Catalysts. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (10), 3708–3714. <https://doi.org/10.1039/C4SC01847H>.
 65. Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
 66. Silva, P.; F. Vilela, S. M.; C. Tomé, J. P.; Paz, F. A. A. Multifunctional Metal–Organic Frameworks: From Academia to Industrial Applications. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (19), 6774–6803. <https://doi.org/10.1039/C5CS00307E>.
 67. Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. The Progression of Al-Based Metal–Organic Frameworks – From Academic Research to Industrial Production and Applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *157*, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.016>.
 68. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
 69. Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and

- Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (11), 4369–4381.
<https://doi.org/10.1021/ja500330a>.
70. Lammert, M.; Glißmann, C.; Stock, N. Tuning the Stability of Bimetallic Ce(IV)/Zr(IV)-Based MOFs with UiO-66 and MOF-808 Structures. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (8), 2425–2429. <https://doi.org/10.1039/C7DT00259A>.
71. He, T.; Xu, X.; Ni, B.; Wang, H.; Long, Y.; Hu, W.; Wang, X. Fast and Scalable Synthesis of Uniform Zirconium-, Hafnium-Based Metal–Organic Framework Nanocrystals. *Nanoscale* **2017**, *9* (48), 19209–19215.
<https://doi.org/10.1039/C7NR06274E>.
72. Wang, A.; Zhou, Y.; Wang, Z.; Chen, M.; Sun, L.; Liu, X. Titanium Incorporated with UiO-66(Zr)-Type Metal–Organic Framework (MOF) for Photocatalytic Application. *RSC Adv.* **2016**, *6* (5), 3671–3679.
<https://doi.org/10.1039/C5RA24135A>.
73. Yang, Q.; Zhang, H.-Y.; Wang, L.; Zhang, Y.; Zhao, J. Ru/UiO-66 Catalyst for the Reduction of Nitroarenes and Tandem Reaction of Alcohol Oxidation/Knoevenagel Condensation. *ACS Omega* **2018**, *3* (4), 4199–4212.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00157>.
74. H. Hendon, C.; Walsh, A. Chemical Principles Underpinning the Performance of the Metal–Organic Framework HKUST-1. *Chemical Science* **2015**, *6* (7), 3674–3683. <https://doi.org/10.1039/C5SC01489A>.
75. Cai, G.; Jiang, H.-L. A Modulator-Induced Defect-Formation Strategy to Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks with High Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (2), 563–567.
<https://doi.org/10.1002/anie.201610914>.
76. Piscopo, C. G.; Polyzoidis, A.; Schwarzer, M.; Loebbecke, S. Stability of UiO-66 under Acidic Treatment: Opportunities and Limitations for Post-Synthetic Modifications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *208*, 30–35.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.032>.
77. Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (7), 1700–1718. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>.
78. Biswas, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Liu, Y.-Y.; Grzywa, M.; Sun, L.; Volkmer, D.; Voort, P. V. D. Enhanced Selectivity of CO₂ over CH₄ in Sulphonate-, Carboxylate- and Iodo-Functionalized UiO-66 Frameworks. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (13), 4730–4737. <https://doi.org/10.1039/C3DT32288B>.
79. Garibay, S. J.; Cohen, S. M. Isoreticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (41), 7700–7702. <https://doi.org/10.1039/C0CC02990D>.
80. Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and Their Derivatives. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (82), 9449–9451.
<https://doi.org/10.1039/C3CC46105J>.
81. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (24), 6643–6651.
<https://doi.org/10.1002/chem.201003211>.
82. Vermoortele, F.; Bueken, B.; Le Bars, G.; Van de Voorde, B.; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; Kirschhock, C.; De Vos, D. E. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the

- Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (31), 11465–11468. <https://doi.org/10.1021/ja405078u>.
83. Bon, V.; Senkowska, I.; Weiss, M. S.; Kaskel, S. Tailoring of Network Dimensionality and Porosity Adjustment in Zr- and Hf-Based MOFs. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9572–9577. <https://doi.org/10.1039/C3CE41121D>.
84. Shan, B.; James, J. B.; Armstrong, M. R.; Close, E. C.; Letham, P. A.; Nikkhah, K.; Lin, Y. S.; Mu, B. Influences of Deprotonation and Modulation on Nucleation and Growth of UiO-66: Intergrowth and Orientation. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (4), 2200–2206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11012>.
85. Shan, B.; McIntyre, S. M.; Armstrong, M. R.; Shen, Y.; Mu, B. Investigation of Missing-Cluster Defects in UiO-66 and Ferrocene Deposition into Defect-Induced Cavities. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (42), 14233–14241. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03516>.
86. Bueken, B.; Van Velthoven, N.; Krajnc, A.; Smolders, S.; Taulelle, F.; Mellot-Draznieks, C.; Mali, G.; Bennett, T. D.; De Vos, D. Tackling the Defect Conundrum in UiO-66: A Mixed-Linker Approach to Engineering Missing Linker Defects. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (24), 10478–10486. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04128>.
87. Cliffe, M. J.; Wan, W.; Zou, X.; Chater, P. A.; Kleppe, A. K.; Tucker, M. G.; Wilhelm, H.; Funnell, N. P.; Coudert, F.-X.; Goodwin, A. L. Correlated Defect Nanoregions in a Metal–Organic Framework. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4176. <https://doi.org/10.1038/ncomms5176>.
88. Svane, K. L.; Bristow, J. K.; Gale, J. D.; Walsh, A. Vacancy Defect Configurations in the Metal–Organic Framework UiO-66: Energetics and Electronic Structure. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (18), 8507–8513. <https://doi.org/10.1039/C7TA11155J>.
89. Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (14), 4068–4071. <https://doi.org/10.1021/cm501859p>.
90. Liu, L.; Chen, Z.; Wang, J.; Zhang, D.; Zhu, Y.; Ling, S.; Huang, K.-W.; Belmabkhout, Y.; Adil, K.; Zhang, Y.; Slater, B.; Eddaoudi, M.; Han, Y. Imaging Defects and Their Evolution in a Metal–Organic Framework at Sub-Unit-Cell Resolution. *Nature Chemistry* **2019**, *11* (7), 622–628. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0263-4>.
91. Øien, S.; Wragg, D.; Reinsch, H.; Svelle, S.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14* (11), 5370–5372. <https://doi.org/10.1021/cg501386j>.
92. Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; Ye, L.; Wang, C.; Liu, J.; Mu, B. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20* (2), 1347–1362. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>.
93. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.018>.
94. Shaabani, A.; Mohammadian, R.; Hooshmand, S. E.; Hashemzadeh, A.; Amini, M. M. Zirconium Metal-Organic Framework (UiO-66) as a Robust Catalyst

- toward Solvent-Free Synthesis of Remarkable Heterocyclic Rings. *ChemistrySelect* **2017**, 2 (35), 11906–11911. <https://doi.org/10.1002/slct.201702410>.
95. Rungtaweevoranit, B.; Zhao, Y.; Choi, K. M.; Yaghi, O. M. Cooperative Effects at the Interface of Nanocrystalline Metal–Organic Frameworks. *Nano Res.* **2016**, 9 (1), 47–58. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0970-0>.
 96. 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 (24), 4056–4060. <https://doi.org/10.1002/adma.201400620>.
 97. Li, X.; Guo, Z.; Xiao, C.; Goh, T. W.; Tesfagaber, D.; Huang, W. Tandem Catalysis by Palladium Nanoclusters Encapsulated in Metal–Organic Frameworks. *ACS Catal.* **2014**, 4 (10), 3490–3497. <https://doi.org/10.1021/cs5006635>.
 98. Ahmad, M. Z.; Peters, T. A.; Konnertz, N. M.; Visser, T.; Téllez, C.; Coronas, J.; Fila, V.; de Vos, W. M.; Benes, N. E. High-Pressure CO₂/CH₄ Separation of Zr-MOFs Based Mixed Matrix Membranes. *Separation and Purification Technology* **2020**, 230, 115858. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115858>.
 99. Seo, Y. S.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. Adsorptive Removal of Methylchlorophenoxypropionic Acid from Water with a Metal–Organic Framework. *Chemical Engineering Journal* **2015**, 270, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.007>.
 100. Zhao, X.; Liu, D.; Huang, H.; Zhang, W.; Yang, Q.; Zhong, C. The Stability and Defluoridation Performance of MOFs in Fluoride Solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 185, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.002>.
 101. Howarth, A. J.; Katz, M. J.; Wang, T. C.; Platero-Prats, A. E.; Chapman, K. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (23), 7488–7494. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03904>.
 102. Wang, C.; Liu, X.; Chen, J.; Li, K. Superior Removal of Arsenic from Water with Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66. *Scientific Reports* **2015**, 5, 16613. <https://doi.org/10.1038/srep16613>.
 103. Lin, K.-Y. A.; Chen, S.-Y.; Jochems, A. P. Zirconium-Based Metal Organic Frameworks: Highly Selective Adsorbents for Removal of Phosphate from Water and Urine. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, 160, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.021>.
 104. Saleem, H.; Rafique, U.; Davies, R. P. Investigations on Post-Synthetically Modified UiO-66-NH₂ for the Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 221, 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.043>.
 105. Embaby, M. S.; Elwany, S. D.; Setyaningsih, W.; Saber, M. R. The Adsorptive Properties of UiO-66 towards Organic Dyes: A Record Adsorption Capacity for the Anionic Dye Alizarin Red S. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2018**, 26 (4), 731–739. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.014>.
 106. Chen, Q.; He, Q.; Lv, M.; Xu, Y.; Yang, H.; Liu, X.; Wei, F. Selective Adsorption of Cationic Dyes by UiO-66-NH₂. *Applied Surface Science* **2015**, 327, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.103>.
 107. Biswas, S.; Voort, P. V. D. A General Strategy for the Synthesis of Functionalised UiO-66 Frameworks: Characterisation, Stability and CO₂

- Adsorption Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013 (12), 2154–2160. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201228>.
108. Vermoortele, F.; Vandichel, M.; Van de Voorde, B.; Ameloot, R.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; De Vos, D. E. Electronic Effects of Linker Substitution on Lewis Acid Catalysis with Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (20), 4887–4890. <https://doi.org/10.1002/anie.201108565>.
109. 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 (24), 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/cm102601v>.
110. Foo, M. L.; Horike, S.; Fukushima, T.; Hijikata, Y.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. Ligand-Based Solid Solution Approach to Stabilisation of Sulphonic Acid Groups in Porous Coordination Polymer $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ (UiO-66). *Dalton Trans.* **2012**, 41 (45), 13791–13794. <https://doi.org/10.1039/C2DT31195J>.
111. Yee, K.-K.; Reimer, N.; Liu, J.; Cheng, S.-Y.; Yiu, S.-M.; Weber, J.; Stock, N.; Xu, Z. Effective Mercury Sorption by Thiol-Laced Metal–Organic Frameworks: In Strong Acid and the Vapor Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (21), 7795–7798. <https://doi.org/10.1021/ja400212k>.
112. Huang, Y.; Qin, W.; Li, Z.; Li, Y. Enhanced Stability and CO₂ Affinity of a UiO-66 Type Metal–Organic Framework Decorated with Dimethyl Groups. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (31), 9283–9285. <https://doi.org/10.1039/C2DT30950E>.
113. Gutov, O. V.; Bury, W.; Gomez-Gualdrón, D. A.; Krungleviciute, V.; Fairen-Jimenez, D.; Mondloch, J. E.; Sarjeant, A. A.; Al-Juaid, S. S.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Yildirim, T.; Farha, O. K. Water-Stable Zirconium-Based Metal–Organic Framework Material with High-Surface Area and Gas-Storage Capacities. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20 (39), 12389–12393. <https://doi.org/10.1002/chem.201402895>.
114. Wang, T. C.; Bury, W.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Vermeulen, N. A.; Mondloch, J. E.; Deria, P.; Zhang, K.; Moghadam, P. Z.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (10), 3585–3591. <https://doi.org/10.1021/ja512973b>.
115. Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Vimont, A.; Serre, C.; Vos, D. D. An Amino-Modified Zr-Terephthalate Metal–Organic Framework as an Acid–Base Catalyst for Cross-Aldol Condensation. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (5), 1521–1523. <https://doi.org/10.1039/C0CC03038D>.
116. Timofeeva, M. N.; Panchenko, V. N.; Jun, J. W.; Hasan, Z.; Matrosova, M. M.; Jung, S. H. Effects of Linker Substitution on Catalytic Properties of Porous Zirconium Terephthalate UiO-66 in Acetalization of Benzaldehyde with Methanol. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 471, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.039>.
117. Jiang, J.; Gándara, F.; Zhang, Y.-B.; Na, K.; Yaghi, O. M.; Klemperer, W. G. Superacidity in Sulfated Metal–Organic Framework-808. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (37), 12844–12847. <https://doi.org/10.1021/ja507119n>.
118. Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; García, H. Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation. *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16 (36), 11133–11138. <https://doi.org/10.1002/chem.200903526>.

119. Blandez, J. F.; Santiago-Portillo, A.; Navalón, S.; Giménez-Marqués, M.; Álvaro, M.; Horcajada, P.; García, H. Influence of Functionalization of Terephthalate Linker on the Catalytic Activity of UiO-66 for Epoxide Ring Opening. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *425*, 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.022>.
120. Cirujano, F. G.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F. X. Conversion of Levulinic Acid into Chemicals: Synthesis of Biomass Derived Levulinate Esters over Zr-Containing MOFs. *Chemical Engineering Science* **2015**, *124*, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.047>.
121. Maheria, K. C.; Kozinski, J.; Dalai, A. Esterification of Levulinic Acid to N-Butyl Levulinate Over Various Acidic Zeolites. *Catal Lett* **2013**, *143* (11), 1220–1225. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1041-3>.
122. Cmarik, G. E.; Kim, M.; Cohen, S. M.; Walton, K. S. Tuning the Adsorption Properties of UiO-66 via Ligand Functionalization. *Langmuir* **2012**, *28* (44), 15606–15613. <https://doi.org/10.1021/la3035352>.
123. Jakobsen, S.; Gianolio, D.; Wragg, D. S.; Nilsen, M. H.; Emerich, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. Structural Determination of a Highly Stable Metal-Organic Framework with Possible Application to Interim Radioactive Waste Scavenging: Hf-UiO-66. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (12), 125429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125429>.
124. Smith, S. J. D.; Ladewig, B. P.; Hill, A. J.; Lau, C. H.; Hill, M. R. Post-Synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks That Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes. *Scientific Reports* **2015**, *5* (1), 7823. <https://doi.org/10.1038/srep07823>.
125. Mihet, M.; Grad, O.; Blanita, G.; Radu, T.; Lazar, M. D. Effective Encapsulation of Ni Nanoparticles in Metal-Organic Frameworks and Their Application for CO₂ Methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (26), 13383–13396. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.259>.
126. Mihet, M.; Lazar, M. D. Methanation of CO₂ on Ni/γ-Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh Promotion. *Catalysis Today* **2018**, *306*, 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.001>.
127. Rösler, C.; Dissegna, S.; Rechac, V. L.; Kauer, M.; Guo, P.; Turner, S.; Ollegott, K.; Kobayashi, H.; Yamamoto, T.; Peeters, D.; Wang, Y.; Matsumura, S.; Van Tendeloo, G.; Kitagawa, H.; Muhler, M.; Llabrés i Xamena, F. X.; Fischer, R. A. Encapsulation of Bimetallic Metal Nanoparticles into Robust Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks: Evaluation of the Catalytic Potential for Size-Selective Hydrogenation. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (15), 3583–3594. <https://doi.org/10.1002/chem.201603984>.
128. Bakuru, V. R.; Velaga, B.; Peela, N. R.; Kalidindi, S. B. Hybridization of Pd Nanoparticles with UiO-66(Hf) Metal-Organic Framework and the Effect of Nanostructure on the Catalytic Properties. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (60), 15978–15982. <https://doi.org/10.1002/chem.201803200>.
129. Sridharan, V.; Menéndez, J. C. Cerium(IV) Ammonium Nitrate as a Catalyst in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (6), 3805–3849. <https://doi.org/10.1021/cr100004p>.
130. Esch, F.; Fabris, S.; Zhou, L.; Montini, T.; Africh, C.; Fornasiero, P.; Comelli, G.; Rosei, R. Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates. *Science* **2005**, *309* (5735), 752–755. <https://doi.org/10.1126/science.1111568>.

131. Li, Y.; He, X.; Yin, J.-J.; Ma, Y.; Zhang, P.; Li, J.; Ding, Y.; Zhang, J.; Zhao, Y.; Chai, Z.; Zhang, Z. Acquired Superoxide-Scavenging Ability of Ceria Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (6), 1832–1835. <https://doi.org/10.1002/anie.201410398>.
132. Wang, F.; Li, C.; Zhang, X.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Behavior of Supported Ru Nanoparticles on the {100}, {110}, and {111} Facet of CeO₂. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.014>.
133. Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews* **1996**, *38* (4), 439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>.
134. Ebrahim, A. M.; Badosz, T. J. Ce(III) Doped Zr-Based MOFs as Excellent NO₂ Adsorbents at Ambient Conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (21), 10565–10573. <https://doi.org/10.1021/am402305u>.
135. Nouar, F.; Breeze, M. I.; Campo, B. C.; Vimont, A.; Clet, G.; Daturi, M.; Devic, T.; Walton, R. I.; Serre, C. Tuning the Properties of the UiO-66 Metal Organic Framework by Ce Substitution. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (77), 14458–14461. <https://doi.org/10.1039/C5CC05072C>.
136. 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* (40), 7855–7864. <https://doi.org/10.1039/C6CE01704E>.
137. Lammert, M.; Wharmby, M. T.; Smolders, S.; Bueken, B.; Lieb, A.; Lomachenko, K. A.; Vos, D. D.; Stock, N. Cerium-Based Metal Organic Frameworks with UiO-66 Architecture: Synthesis, Properties and Redox Catalytic Activity. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (63), 12578–12581. <https://doi.org/10.1039/C5CC02606G>.
138. Smolders, S.; Lomachenko, K. A.; Bueken, B.; Struyf, A.; Bugaev, A. L.; Atzori, C.; Stock, N.; Lamberti, C.; Roeffaers, M. B. J.; De Vos, D. E. Unravelling the Redox-Catalytic Behavior of Ce⁴⁺ Metal–Organic Frameworks by X-Ray Absorption Spectroscopy. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (4), 373–378. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700967>.
139. Bakuru, V. R.; Churipard, S. R.; Maradur, S. P.; Kalidindi, S. B. Exploring the Brønsted Acidity of UiO-66 (Zr, Ce, Hf) Metal–Organic Frameworks for Efficient Solketal Synthesis from Glycerol Acetalization. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (3), 843–847. <https://doi.org/10.1039/C8DT03512A>.
140. Zhang, Y.; Chen, H.; Pan, Y.; Zeng, X.; Jiang, X.; Long, Z.; Hou, X. Cerium-Based UiO-66 Metal–Organic Frameworks Explored as Efficient Redox Catalysts: Titanium Incorporation and Generation of Abundant Oxygen Vacancies. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (93), 13959–13962. <https://doi.org/10.1039/C9CC06562H>.
141. Ardila-Suárez, C.; Rodríguez-Pereira, J.; Baldovino-Medrano, V. G.; Ramírez-Caballero, G. E. An Analysis of the Effect of Zirconium Precursors of MOF-808 on Its Thermal Stability, and Structural and Surface Properties. *CrystEngComm* **2019**, *21* (9), 1407–1415. <https://doi.org/10.1039/C8CE01722K>.
142. Ragon, F.; Horcajada, P.; Chevreau, H.; Hwang, Y. K.; Lee, U.-H.; Miller, S. R.; Devic, T.; Chang, J.-S.; Serre, C. In Situ Energy-Dispersive X-Ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate

- UiO-66. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2491–2500.
<https://doi.org/10.1021/ic402514n>.
143. Efome, J. E. Development and Characterization of Novel Nanofibrous Metal–Organic Framework Adsorption Membranes for Water Treatment. Thesis, Université d’Ottawa / University of Ottawa, 2018. <https://doi.org/10.20381/ruor-22499>.
144. Moon, S.-Y.; Liu, Y.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Instantaneous Hydrolysis of Nerve-Agent Simulants with a Six-Connected Zirconium-Based Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (23), 6795–6799. <https://doi.org/10.1002/anie.201502155>.
145. Ma, K.; Islamoglu, T.; Chen, Z.; Li, P.; Wasson, M. C.; Chen, Y.; Wang, Y.; Peterson, G. W.; Xin, J. H.; Farha, O. K. Scalable and Template-Free Aqueous Synthesis of Zirconium-Based Metal–Organic Framework Coating on Textile Fiber. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (39), 15626–15633.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b07301>.
146. Mautschke, H.-H.; Drache, F.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Xamena, F. X. L. i. Catalytic Properties of Pristine and Defect-Engineered Zr-MOF-808 Metal Organic Frameworks. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (14), 3610–3616.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00742J>.
147. Nguyen, L. H. T.; Nguyen, T. T.; Nguyen, H. L.; Doan, T. L. H.; Tran, P. H. A New Superacid Hafnium-Based Metal–Organic Framework as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Benzoxazoles under Solvent-Free Conditions. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (19), 4346–4350.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01668A>.
148. Rojas-Buzo, S.; García-García, P.; Corma, A. Hf-Based Metal–Organic Frameworks as Acid–Base Catalysts for the Transformation of Biomass-Derived Furanic Compounds into Chemicals. *Green Chem.* **2018**, *20* (13), 3081–3091.
<https://doi.org/10.1039/C8GC00806J>.
149. Lammert, M.; Glißmann, C.; Reinsch, H.; Stock, N. Synthesis and Characterization of New Ce(IV)-MOFs Exhibiting Various Framework Topologies. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (3), 1125–1131.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01512>.
150. Sun, W.; Li, X.; Sun, C.; Huang, Z.; Xu, H.; Shen, W. Insights into the Pyrolysis Processes of Ce-MOFs for Preparing Highly Active Catalysts of Toluene Combustion. *Catalysts* **2019**, *9* (8), 682. <https://doi.org/10.3390/catal9080682>.
151. Peng, M. M.; Ganesh, M.; Vinodh, R.; Palanichamy, M.; Jang, H. T. Solvent Free Oxidation of Ethylbenzene over Ce-BTC MOF. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12* (7), 1358–1364. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.024>.
152. 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* (5405), 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
153. 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* (1), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.013>.
154. Li, Y.; Yang, R. T. Hydrogen Storage in Metal–Organic and Covalent–Organic Frameworks by Spillover. *AIChE Journal* **2008**, *54* (1), 269–279.
<https://doi.org/10.1002/aic.11362>.
155. Stolar, T.; Bätzdorf, L.; Lukin, S.; Žilić, D.; Motillo, C.; Frišćić, T.; Emmerling, F.; Halasz, I.; Užarević, K. In Situ Monitoring of the Mechanosynthesis of the

- Archetypal Metal–Organic Framework HKUST-1: Effect of Liquid Additives on the Milling Reactivity. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (11), 6599–6608. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00707>.
156. Hartmann, M.; Kunz, S.; Himsl, D.; Tangermann, O.; Ernst, S.; Wagener, A. Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. *Langmuir* **2008**, *24* (16), 8634–8642. <https://doi.org/10.1021/la8008656>.
157. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X. Ultrasonic Synthesis of the Microporous Metal–Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method. *Materials Letters* **2009**, *63* (1), 78–80. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.09.010>.
158. 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* (48), 15220–15223. <https://doi.org/10.1039/C3TA14409G>.
159. Ranft, A.; Betzler, S. B.; Haase, F.; Lotsch, B. V. Additive-Mediated Size Control of MOF Nanoparticles. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9296–9300. <https://doi.org/10.1039/C3CE41152D>.
160. 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* (70), 8814–8816. <https://doi.org/10.1039/C2CC34192A>.
161. Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. Controlled Multiscale Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (16), 4531–4538. <https://doi.org/10.1021/cm101778g>.
162. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, Ö.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H. Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt_3 Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9090–9101. <https://doi.org/10.1021/ja029937l>.
163. Isaeva, V. I.; Kustov, L. M. The Application of Metal–Organic Frameworks in Catalysis (Review). *Pet. Chem.* **2010**, *50* (3), 167–180. <https://doi.org/10.1134/S0965544110030011>.
164. Yepez, R.; García, S.; Schachat, P.; Sánchez-Sánchez, M.; González-Estefan, J. H.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A.; Aguilar-Pliego, J. Catalytic Activity of HKUST-1 in the Oxidation of Trans-Ferulic Acid to Vanillin. *New J. Chem.* **2015**, *39* (7), 5112–5115. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00247H>.
165. Arzehgar, Z.; Sajjadifar, S.; Arandiyani, H. HKUST-1 as an Efficient and Reusable Heterogeneous Catalyst for Synthesis of 1,4-Dihydropyridine at Room Temperature. *Asian Journal of Green Chemistry* **2019**, *3* (1), 43–52. <https://doi.org/10.22034/ajgc.2018.66071>.
166. 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* (37), 21433–21440. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05882>.
167. Toyao, T.; Styles, M. J.; Yago, T.; Sadiq, M. M.; Riccò, R.; Suzuki, K.; Horiuchi, Y.; Takahashi, M.; Matsuoka, M.; Falcaro, P. $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 and $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HKUST-1 as Magnetically Recyclable Catalysts Prepared via Conversion from a Cu-Based Ceramic. *CrystEngComm* **2017**, *19* (29), 4201–4210. <https://doi.org/10.1039/C7CE00390K>.

168. Ye, J.; Liu, C. Cu₃(BTC)₂: CO Oxidation over MOF Based Catalysts. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (7), 2167–2169. <https://doi.org/10.1039/C0CC04944A>.
169. Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (32), 11887–11894. <https://doi.org/10.1021/ja4045289>.
170. Wu, H.; Simmons, J. M.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Wang, X.-S.; Ma, S.; Peterson, V. K.; Southon, P. D.; Kepert, C. J.; Zhou, H.-C.; Yildirim, T.; Zhou, W. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Methane Uptake: Where and How is Methane Stored? *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16 (17), 5205–5214. <https://doi.org/10.1002/chem.200902719>.
171. Barnett, B. R.; Gonzalez, M. I.; Long, J. R. Recent Progress Towards Light Hydrocarbon Separations Using Metal–Organic Frameworks. *Trends in Chemistry* **2019**, 1 (2), 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.012>.
172. 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 (2), 217–230. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00405-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00405-5).
173. 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.091>.
174. Tan, Y. C.; Zeng, H. C. Defect Creation in HKUST-1 via Molecular Imprinting: Attaining Anionic Framework Property and Mesoporosity for Cation Exchange Applications. *Advanced Functional Materials* **2017**, 27 (42), 1703765. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703765>.
175. Cheng-tung Chou,. Carbon Dioxide Separation and Capture for Global Warming Mitigation. *J. of Advancement in Engineering and Technology* **2013**, Volume 1 (Issue 1). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1000394>.
176. Parry, M.; Canziani, O.; Palutikof, J.; van der Linden, P.; Hanson, C. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. In *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; 2007.
177. Stewart, C.; Hessami, M.-A. A Study of Methods of Carbon Dioxide Capture and Sequestration - The Sustainability of a Photosynthetic Bioreactor Approach. *Energy Conversion and Management* **2005**, 46, 403–420. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.03.009>.
178. *The Paris Agreement | UNFCCC*. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement> (accessed 2020-12-07).
179. *The Katowice climate package: Making The Paris Agreement Work For All | UNFCCC*. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/katowice-climate-package> (accessed 2020-12-07).
180. Więclaw-Solny, L.; Ściążko, M. Adsorpcyjne usuwanie CO₂ ze spalin kotłowych. *Energetyka* **2014**, nr 1, 9–14.
181. Olajire, A. CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications – A Review. *Energy* **2010**, 35, 2610–2628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>.
182. Gazzani, M.; Macchi, E.; Manzolini, G. CO₂ Capture in Natural Gas Combined Cycle with SEWGS. Part A: Thermodynamic Performances. *International*

- Journal of Greenhouse Gas Control* **2013**, *12*, 493–501.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.010>.
183. Gazzani, M.; Macchi, E.; Manzolini, G. CO₂ Capture in Integrated Gasification Combined Cycle with SEWGS – Part A: Thermodynamic Performances. *Fuel* **2013**, *105*, 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.048>.
 184. Janusz-Szymańska, K. Efektywność ekonomiczna układu gazowo-parowego zintegrowanego ze zgazowaniem węgla oraz z instalacją CCS. *Rynek Energii* **2012**, *Nr 5*, 24–30.
 185. Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; Dijk, E. van; Carbo, M. Pre-Combustion CO₂ Capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 167–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028>.
 186. Stanger, R.; Wall, T.; Spörl, R.; Paneru, M.; Grathwohl, S.; Weidmann, M.; Scheffknecht, G.; McDonald, D.; Myöhänen, K.; Ritvanen, J.; Rahiala, S.; Hyppänen, T.; Mletzko, J.; Kather, A.; Santos, S. Oxyfuel Combustion for CO₂ Capture in Power Plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 55–125. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.010>.
 187. Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. *Science* **2009**, *325* (5948), 1652–1654. <https://doi.org/10.1126/science.1176731>.
 188. Harlick, P. J. E.; Tezel, F. H. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ Ratio of 280. *Separation and Purification Technology* **2003**, *33* (2), 199–210. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00078-3).
 189. Zhao, L.; Riensche, E.; Menzer, R.; Blum, L.; Stolten, D. A Parametric Study of CO₂/N₂ Gas Separation Membrane Processes for Post-Combustion Capture. *Journal of Membrane Science* **2008**, *325* (1), 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.058>.
 190. Martínez, I.; Grasa, G.; Parkkinen, J.; Tynjälä, T.; Hyppänen, T.; Murillo, R.; Romano, M. C. Review and Research Needs of Ca-Looping Systems Modelling for Post-Combustion CO₂ Capture Applications. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *50*, 271–304. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.04.002>.
 191. Hart, A.; Gnanendran, N. Cryogenic CO₂ Capture in Natural Gas. *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 697–706. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.092>.
 192. Peer Reviewed: What Future for Carbon Capture and Sequestration? *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (7), 148A-153A. <https://doi.org/10.1021/es012307j>.
 193. Rao, A. B.; Rubin, E. S. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (20), 4467–4475. <https://doi.org/10.1021/es0158861>.
 194. Luis, P. Use of Monoethanolamine (MEA) for CO₂ Capture in a Global Scenario: Consequences and Alternatives. *Desalination* **2016**, *380*, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.004>.
 195. Wang, Y.; Zhao, L.; Otto, A.; Robinius, M.; Stolten, D. A Review of Post-Combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-Fired Power Plants. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 650–665. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1209>.
 196. Mohamedali, M.; Nath, D.; Henni, H. I. and A. Review of Recent Developments in CO₂ Capture Using Solid Materials: Metal Organic Frameworks (MOFs). *Greenhouse Gases* **2016**. <https://doi.org/10.5772/62275>.
 197. Zulkurnai, N.; Md Ali, U.; Ibrahim, N.; Manan, N. Carbon Dioxide (CO₂) Adsorption by Activated Carbon Functionalized with Deep Eutectic Solvent

- (DES). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2017**, 206, 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012001>.
198. Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A Review on Surface Modification of Activated Carbon for Carbon Dioxide Adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, 89 (2), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
199. Siriwardane, R. V.; Shen, M.-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy Fuels* **2001**, 15 (2), 279–284. <https://doi.org/10.1021/ef000241s>.
200. Remy, T.; Peter, S. A.; Van Tendeloo, L.; Van der Perre, S.; Lorgouilloux, Y.; Kirschhock, C. E. A.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Adsorption and Separation of CO₂ on KFI Zeolites: Effect of Cation Type and Si/Al Ratio on Equilibrium and Kinetic Properties. *Langmuir* **2013**, 29 (16), 4998–5012. <https://doi.org/10.1021/la400352r>.
201. Hong, S.-H.; Jang, M.-S.; Cho, S. J.; Ahn, W.-S. Chabazite and Zeolite 13X for CO₂ Capture under High Pressure and Moderate Temperature Conditions. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (38), 4927–4930. <https://doi.org/10.1039/C3CC46313C>.
202. Liu, J.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P.; Brown, D. R.; Liu, J. Progress in Adsorption-Based CO₂ Capture by Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (6), 2308–2322. <https://doi.org/10.1039/C1CS15221A>.
203. Sabouni, R. Carbon Dioxide Adsorption by Metal Organic Frameworks (Synthesis, Testing and Modeling). *Electronic Thesis and Dissertation Repository* **2013**, No. 1472.
204. Millward, A. R.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (51), 17998–17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>.
205. Farha, O. K.; Özgür Yazaydın, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. De Novo Synthesis of a Metal–Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities. *Nature Chemistry* **2010**, 2 (11), 944–948. <https://doi.org/10.1038/nchem.834>.
206. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks. *Science* **2010**, 329 (5990), 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1192160>.
207. Yazaydın, A. Ö.; Snurr, R. Q.; Park, T.-H.; Koh, K.; Liu, J.; LeVan, M. D.; Benin, A. I.; Jakubczak, P.; Lanuza, M.; Galloway, D. B.; Low, J. J.; Willis, R. R. Screening of Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (51), 18198–18199. <https://doi.org/10.1021/ja9057234>.
208. Huang, Q.; Ding, J.; Huang, X.; Wei, X.; Wang, W. Experimental and Computational Investigation of CO₂ Capture on Mix-Ligand Metal–Organic Framework UiO-66. *Energy Procedia* **2017**, 105, 4395–4401. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.933>.
209. Mu, W.; Liu, D.; Yang, Q.; Zhong, C. Computational Study of the Effect of Organic Linkers on Natural Gas Upgrading in Metal–Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 130 (1), 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.10.015>.
210. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic

- Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724–781.
<https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
211. Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-Benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (46), 14176–14177. <https://doi.org/10.1021/ja076877g>.
212. Liang, Z.; Marshall, M.; Chaffee, A. L. CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X). *Energy Fuels* **2009**, *23* (5), 2785–2789. <https://doi.org/10.1021/ef800938e>.
213. McEwen, J.; Hayman, J.-D.; Ozgur Yazaydin, A. A Comparative Study of CO₂, CH₄ and N₂ Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chemical Physics* **2013**, *412*, 72–76.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.012>.
214. Delgado, J. A.; Águeda, V. I.; Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Brea, P.; Grande, C. A. Adsorption and Diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (40), 15414–15426. <https://doi.org/10.1021/ie403744u>.
215. Park, J. M.; Yoo, D. K.; Jung, S. H. Selective CO₂ Adsorption over Functionalized Zr-Based Metal Organic Framework under Atmospheric or Lower Pressure: Contribution of Functional Groups to Adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *402*, 126254.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126254>.
216. Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. A Review of Catalysts for the Electroreduction of Carbon Dioxide to Produce Low-Carbon Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43* (2), 631–675. <https://doi.org/10.1039/C3CS60323G>.
217. Ola, O.; Maroto-Valer, M. M. Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO₂ Photocatalysis for CO₂ Reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *24*, 16–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
218. Wilk, A.; Więclaw-Solny, L.; Spietz, T.; Tatarczuk, A. Konwersja CO₂ do metanolu – jedna z metod magazynowania energii. *Chemik* **2016**, No. Vol. 70, nr 10, 626–633.
219. Łamacz, A.; Jagódka, P.; Stawowy, M.; Matus, K. Dry Reforming of Methane over CNT-Supported CeZrO₂, Ni and Ni-CeZrO₂ Catalysts. *Catalysts* **2020**, *10* (7), 741. <https://doi.org/10.3390/catal10070741>.
220. Swapnesh, A.; Srivastava, V. C.; Mall, I. D. Comparative Study on Thermodynamic Analysis of CO₂ Utilization Reactions. *Chemical Engineering & Technology* **2014**, *37* (10), 1765–1777. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400157>.
221. 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* (1), 45–48. <https://doi.org/10.1023/A:1019071117449>.
222. Wang, C.-C.; Zhang, Y.-Q.; Li, J.; Wang, P. Photocatalytic CO₂ Reduction in Metal–Organic Frameworks: A Mini Review. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.11.036>.
223. Zhang, S.; Li, L.; Zhao, S.; Sun, Z.; Hong, M.; Luo, J. Hierarchical Metal–Organic Framework Nanoflowers for Effective CO₂ Transformation Driven by Visible Light. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (30), 15764–15768.
<https://doi.org/10.1039/C5TA03322E>.

224. Lin, K.-S.; Adhikari, A. K.; Ku, C.-N.; Chiang, C.-L.; Kuo, H. Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (18), 13865–13871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.105>.
225. Sun, D.; Fu, Y.; Liu, W.; Ye, L.; Wang, D.; Yang, L.; Fu, X.; Li, Z. Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-Uio-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (42), 14279–14285. <https://doi.org/10.1002/chem.201301728>.
226. Hinogami, R.; Yotsuhashi, S.; Deguchi, M.; Zenitani, Y.; Hashiba, H.; Yamada, Y. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using a Copper Rubeanate Metal Organic Framework. *ECS Electrochem. Lett.* **2012**, *1* (4), H17. <https://doi.org/10.1149/2.001204eel>.
227. 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* (4), 6465–6473. <https://doi.org/10.1039/C1EE02234B>.
228. Beyzavi, M. 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* (45), 15861–15864. <https://doi.org/10.1021/ja508626n>.
229. 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. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (10), 2615–2619. <https://doi.org/10.1002/anie.201309778>.
230. Sayah, A. K.; Hosseinabadi, S.; Farazar, M. CO₂ Abatement by Methanol Production from Flue-Gas in Methanol Plant. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering* **2010**, *4* (9), 540–543.
231. Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Wu, Q.; Jensen, A. D.; Temel, B.; Grunwaldt, J.-D.; Nørskov, J. K. CO Hydrogenation to Methanol on Cu–Ni Catalysts: Theory and Experiment. *J CATAL* **2012**, *293*, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.004>.
232. 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* (11), 2557–2567. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.005>.
233. Li, C.-S.; Melaet, G.; Ralston, W. T.; An, K.; Brooks, C.; Ye, Y.; Liu, Y.-S.; Zhu, J.; Guo, J.; Alayoglu, S.; Somorjai, G. A. High-Performance Hybrid Oxide Catalyst of Manganese and Cobalt for Low-Pressure Methanol Synthesis. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 6538. <https://doi.org/10.1038/ncomms7538>.
234. Gogate, M. R. Methanol Synthesis Revisited: The Nature of the Active Site of Cu in Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst and Cu-Zn Synergy. *Petroleum Science and Technology* **2019**, *37* (6), 671–678. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1563612>.
235. Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Köhl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. *Science* **2012**, *336* (6083), 893–897. <https://doi.org/10.1126/science.1219831>.

236. Ichikawa, M. Method for Producing Methanol. US4393144A, July 12, 1983.
237. Matsumura, Y.; Shen, W.-J.; Ichihashi, Y.; Okumura, M. Low-Temperature Methanol Synthesis Catalyzed over Ultrafine Palladium Particles Supported on Cerium Oxide. *Journal of Catalysis* **2001**, *197* (2), 267–272. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3094>.
238. Inui, T.; Takeguchi, T. Effective Conversion of Carbon Dioxide and Hydrogen to Hydrocarbons. *Catalysis Today* **1991**, *10* (1), 95–106. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80077-M](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80077-M).
239. Klier, K.; Chatikavanij, V.; Herman, R. G.; Simmons, G. W. Catalytic Synthesis of Methanol from CO₂: IV. The Effects of Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis* **1982**, *74* (2), 343–360. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90040-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90040-9).
240. Jeong, C.; Suh, Y. W. Role of ZrO₂ in Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts Prepared from the Precipitated Cu/Zn/Zr Precursors. *Catalysis Today* **2016**, *265*, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.053>.
241. Li, C.; Yuan, X.; Fujimoto, K. Development of Highly Stable Catalyst for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *469*, 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.010>.
242. Graciani, J.; Mudiyansele, K.; Xu, F.; Baber, A. E.; Evans, J.; Senanayake, S. D.; Stacchiola, D. J.; Liu, P.; Hrbek, J.; Sanz, J. F.; Rodriguez, J. A. Highly Active Copper-Ceria and Copper-Ceria-Titania Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂. *Science* **2014**, *345* (6196), 546–550. <https://doi.org/10.1126/science.1253057>.
243. Allam, D.; Bennici, S.; Limousy, L.; Hocine, S. Improved Cu- and Zn-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Comptes Rendus Chimie* **2019**, *22* (2), 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.01.002>.
244. Madej-Lachowska, A.; Kasprzyk-Mrzyk, A.; Moroz, H.; Lachowski, A. I.; Wyżgoł, H. Synteza metanolu z ditlenku węgla i wodoru na bazie katalizatora CuO/ZnO/ZrO₂ z dodatkami. *Chemik* **2014**, *Vol. 68* (nr 1).
245. 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* (12), 7645–7649. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03637>.
246. 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* (10), 3834–3840. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00058>.
247. Serrano, D. P.; Botas, J. A.; Guil-Lopez, R. H₂ Production from Methane Pyrolysis over Commercial Carbon Catalysts: Kinetic and Deactivation Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (10), 4488–4494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.079>.
248. Maciel, C. G.; Silva, T. de F.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. Hydrogen Production and Purification from the Water–Gas Shift Reaction on CuO/CeO₂–TiO₂ Catalysts. *Applied Energy* **2013**, *112*, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.003>.
249. Jardim, E. O.; Gonçalves, M.; Rico-Francés, S.; Sepúlveda-Escribano, A.; Silvestre-Albero, J. Superior Performance of Multi-Wall Carbon Nanotubes as Support of Pt-Based Catalysts for the Preferential CO Oxidation: Effect of Ceria Addition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *113–114*, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.018>.

250. Prasad, R.; Singh, P. A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst. *Catalysis Reviews* **2012**, *54* (2), 224–279. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.648494>.
251. Heck, R. M.; Farrauto, R. J. Automobile Exhaust Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *221* (1), 443–457. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00818-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00818-3).
252. Taylor, S. H.; Hutchings, G. J.; Mirzaei, A. A. Copper Zinc Oxide Catalysts for Ambient Temperature Carbon Monoxide Oxidation. *Chem. Commun.* **1999**, No. 15, 1373–1374. <https://doi.org/10.1039/A903426I>.
253. Rynkowski, J.; Dobrosz-Gómez, I. Ceria-Zirconia Supported Gold Catalysts. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA – Chemia* **2009**, *64*, 197–217. <https://doi.org/10.2478/v10063-008-0015-6>.
254. Royer, S.; Duprez, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem* **2011**, *3* (1), 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>.
255. Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Papadopoulou, C.; Batista, J.; Hocevar, S.; Matralis, H. K. A Comparative Study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen. *Catalysis Today* **2002**, *75* (1), 157–167. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00058-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00058-5).
256. Liu, R.; Gao, N.; Zhen, F.; Zhang, Y.; Mei, L.; Zeng, X. Doping Effect of Al₂O₃ and CeO₂ on Fe₂O₃ Support for Gold Catalyst in CO Oxidation at Low-Temperature. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *225*, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.118>.
257. Soliman, M. H. K. N. K.; Nasr, M. I.; Abdel Halim, K. S.; Farghali, A. A. CO Oxidation over Various Nanostructured Metal Oxides. *International Journal of Advanced Research* **2014**, *2*, 593.
258. Pillai, U. R.; Deevi, S. Room Temperature Oxidation of Carbon Monoxide over Copper Oxide Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *64* (1), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.005>.
259. Khedr, M. H.; Abdel Halim, K. S.; Soliman, N. K. Effect of Temperature on the Kinetics of Acetylene Decomposition over Reduced Iron Oxide Catalyst for the Production of Carbon Nanotubes. *Applied Surface Science* **2008**, *255* (5, Part 1), 2375–2381. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.096>.
260. Águila, G.; Gracia, F.; Araya, P. CuO and CeO₂ Catalysts Supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the Oxidation of CO at Low Temperature. *Applied Catalysis A, General* **2008**, *343* (1–2), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.015>.
261. Cao, J.-L.; Wang, Y.; Zhang, T.-Y.; Wu, S.-H.; Yuan, Z.-Y. Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of Nanostructured Mesoporous CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *78* (1), 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.007>.
262. Xy, J.; Rx, Z.; P, P.; B, Z.; Xx, Y.; Xm, Z. Effect of the Addition of La₂O₃ on TPR and TPD of CuO/Gamma-Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *150* (1), 131–141.
263. Rattan, G.; Prasad, R.; Katyal, R. C. Effect of Preparation Methods on Al₂O₃ Supported CuO–CeO₂–ZrO₂ Catalysts for CO Oxidation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2012**, *7* (2), 112–123. <https://doi.org/10.9767/bcrec.7.2.3646.112-123>.

264. Luo, M.-F.; Zhong, Y.-J.; Yuan, X.-X.; Zheng, X.-M. TPR and TPD Studies of CuOCeO₂ Catalysts for Low Temperature CO Oxidation. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *162* (1), 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00089-6).
265. Zou, Z.-Q.; Meng, M.; Guo, L.-H.; Zha, Y.-Q. Synthesis and Characterization of CuO/Ce_{1-x}Ti_xO₂ Catalysts Used for Low-Temperature CO Oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163* (2), 835–842. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.035>.
266. Marino, F.; Descorme, C.; Duprez, D. Supported Base Metal Catalysts for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Excess Hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *58* (3-4), 175–183.
267. Liu, W.; Flytzanistephanopoulos, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity. *Journal of Catalysis* **1995**, *153* (2), 304–316. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1132>.
268. Zou, R.-Q.; Sakurai, H.; Han, S.; Zhong, R.-Q.; Xu, Q. Probing the Lewis Acid Sites and CO Catalytic Oxidation Activity of the Porous Metal–Organic Polymer [Cu(5-Methylisophthalate)]. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (27), 8402–8403. <https://doi.org/10.1021/ja071662s>.
269. Jiang, H.-L.; Liu, B.; Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q. Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (32), 11302–11303. <https://doi.org/10.1021/ja9047653>.
270. Valechha, D.; Megarajan, S. K.; Al-Fatesh, A.; Jiang, H.; Labhasetwar, N. Low Temperature CO Oxidation Over a Novel Nano-Structured, Mesoporous CeO₂ Supported Au Catalyst. *Catal Lett* **2019**, *149* (1), 127–140. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2603-1>.
271. 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* (21), 17961–17968. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03555>.
272. Zhang, X.; Zhan, Z.; Li, Z.; Di, L. Thermal Activation of CuBTC MOF for CO Oxidation: The Effect of Activation Atmosphere. *Catalysts* **2017**, *7* (4), 106. <https://doi.org/10.3390/catal7040106>.
273. Al Soubaihi, R. M.; Saoud, K. M.; Dutta, J. Critical Review of Low-Temperature CO Oxidation and Hysteresis Phenomenon on Heterogeneous Catalysts. *Catalysts* **2018**, *8* (12), 660. <https://doi.org/10.3390/catal8120660>.
274. Xu, J.; Liu, J.; Li, Z.; Wang, X.; Xu, Y.; Chen, S.; Wang, Z. Optimized Synthesis of Zr(IV) Metal Organic Frameworks (MOFs-808) for Efficient Hydrogen Storage. *New J. Chem.* **2019**, *43* (10), 4092–4099. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06362A>.
275. Ashok, A.; Kumar, A.; Bhosale, R. R.; Saleh, M. A. H.; Broeke, L. J. P. van den. Cellulose Assisted Combustion Synthesis of Porous Cu–Ni Nanopowders. *RSC Adv.* **2015**, *5* (36), 28703–28712. <https://doi.org/10.1039/C5RA03103F>.
276. Strydom, C. A.; van Vuuren, C. P. J. The Thermal Decomposition of Cerium(III) Nitrate. *Journal of Thermal Analysis* **1987**, *32* (1), 157–160. <https://doi.org/10.1007/BF01914558>.
277. García-Ruiz, J. M.; Otálora, F.; García-Caballero, A. The Role of Mass Transport in Protein Crystallization. *Acta Cryst F* **2016**, *72* (2), 96–104. <https://doi.org/10.1107/S2053230X16000030>.

278. Davey, R. J.; Schroeder, S. L. M.; ter Horst, J. H. Nucleation of Organic Crystals—A Molecular Perspective. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (8), 2166–2179. <https://doi.org/10.1002/anie.201204824>.
279. Enomoto, N.; Sung, T.-H.; Nakagawa, Z.-E.; Lee, S.-C. Effect of Ultrasonic Waves on Crystallization from a Supersaturated Solution of Alum. *J Mater Sci* **1992**, *27* (19), 5239–5243. <https://doi.org/10.1007/BF02403822>.
280. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
281. Cordeiro, J. M. M.; Freitas, L. C. G. Study of Water and Dimethylformamide Interaction by Computer Simulation. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1999**, *54* (2), 110–116. <https://doi.org/10.1515/zna-1999-0204>.
282. S. Forgan, R. Modulated Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks. *Chemical Science* **2020**, *11* (18), 4546–4562. <https://doi.org/10.1039/D0SC01356K>.
283. Guo, H.; Zhu, Y.; Wang, S.; Su, S.; Zhou, L.; Zhang, H. Combining Coordination Modulation with Acid–Base Adjustment for the Control over Size of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (3), 444–450. <https://doi.org/10.1021/cm202593h>.
284. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
285. Nagarjun, N.; Jacob, M.; Varalakshmi, P.; Dhakshinamoorthy, A. UiO-66(Ce) Metal-Organic Framework as a Highly Active and Selective Catalyst for the Aerobic Oxidation of Benzyl Amines. *Molecular Catalysis* **2021**, *499*, 111277. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111277>.
286. Atzori, C.; Shearer, G. C.; Maschio, L.; Civalleri, B.; Bonino, F.; Lamberti, C.; Svelle, S.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S. Effect of Benzoic Acid as a Modulator in the Structure of UiO-66: An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (17), 9312–9324. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00483>.
287. Bêche, E.; Charvin, P.; Perarnau, D.; Abanades, S.; Flamant, G. Ce 3d XPS Investigation of Cerium Oxides and Mixed Cerium Oxide (Ce_xTi_yO_z). *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40* (3–4), 264–267. <https://doi.org/10.1002/sia.2686>.
288. Fang, Z.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Fischer, R. A. Defect-Engineered Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (25), 7234–7254. <https://doi.org/10.1002/anie.201411540>.
289. Cirujano, F. G.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F. X. Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for the Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest. *Catalysis Today* **2015**, *257*, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.015>.
290. Vellingiri, K.; Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. H. Metal-Organic Frameworks for the Adsorption of Gaseous Toluene under Ambient Temperature and Pressure. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *307*, 1116–1126. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.012>.
291. Kambolis, A.; Matralis, H.; Trovarelli, A.; Papadopoulou, Ch. Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalysts for the Dry Reforming of Methane. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377* (1), 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.013>.

292. Loosen, A.; Simms, C.; Smolders, S.; De Vos, D. E.; Parac-Vogt, T. N. Bimetallic Ce/Zr UiO-66 Metal–Organic Framework Nanostructures as Peptidase and Oxidase Nanozymes. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00546>.
293. Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (11), 3749–3761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00602>.
294. Bristow, J. K.; Svane, K. L.; Tiana, D.; Skelton, J. M.; Gale, J. D.; Walsh, A. Free Energy of Ligand Removal in the Metal–Organic Framework UiO-66. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (17), 9276–9281. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01659>.
295. Caratelli, C.; Hajek, J.; Cirujano, F. G.; Waroquier, M.; Llabrés i Xamena, F. X.; Van Speybroeck, V. Nature of Active Sites on UiO-66 and Beneficial Influence of Water in the Catalysis of Fischer Esterification. *Journal of Catalysis* **2017**, *352*, 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.014>.
296. Cho, K. Y.; Seo, J. Y.; Kim, H.-J.; Pai, S. J.; Do, X. H.; Yoon, H. G.; Hwang, S. S.; Han, S. S.; Baek, K.-Y. Facile Control of Defect Site Density and Particle Size of UiO-66 for Enhanced Hydrolysis Rates: Insights into Feasibility of Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework (MOF) Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *245*, 635–647. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.033>.
297. Lozano, L. A.; Devard, A.; Ulla, M. A.; Zamaro, J. M. Cu/UiO-66: A Novel Nanocatalyst Obtained by a Microwave-Assisted Protocol in DMF-Free Media for the Efficient Phenol Removal via Catalytic Wet Peroxide Oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8* (5), 104332. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104332>.
298. 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. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.044>.
299. Xu, W.; Dong, M.; Di, L.; Zhang, X. A Facile Method for Preparing UiO-66 Encapsulated Ru Catalyst and Its Application in Plasma-Assisted CO₂ Methanation. *Nanomaterials* **2019**, *9* (10), 1432. <https://doi.org/10.3390/nano9101432>.
300. Pan, Y.; Jiang, S.; Xiong, W.; Liu, D.; Li, M.; He, B.; Fan, X.; Luo, D. Supported CuO Catalysts on Metal–Organic Framework (Cu–UiO-66) for Efficient Catalytic Wet Peroxide Oxidation of 4-Chlorophenol in Wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *291*, 109703. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109703>.
301. Askari, S.; Halladj, R.; Sohrabi, M. An Overview of the Effects of Crystallization Time, Template and Silicon Sources on Hydrothermal Synthesis of Sapo-34 Molecular Sieve with Small Crystals. *Reviews on Advanced Materials Science* **2012**, *32*, 83–93.
302. Paparazzo, E. Use and Mis-Use of x-Ray Photoemission Spectroscopy Ce^{3d} Spectra of Ce₂O₃ and CeO₂. *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *30* (34), 343003. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aad248>.
303. Lin, Z.-J.; Zheng, H.-Q.; Zeng, Y.-N.; Wang, Y.-L.; Chen, J.; Cao, G.-J.; Gu, J.-F.; Chen, B. Effective and Selective Adsorption of Organoarsenic Acids from Water over a Zr-Based Metal–Organic Framework. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *378*, 122196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122196>.
304. Ardila-Suárez, C.; Díaz-Lasprilla, A. M.; Díaz-Vaca, L. A.; Balbuena, P. B.; Baldovino-Medrano, V. G.; Ramírez-Caballero, G. E. Synthesis,

- Characterization, and Post-Synthetic Modification of a Micro/Mesoporous Zirconium–Tricarboxylate Metal–Organic Framework: Towards the Addition of Acid Active Sites. *CrystEngComm* **2019**, *21* (19), 3014–3030. <https://doi.org/10.1039/C9CE00218A>.
305. Chen, S.; Xiao, S.; Liu, J.; Li, Z. Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Zirconium Metal-Organic Frameworks UIO-66(H₂ADC) with 9,10-Anthracenedicarboxylic Acid as Ligand. *J Porous Mater* **2018**, *25* (6), 1783–1788. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0591-6>.
306. Izu, N.; ITOU, T.; Shin, W.; MATSUBARA, I.; MURAYAMA, N. Room Temperature Synthesis of Nano Crystalline Cerium Oxide Using Hydrazine and Ammonia. *Journal of The Ceramic Society of Japan - J CERAMIC SOC JPN* **2006**, *114*, 418–420. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.418>.
307. Goworek, J.; Kierys, A.; Gac, W.; Borówka, A.; Kusak, R. Thermal Degradation of CTAB in As-Synthesized MCM-41. *J Therm Anal Calorim* **2009**, *96* (2), 375–382. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9055-6>.
308. Patel, V.; Dharaiya, N.; Ray, D.; Aswal, V. K.; Bahadur, P. PH Controlled Size/Shape in CTAB Micelles with Solubilized Polar Additives: A Viscometry, Scattering and Spectral Evaluation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *455*, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.025>.
309. Zhou, L.; Niu, Z.; 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. <https://doi.org/10.1002/slct.201803164>.
310. Kozachuk, O.; Yusenko, K.; Noei, H.; Wang, Y.; Walleck, S.; Glaser, T.; Fischer, R. Solvothermal Growth of a Ruthenium Metal-Organic Framework Featuring HKUST-1 Structure Type as Thin Films on Oxide Surfaces. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47*, 8509–8511. <https://doi.org/10.1039/c1cc11107h>.
311. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.141>.
312. Zhu, C.; Zhang, Z.; Wang, B.; Chen, Y.; Wang, H.; Chen, X.; Zhang, H.; Sun, N.; Wei, W.; Sun, Y. Synthesis of HKUST-1#MCF Compositing Materials for CO₂ Adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *226*, 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.029>.
313. Seo, Y.-K.; Hundal, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S. Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials Including Porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-Trimesate Mixture. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119* (1), 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.035>.
314. Andrew Lin, K.-Y.; Hsieh, Y.-T. Copper-Based Metal Organic Framework (MOF), HKUST-1, as an Efficient Adsorbent to Remove p-Nitrophenol from Water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, *50*, 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.008>.
315. Lin, K.-S.; Chowdhury, S. Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, *11* (9), 3226–3251. <https://doi.org/10.3390/ijms11093226>.
316. Chitsaz, A.; Jalilpour, M.; Fathalilou, M. Effects of PVP and CTAB Surfactants on the Morphology of Cerium Oxide Nanoparticles Synthesized via Co-

- Precipitation Method. *International Journal of Materials Research* **2013**, *104*, 511–514. <https://doi.org/10.3139/146.110927>.
317. Kim, Y.-Y.; Neudeck, C.; Walsh, D. Biopolymer Templating as Synthetic Route to Functional Metal Oxide Nanoparticles and Porous Sponges. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (3), 272–275. <https://doi.org/10.1039/B9PY00366E>.
318. Pan, C.; Zhang, D.; Shi, L. CTAB Assisted Hydrothermal Synthesis, Controlled Conversion and CO Oxidation Properties of CeO₂ Nanoplates, Nanotubes, and Nanorods. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181* (6), 1298–1306. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.02.011>.
319. Kettner, M.; Ševčíková, K.; Homola, P.; Matolin, V.; Nehasil, V. Influence of the Ce - F Interaction on Cerium Photoelectron Spectra in CeO_xF_y Layers. *Chemical Physics Letters* **2015**, *639*, 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.09.018>.
320. Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M. Low Temperature Synthesis and Properties of ZSM-5 Aggregates Formed by Ultra-Small Nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *75* (1), 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.027>.
321. Ethiraj, J.; Albanese, E.; Civalleri, B.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Chavan, S.; Shearer, G. C.; Lillerud, K. P.; Bordiga, S. Carbon Dioxide Adsorption in Amine-Functionalized Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks of UiO-66 Topology. *ChemSusChem* **2014**, *7* (12), 3382–3388. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402694>.
322. Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), 10525–10532. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>.
323. Thornton, A. W.; Babarao, R.; Jain, A.; Trouselet, F.; Coudert, F.-X. Defects in Metal–Organic Frameworks: A Compromise between Adsorption and Stability? *Dalton Trans.* **2016**, *45* (10), 4352–4359. <https://doi.org/10.1039/C5DT04330A>.
324. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.069>.
325. 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.038>.
326. Konsolakis, M. The Role of Copper–Ceria Interactions in Catalysis Science: Recent Theoretical and Experimental Advances. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *198*, 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.037>.
327. Duchoň, T.; Dvořák, F.; Aulická, M.; Stetsovych, V.; Vorokhta, M.; Mazur, D.; Veltruská, K.; Skála, T.; Mysliveček, J.; Matolínová, I.; Matolín, V. Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (1), 357–365. <https://doi.org/10.1021/jp409220p>.
328. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.001>.
329. Zhu, C.; Ding, T.; Gao, W.; Ma, K.; Tian, Y.; Li, X. CuO/CeO₂ Catalysts Synthesized from Ce-UiO-66 Metal-Organic Framework for Preferential CO Oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (27), 17457–17465. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.088>.

330. Guo, Z.; Song, L.; Xu, T.; Gao, D.; Li, C.; Hu, X.; Chen, G. CeO₂-CuO Bimetal Oxides Derived from Ce-Based MOF and Their Difference in Catalytic Activities for CO Oxidation. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *226*, 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.057>.
331. Zhao, F.; Li, S.; Wu, X.; Yue, R.; Li, W.; Zha, X.; Deng, Y.; Chen, Y. Catalytic Behaviour of Flame-Made CuO-CeO₂ Nanocatalysts in Efficient CO Oxidation. *Catalysts* **2019**, *9* (3), 256. <https://doi.org/10.3390/catal9030256>.
332. Noei, H.; Amirjalayer, S.; Müller, M.; Zhang, X.; Schmid, R.; Muhler, M.; Fischer, R. A.; Wang, Y. Low-Temperature CO Oxidation over Cu-Based Metal–Organic Frameworks Monitored by Using FTIR Spectroscopy. *ChemCatChem* **2012**, *4* (6), 755–759. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200164>.
333. Noei, H.; Kozachuk, O.; Amirjalayer, S.; Bureekaew, S.; Kauer, M.; Schmid, R.; Marler, B.; Muhler, M.; Fischer, R. A.; Wang, Y. CO Adsorption on a Mixed-Valence Ruthenium Metal–Organic Framework Studied by UHV-FTIR Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (11), 5658–5666. <https://doi.org/10.1021/jp3056366>.

VII. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Klasyfikacja materiałów porowatych ze względu na rozmiar porów oraz skład jednostek budulcowych [2].	10
Rysunek 2. Rozwinięta struktura MOF zawierająca klastry metalokarboksylianowe (Metal -niebieski, C-szary, O-czerwony) [6].	11
Rysunek 3. Liczba publikacji dotycząca tematyki szkieletów metaloorganicznych w latach 2005-2022 (stan na 21.03.2022 r.).	12
Rysunek 4. Struktury krystalograficzne różnych odmian alotropowych MIL-53(Cr) [17].	13
Rysunek 5. Struktura MOF-5 [5].	14
Rysunek 6. Struktura DUT-60 składająca się z SBU $Zn_4O(CO_2)_6$ i ligandów tri- i ditopowych (po lewej). System mezoporów DUT-60 zilustrowano pomarańczowymi i niebieskimi wielościanami (po prawej) [18].	14
Rysunek 7. Struktura szkieletu HKUST-1(Cu/Ru) o wzorze $Cu_{2.75}Ru_{0.25}(BTC)_2 \cdot xH_2O$ oraz klastrów występujących w MOF[47].	19
Rysunek 8. Ligandy stosowane do syntezy IRMOF [53].	20
Rysunek 9. Przykłady struktur IRMOF (A) i UiO (B) ilustrujące koncepcję struktur izoretikularnych [53, 54].	21
Rysunek 10. Liczba artykułów dotyczących wybranych struktur szkieletów metaloorganicznych na podstawie danych z serwisu Web of Science z dnia 20.03.2022 r.	24
Rysunek 11. Struktura rdzenia Zr_6 (a) oraz SBU (b,c) występującego w strukturze UiO-66 (d). Atomy cyrkonu, tlenu, węgla i wodoru mają odpowiednio kolor czerwony, niebieski, szary i biały [68].	25
Rysunek 12. Fragment struktury UiO-66 pozbawionej defektów (a), z defektem klastrów (b), z defektem linkera (c) [88].	27
Rysunek 13. Schemat reakcji utleniania alkoholu benzyloвого, a następnie jego acetylacja do glikolu etylenowego [97].	29
Rysunek 14. Klatka czworościenna (a) i duże pory adamantanowe (b). Kolory atomów: C -czarny; o -czerwony; Zr - niebieskie. Żółte i pomarańczowe kule wskazują przestrzeń w szkielecie [69].	36
Rysunek 15. Schemat wychwytu i hydrolizy gazów bojowych na kompozycie MOF-808/PET [145].	38
Rysunek 16. Kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (1) i ligandy dikarboksylowe (2-5) wykorzystane do syntezy zdefektowanych struktur MOF-808 [146].	38
Rysunek 17. Model struktury Ce-BTC [150] (Ce- niebieski, O-czerwony, C-czarny). ..	41

Rysunek 18. Struktura HKUST-1 (Cu- niebieski, C-szary, O-czerwony) (a) oraz SBU (b) [152].	43
Rysunek 19. Zdjęcia SEM HKUST-1 otrzymane z użyciem różnych stężeń CTAB: (a) 0; (b) 0,005; (c) 0,01; (d) 0,05; (e) 0,1 i (f) 0,5 M [160].	45
Rysunek 20. Proponowany mechanizm krystalizacji HKUST-1 w środowisku zawierającym CTAB [160].	45
Rysunek 21. Schemat przedstawiający aktywację centrów metalicznych w klastrach Cu ₂ [163].	46
Rysunek 22. Schemat reakcji otrzymywania benzyldenomalononitrylu z dimetyloacetalu benzaldehydu [167].	47
Rysunek 23. Schemat metodyki pracy.	67
Rysunek 24. Schemat aparatury do badań aktywności katalitycznej w reakcji syntezy metanolu: 1 - elektroniczne regulatory przepływu, 2 – zawór trójdrożny, 3 – bezgradientowy reaktor ciśnieniowy, 4 – programator temperatury, 5 – zawór sześcioprożny, 6 – chromatograf gazowy Mera – Elmat N – 503, 7 – chromatograf gazowy Shimadzu GC – 14B, 8 – chromatograf gazowy Giede 18.3, 9 – komputer z kartą pomiarową.	84
Rysunek 25. Schemat aparatury do badań aktywności katalitycznej w reakcji utleniania CO: 1 – elektroniczny regulator przepływu, 2 – zawór trójdrożny, 3 – reaktor kwarcowy typu U-rurka, 4 – programator temperatury, 5 – zawór trójdrożny, 6 – chromatograf gazowy z detektorem TCD, 7 - komputer.	85
Rysunek 26. Dyfraktogramy rentgenowskie UiO-66(Zr) otrzymanego w pracy (a) oraz struktury teoretycznej (b) [91].	86
Rysunek 27. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66(Ce/Zr)X, gdzie X oznacza czas syntezy. Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od struktury UiO-66.	87
Rysunek 28. Obraz mikroskopowy STEM z mapami rozmieszczenia Ce, Zr i O w powierzchniowych warstwach próbki UiO-66(Ce/Zr/48).	88
Rysunek 29. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66(Ce) otrzymanych w syntezie solwotermalnej konwencjonalnej (K) wspomaganej mieszanym (M) i sonochemicznej (S) różniących się stosunkiem molowym metal : linker (M:L=1 lub 2) (a-f) oraz dyfraktogram teoretycznej struktury UiO-66(Zr) (g). Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od teoretycznej struktury UiO-66.	89
Rysunek 30. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66(Ce) otrzymanych przy użyciu modulatorów kwasowych (a-c) i modulatora zasadowego (d).	91
Rysunek 31. Obrazy mikroskopowe SEM próbek UiO-66(Ce)M1 (a), UiO-66(Ce)M2 (b) oraz UiO-66(Ce)/TEA (c).	93

Rysunek 32. Izoterma adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja, pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiału UiO-66(Zr).....	94
Rysunek 33. Izoterma adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja, pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiału UiO-66(Ce/Zr)/48.	94
Rysunek 34. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów UiO-66(Ce).	95
Rysunek 35. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów UiO-66(Ce)/TEA oraz UiO-66(Ce)/AA).....	97
Rysunek 36. Widmo XPS Ce 3d próbki UiO-66(Ce/Zr)/48.....	99
Rysunek 37. Widma XPS Ce 3d próbek UiO-66(Ce).	100
Rysunek 38. Widma FT-IR materiałów UiO-66.	101
Rysunek 39. Krzywe TG i DTG próbek UiO-66(Zr) (a) i UiO-66(Ce/Zr)/48 (b).....	103
Rysunek 40. Krzywe TG i DTG próbek UiO-66(Ce) syntetyzowanych przy M:L = 1 (a-c) i M:L = 2 (d-f).....	105
Rysunek 41. Krzywe TG i DTG próbki UiO-66(Ce)/TEA.	106
Rysunek 42. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@UiO-66(Zr)(a), Cu@UiO-66(Ce/Zr)(b) i Cu@UiO-66(Ce)(c).....	109
Rysunek 43. Obrazy mikroskopowe SEM (z lewej) i HAADF-STEM (z prawej) materiałów Cu@UiO-66(Zr) (a), Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b) i Cu@UiO-66(Ce) (c).....	111
Rysunek 44. Obrazy mikroskopowe HAADF-STEM powierzchni próbek Cu@UiO-66(Zr)(a), Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b) i Cu@UiO-66(Ce) (c) wraz z mapami rozmieszczenia Zr, Ce i Cu.....	112
Rysunek 45. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja, pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów Cu@UiO-66.....	113
Rysunek 46. Widmo XPS Ce 3d próbki Cu@UiO-66(Ce/Zr).....	114
Rysunek 47. Widmo XPS Cu 2p próbek Cu@UiO-66(Zr) (a) i Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b).	115
Rysunek 48. Krzywe TG i DTG próbek Cu@UiO-66(Zr) (a), Cu@UiO-66(Ce/Zr) (b) i Cu@UiO-66(Ce) (c).	116
Rysunek 49. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808(Zr)/X (X = 48, 72 lub 96 i oznacza czas syntezy) otrzymanych w pracy (a-c) oraz struktury teoretycznej (d). Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od struktury MOF-808.	118

Rysunek 50. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II. Linia przerywaną zaznaczono refleksy pochodzące od struktury MOF-808.	119
Rysunek 51. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808(Ce) otrzymanych w tej pracy.....	120
Rysunek 52. Obrazy mikroskopowe STEM próbek MOF-808(Zr)/72 (a), MOF-808(Ce/Zr)I (b) oraz MOF-808(Ce/Zr)II (c) z mapami rozmieszczenia pierwiastków Ce i Zr w powierzchniowych mikrowarstwach próbek bimetalicznych.	121
Rysunek 53. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów MOF-808(Zr).	122
Rysunek 54. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808Ce/Zr)II.....	123
Rysunek 55. Widma XPS Ce 3d (a), Zr 3d (b), O 1s (c) i C 1s (d) próbki MOF-808(Ce/Zr)II.....	125
Rysunek 56. Widma FT-IR materiałów MOF-808(Zr)/72 (a) i MOF-808(Ce/Zr)II (b).	126
Rysunek 57. Krzywe TG i DTG próbek MOF-808(Zr)/72 (a) i MOF-808(Ce/Zr)II (b).	128
Rysunek 58. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@MOF-808(Ce/Zr) (a) i Cu@MOF-808(Zr) (b).	129
Rysunek 59. Obrazy mikroskopowe STEM próbki Cu@MOF-808(Zr) z mapami rozmieszczenia pierwiastków Zr i Cu.	130
Rysunek 60. Obrazy mikroskopowe STEM z mapami rozmieszczenia pierwiastków Zr, Ce i Cu dla próbki Cu@MOF-808(Ce/Zr).....	130
Rysunek 61. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze 77 K (puste symbole-desorpcja; pełne symbole-adsorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów Cu@MOF-808.	132
Rysunek 62. Krzywe TG i DTG próbki Cu@MOF-808.	133
Rysunek 63. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek HKUST-1 (a), HKUST-1_M (b) oraz teoretycznej struktury HKUST-1 (c).	136
Rysunek 64. Obrazy mikroskopowe SEM dla próbek HKUST-1 (a) i HKUST-1_M (b).	137
Rysunek 65. Izotermie adsorpcji-desorpcji azotu w 77 K (pełne symbole-adsorpcja, puste symbole-desorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) materiałów HKUST-1 i HKUST-1_M.	138
Rysunek 66. Widma XPS Cu 2p próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.....	139

Rysunek 67. Widma Augera CuLMM próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.....	139
Rysunek 68. Widma XPS O 1s próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.....	140
Rysunek 69. Widma XPS C 1s próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.....	140
Rysunek 70. Widma FT-IR materiałów HKUST-1_M (a) i HKUST-1 (b).....	141
Rysunek 71. Krzywe TG i DTG próbki HKUST-1.....	142
Rysunek 72. Krzywe TG i DTG próbki HKUST-1_M.	142
Rysunek 73. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Ce@HKUST-1 i Ce@HKUST-1_M otrzymanych metodą impregnacji suchej (a, b) i mokrej (c, d).....	144
Rysunek 74. Obrazy mikroskopowe SEM próbek Ce@HKUST-1(D) (a,b) i Ce@HKUST-1(W) (c,d).....	145
Rysunek 75. Obrazowanie z wykorzystaniem techniki HAADF-STEM próbek Ce@HKUST-1(W) (a) i Ce@HKUST-1(D) (b) z mapami rozmieszczenia pierwiastków Cu i Ce.....	146
Rysunek 76. Obrazy mikroskopowe SEM próbki Ce@HKUST-1_M(W).	146
Rysunek 77. Obraz mikroskopowy HAADF-STEM próbki Ce@HKUST1_M(W) z dyfrakcją elektronów SAED fazy CeO ₂	147
Rysunek 78. Izoterma adsorpcji/desorpcji N ₂ w 77 K (pełne symbole-adsorpcja, puste symbole-desorpcja) (a) oraz rozkład wielkości porów (b) dla materiałów Ce@HKUST-1.	148
Rysunek 79. Widma XPS Cu 2p próbek Ce@HKUST-1.....	150
Rysunek 80. Widma Augera CuLMM próbek Ce@HKUST-1.....	151
Rysunek 81. Widma XPS Ce 3d próbek Ce@HKUST-1.	152
Rysunek 82. Krzywe TG-DTG próbek Ce@HKUST-1 otrzymanych w wyniku impregnacji suchej (a, c) i impregnacji mokrej (b, d).....	153
Rysunek 83. Rozkład objętości sub-mikroporów (<0,4–2 nm), mikroporów (0,4–2 nm) i mezoporów (2–50 nm) w UiO-66(Zr) i UiO-66(Ce/Zr).....	156
Rysunek 84. Rozkład objętości sub-mikroporów (<0,4), mikroporów (0,4–2 nm) i mezoporów (2–50 nm) w UiO-66(Ce) uzyskanych przy M:L = 1 i M:L = 2.....	157
Rysunek 85. Zależność pojemności sorpcyjnej względem CO ₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) materiałów UiO-66(Ce) od ich powierzchni S _{BET}	159
Rysunek 86. Zależność pojemności sorpcyjnej względem CO ₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) materiałów UiO-66(Ce) od stężenia Ce ³⁺ na ich powierzchni.	160
Rysunek 87. Zależność pojemności sorpcyjnej względem CO ₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) materiałów UiO-66(Ce) od średniej ilości linkerów przyłączonych do klastra Ce.....	161

Rysunek 88. Rozkład objętości sub-mikroporów (<0,4), mikroporów (0,4–2 nm) i mezoporów (2–50 nm) w MOF-808(Zr)/72 i MOF-808(Ce/Zr)II.....	162
Rysunek 89. STY CH ₃ OH w reakcji uwodornienia CO ₂ (T = 200°C, p = 18 bar, H ₂ /CO ₂ = 3:1).....	164
Rysunek 90. Selektynność do CH ₃ OH w reakcji uwodornienia CO ₂ (T = 200°C, p = 18 bar, H ₂ /CO ₂ = 3:1).	164
Rysunek 91. Selektynność oraz ilość wytworzonego CH ₃ OH na katalizatorach UiO-66 i Cu@UiO-66 w 25h testu.	166
Rysunek 92. Produkty przejściowe adsorpcji oraz uwodornienia CO ₂ na katalizatorach Cu@CeO ₂ oraz Cu@ZrO ₂ . [325].....	168
Rysunek 93. Zależność wydajności tworzenia oraz selektynności do metanolu od liczby defektów.....	168
Rysunek 94. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek UiO-66 i Cu@UiO-66 po testach uwodornienia CO ₂	169
Rysunek 95. Widma FT-IR katalizatorów UiO-66 i Cu@UiO-66 po reakcji syntezy CH ₃ OH.....	171
Rysunek 96. Zależność konwersji CO od temperatury dla katalizatorów o topologii UiO-66.	173
Rysunek 97. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek Cu@UiO-66 po testach katalitycznych w reakcji utleniania CO.	174
Rysunek 98. Zależność konwersji CO od temperatury dla katalizatorów o topologii MOF-808.	175
Rysunek 99. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek MOF-808 i Cu@MOF-808 po testach katalitycznych w reakcji utleniania CO.	176
Rysunek 100. Zależność konwersji CO od temperatury dla katalizatorów o topologii HKUST-1.....	177
Rysunek 101. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek HKUST-1 i Ce@HKUST-1 po testach katalitycznych w reakcji utleniania CO.	178

VIII. SPIS TABEL

Tabela 1. Powierzchnia S_{BET} oraz całkowita objętość porów materiału HKUST-1 otrzymanego różnymi metodami z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników [45]... 18	18
Tabela 2. Pojemność sorpcyjna CO_2 na materiałach porowatych. 55	55
Tabela 3. Odczynniki stosowane do syntezy MOF i preparatyki materiałów hybrydowych typu Me@MOF..... 69	69
Tabela 4. Warunki syntezy materiałów o topologii UiO-66..... 72	72
Tabela 5. Warunki syntezy materiałów o topologii MOF-808. 75	75
Tabela 6. Warunki syntezy materiałów o topologii HKUST-1 (RT-temperatura pokojowa). 76	76
Tabela 7. Warunki syntezy materiałów hybrydowych otrzymanych metodą mokrej impregnacji. 79	79
Tabela 8. Warunki syntezy materiałów hybrydowych otrzymanych metodą suchej impregnacji. 79	79
Tabela 9. Skład ilościowy UiO-66(Ce/Zr)/48 wyznaczony na podstawie analizy EDS.88	88
Tabela 10. Długość krawędzi komórki elementarnej w próbkach UiO-66 (a) i średnia wielkość krystalitów obliczona dla płaszczyzny (111) (D_{111}). 92	92
Tabela 11. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek UiO-66. 97	97
Tabela 12. Zawartość ceru i azotu na powierzchni UiO-66(Ce) wyznaczona z pomiarów XPS. 100	100
Tabela 13. Temperatura rozkładu linkera, procentowa zawartość linkera w próbkach UiO-66 i średnia liczba cząsteczek linkera BDC skoordynowanych do jednego klastra metalu obliczona na podstawie wyników TGA. 108	108
Tabela 14. Długość krawędzi komórki elementarnej w próbkach Cu@UiO-66 (a) i średnia wielkość krystalitów UiO-66 obliczona dla płaszczyzny (111) przed i po impregnacji (D_{111}). 110	110
Tabela 15. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek Cu@UiO-66. 113	113
Tabela 16. Długość krawędzi komórki elementarnej (a) i średnia wielkość krystalitów (D_{111}) próbek MOF-808 o różnym składzie chemicznym i różnym czasie syntezy..... 120	120
Tabela 17. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów MOF-808(Zr)/X. 122	122
Tabela 18. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek MOF-808(Ce/Zr)I i MOF-808(Ce/Zr)II. 123	123

Tabela 19. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach MOF-808.....	127
Tabela 20. Długość krawędzi komórki elementarnej w próbkach Cu@MOF-808 (a) i średnia wielkość krystalitów MOF-808 obliczona dla płaszczyzny (111) (D_{111}).	129
Tabela 21. Skład ilościowy powierzchni Cu@MOF-808(Zr) i Cu@MOF-808(Ce/Zr) wyznaczony na podstawie analizy EDS.	131
Tabela 22. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek Cu@MOF-808.	132
Tabela 23. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach Cu@MOF-808.	134
Tabela 24. Średnie wielkości krystalitów próbek HKUST-1 obliczone dla płaszczyzn (200), (220), (222) i (400).....	136
Tabela 25. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek HKUST-1 i HKUST-1_M.	138
Tabela 26. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawarość linkera w próbkach HKUST-1 i HKUST-1_M.	143
Tabela 27. Średnie wielkości krystalitów HKUST-1 próbek Ce@HKUST-1 obliczone dla płaszczyzn (200), (220), (222) i (400).	144
Tabela 28. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów próbek Ce@HKUST-1.....	149
Tabela 29. Temperatura rozkładu linkera oraz procentowa zawartość linkera w próbkach Ce@HKUST-1.....	154
Tabela 30. Objętość porów, średni rozmiar mezoporów oraz udział mikro- i mezoporów w materiałach UiO-66 wyznaczony na podstawie sorpcji CO ₂ i benzenu (model szczelinowy).	158
Tabela 31. Pojemność sorpcyjna CO ₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) oraz udział odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji CO ₂ na UiO-66.....	159
Tabela 32. Objętość porów, średni rozmiar mezoporów oraz udział mikro- i mezoporów w materiałach MOF-808 wyznaczone na podstawie sorpcji CO ₂ i benzenu (model szczelinowo-porowy).	162
Tabela 33. Pojemność sorpcyjna CO ₂ (T = 25°C, p = 700 mmHg) i udział odwracalnej i nieodwracalnej adsorpcji CO ₂ na próbkach MOF-808.....	162
Tabela 34. Powierzchnia właściwa S_{BET} , objętość porów i średnia średnica porów katalizatorów UiO-66 i Cu@UiO-66 po reakcji syntezy CH ₃ OH.....	170
Tabela 35. Temperatura 60% konwersji CO, temperatura maksymalnej konwersji CO oraz maksymalna konwersja CO na badanych katalizatorach.....	180

SPIS PUBLIKACJI I KOMUNIKATÓW

Komunikaty na konferencjach krajowych i międzynarodowych:

1. Michalina Stawowy, Paulina S. Jagódka, Krzysztof Matus*, B. Samojeden*, Joaquin Silvestre-Albero*, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: Katalizatory osadzone na materiałach typu MOF w utlenianiu CO.
W: I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 10-12.09.2020 r.
2. Michalina Stawowy, Paulina S. Jagódka, Agata I. Łamacz: Wpływ czasu syntezy na właściwości fizykochemiczne Ce/Zr-UiO-66.
Energetyka, Paliwa i Środowisko, 18.10.2019, Kraków
3. Paulina S. Jagódka, Michalina Stawowy, Agata I. Łamacz: HKUST-1 impregnowany cerem - synteza i charakterystyka.
Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 10-14.04.2019, Ustroń
4. Michalina Stawowy, Maciej Róziewicz, Ewa Szczepańska, Joaquin Silvestre-Albero*, Mirosław Zawadzki*, Marta Musioł*, Rafał Łużny, Jan Kaczmarczyk, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: The properties of UiO-66(Ce) obtained in solvothermal and sonochemical syntheses.
LI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne = LI Polish Annual Conference on Catalysis, 20-22.03.2019, Kraków
5. Michalina Stawowy, Paulina S. Jagódka, B. Samojeden*, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: Effect of modulator on the physico-chemical properties of HKUST-1.
LI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne = LI Polish Annual Conference on Catalysis, 20-22.03.2019, Kraków
6. Ewa Szczepańska, Michalina Stawowy, Agata I. Łamacz: Sonochemical synthesis of MOFs containing Ce cations.
KonTeCh : Konferencja Technologii Chemicznej i Biotechnologii, Wrocław 9-10.06.2018, Wrocław
7. Michalina Stawowy, Agata I. Łamacz, Janusz Trawczyński: Synteza i charakterystyka MOF zawierających kationy Ce i Zr.
KonTeCh : Konferencja Technologii Chemicznej i Biotechnologii, Wrocław 9-10.06.2018, Wrocław
8. Michalina Stawowy, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: Cerium based metal organic frameworks for catalytic CO₂ conversion.
2nd edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology : accentuate innovations and emerging novel research in catalysis and chemical engineering, 13-15.09.2018, Rzym, Włochy

9. Michalina Stawowy, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: Synthesis and characterization of bimetallic Ce Zr based UiO-66 and MOF-808.
2nd edition of Global Conference on Catalysis, Chemical Engineering & Technology : accentuate innovations and emerging novel research in catalysis and chemical engineering, 13-15.09. 2018, Rzym, Włochy
10. Agata I. Łamacz, Michalina Stawowy, Jan Kaczmarczyk, Rafał Łużny, Krzysztof Matus*, Joaquin Silvestre-Albero*, Janusz Trawczyński: Synteza, właściwości i zastosowanie mono- i bimetalicznych MOF zawierających cer i cyrkon.
60 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17-21 września 2017
11. Michalina Stawowy, Maciej Róziewicz, Janusz Trawczyński, Mirosław Zawadzki*, Agata I. Łamacz: Novel Ce-based MOFs for CO₂ adsorption
XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne = XLIX Polish Annual Conference on Catalysis, 15-17.03.2017, Kraków
12. Michalina Stawowy, Karolina Dżus, Jakub Mokrzycki, Jan Kaczmarczyk, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: Ce-Zr-based MOFs - synthesis, characterization and CO₂ adsorption
XLIX Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne = XLIX Polish Annual Conference on Catalysis, 15-17.03.2017, Kraków

Publikacje:

1. Agata I. Łamacz, Paulina S. Jagódka, Michalina Stawowy, Krzysztof Matus*: *Dry reforming of methane over CNT-supported CeZrO₂, Ni and Ni-CeZrO₂ catalysts*. Catalysts. 2020, vol. 10, nr 7, art. 741, s. 1-15, ISSN: 2073-4344
Punktacja MEiN z: 2019-2021: 100;
Impact Factor: 04.146 (2020)
Dostęp open access
Rodzaj pracy: Artykuł

2. Michalina Stawowy, Radosław Ciesielski*, Tomasz P. Maniecki*, Krzysztof Matus*, Rafał Łużny, Janusz Trawczyński, Joaquin Silvestre-Albero*, Agata I. Łamacz: *CO₂ hydrogenation to methanol over Ce and Zr containing UiO-66 and Cu/UiO-66*. Catalysts. 2020, vol. 10, nr 1, art. 39, s. 1-17, ISSN: 2073-4344
Punktacja MEiN z: 2019-2021: 100;
Impact Factor: 04.146 (2020)
Dostęp open access
Rodzaj pracy: Artykuł

3. Michalina Stawowy, Paulina S. Jagódka, Krzysztof Matus*, B. Samojeden*, Joaquin Silvestre-Albero*, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: *HKUST-1-supported cerium catalysts for CO oxidation*. Catalysts. 2020, vol. 10, nr 1, art. 108, s. 1-17, ISSN: 2073-4344
Punktacja MEiN z: 2019-2021: 100;
Impact Factor: 04.146 (2020)
Dostęp open access
Rodzaj pracy: Artykuł

4. Paulina S. Jagódka, Michalina Stawowy, Agata I. Łamacz: *Synteza i charakterystyka fizykochemiczna Ce/HKUST-1*. "Kwadrans dla chemii": aktualne badania i doniesienia ze świata chemii: monografia / [red. nauk. i skł. Piotr Stasiewicz, Daria Jaworska, Tomasz Kostrzewa. Warszawa] : Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, [2019]. s. 55-67]. ISBN: 978-83-7594-191-3
Poziom wydawcy z wykazu MEiN: spoza wykazu MNiSW
Dostęp open access
Rodzaj pracy: Rozdział w monografii

5. Michalina Stawowy, Maciej Rózewicz, Ewa Szczepańska, Joaquin Silvestre-Albero*, Mirosław Zawadzki*, Marta Musioł*, Rafał Łużny, Jan Kaczmarczyk, Janusz Trawczyński, Agata I. Łamacz: *The impact of synthesis method on the properties and CO₂ sorption capacity of UiO-66(Ce)*. Catalysts. 2019, vol. 9, nr 4, art. 309, s. 1-19, ISSN: 2073-4344
Punktacja MEiN z: 2019-2021: 100;
Impact Factor: 03.520 (2019)
Dostęp open access
Rodzaj pracy: Artykuł