

MATERIAŁY KOMPOZYTOWE MOF-GRAFEN

MOF-GRAPHENE COMPOSITES

Barbara Szczęśniak^{*}, Jerzy Choma^{*}, Mietek Jaroniec[#]

^{} Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa
ul. Gen. S. Kaliskiego 2*

*[#] Department of Chemistry and Biochemistry, Kent State University,
Kent 44-242 OH, USA*

**e-mail: jerzy.choma@wat.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktury MOF-grafen

2. Adsorpcja CO₂ i lotnych związków organicznych na kompozytach MOF-grafen

3. Kompozyty MOF-grafen do adsorpcji wodoru i metanu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Mgr inż. Barbara Szczęśniak urodziła się w 1991 r. Studiowała chemię w specjalności materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Podczas realizacji pracy magisterskiej badała właściwości adsorpcyjne mikroporowatych węgla aktywnych. Studia ukończyła w 2015 r. z oceną 4,5. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie w Wojskowej Akademii Technicznej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. J. Chomy. Zajmuje się otrzymywaniem i badaniem właściwości adsorpcyjnych materiałów grafenowych oraz materiałów kompozytowych MOF-grafen. Jest współautorem 4 artykułów naukowych.



Prof. dr hab. inż. Jerzy Choma urodził się w 1952 r. w Lublinie. Studiował chemię w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Stopień doktora i doktora habilitowanego uzyskał odpowiednio w 1981 i 1985 r., a tytuł profesora w 1993 r. Aktualnie jest zatrudniony na stanowisku profesora zwyczajnego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie i równocześnie pełni obowiązki dyrektora tego instytutu. W latach 2002–2012 pracował także na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą: teoretycznego opisu adsorpcji pojedynczych gazów na mikro i mezoporowatych adsorbentach, eksperymentalnego charakteryzowania równowag adsorpcyjnych na granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe – ciecz, otrzymywania i modyfikacji impregnowanych węgla aktywnych, otrzymywania i adsorpcyjnej charakterystyki właściwości strukturalnych i powierzchniowych nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych (MCM-41, MCM-48, SBA-15), otrzymywania i charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych z wykorzystaniem

„twardych” i „miękkich” matryc. Specjalizuje się również w otrzymywaniu i charakteryzacji fizykochemicznych właściwości nanostruktur typu rdzeń-otoczka (core-shell) składających się z węglowego lub krzemionkowego rdzenia i złotej lub srebrnej otoczki. Ostatnio jego grupa badawcza zajmuje się otrzymywaniem i charakteryzacją fizykochemicznych właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych względem CO_2 , CH_4 , H_2 i C_6H_6 , nanoporowatych materiałów węglowych otrzymanych z prekursorów polimerowych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2014–2017) oraz nanoporowatych materiałów grafenowych i sieci metalo-organicznych (projekt Narodowego Centrum Nauki 2017–2020). Jest autorem i współautorem ponad 350 artykułów naukowych i blisko 150 komunikatów i referatów na konferencjach oraz współautorem dwóch monografii i kilku obszernych artykułów monograficznych. Jego 161 prac (według bazy Web of Science) było cytowanych łącznie ponad 1700 razy. H-index wynosi 23. Od 1986 r. ściśle współpracuje naukowo z prof. Mieczysławem Jaroncem z Kent State University, Kent, Ohio, USA.



Prof. dr hab. Mieczysław Jaroniec pracuje obecnie w Zakładzie Chemii i Biochemii, Kent State University, Ohio, USA. Jego główne zainteresowania naukowe dotyczą chemii zjawisk powierzchniowych, w szczególności adsorpcji na granicy faz gaz/ciało stałe i ciecz/ciało stałe oraz chemii materiałów nanoporowatych ze szczególnym uwzględnieniem nanomateriałów o uporządkowanych i hierarchicznych strukturach do zastosowań w ochronie środowiska (np. usuwanie jonów metali ciężkich, fotokatalityczna degradacja toksycznych związków organicznych, adsorpcja dwutlenku węgla) i do magazynowania/wytwarzania energii (kondensatory, baterie). Obecnie grupa Prof. Jarońca koncentruje się na syntezie, modyfikacji i charakterystyce różnorodnych materiałów o uporządkowanych strukturach nanoporowatych, w szczególności krzemionkach, krzemionkach z grupami organicznymi, tlenkach metali (np. glinu, tytanu), żywicach fenolowych, węglach oraz materiałach kompozytowych. Prof. Jaroniec jest autorem i współautorem ponad 1000 artykułów naukowych, współautorem monografii nt. fizycznej adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych oraz wielu obszernych artykułów monograficznych. Należy do najczęściej cytowanych chemików w zakresie chemii nanomateriałów.

Ponadto jest lub był członkiem komitetów redakcyjnych w wielu czasopismach, oraz otrzymał wiele nagród i wyróżnień, między innymi tytuł Profesora Honorowego Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz doktoraty honoris causa Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

ABSTRACT

The effective capture of harmful gases and clean energy sources are of great importance for protection of the environment. In this regard, it is possible to take advantage of the MOF-graphene composites to develop new technologies for environmental and energy-related applications. These composites attract a great attention around the world due to their higher adsorption affinity toward CO₂, volatile organic compounds (VOCs), H₂ and CH₄ reported in comparison to the parent MOFs. Integration of MOFs with graphene nanosheets can be a very effective strategy not only to improve their adsorption performance but also to generate new chemical and physical properties that are not present in MOFs alone. In this review we present the progress in the field of gas capture/storage using MOF-graphene composites with special attention on the correlation between composition, structure and adsorption properties.

Keywords: MOF-graphene composites, gas adsorption and storage, CO₂, VOCs, H₂, CH₄ adsorbents

Słowa kluczowe: kompozyty MOF-grafen; adsorpcja i magazynowanie gazów, adsorbenty CO₂, VOCs, H₂, CH₄

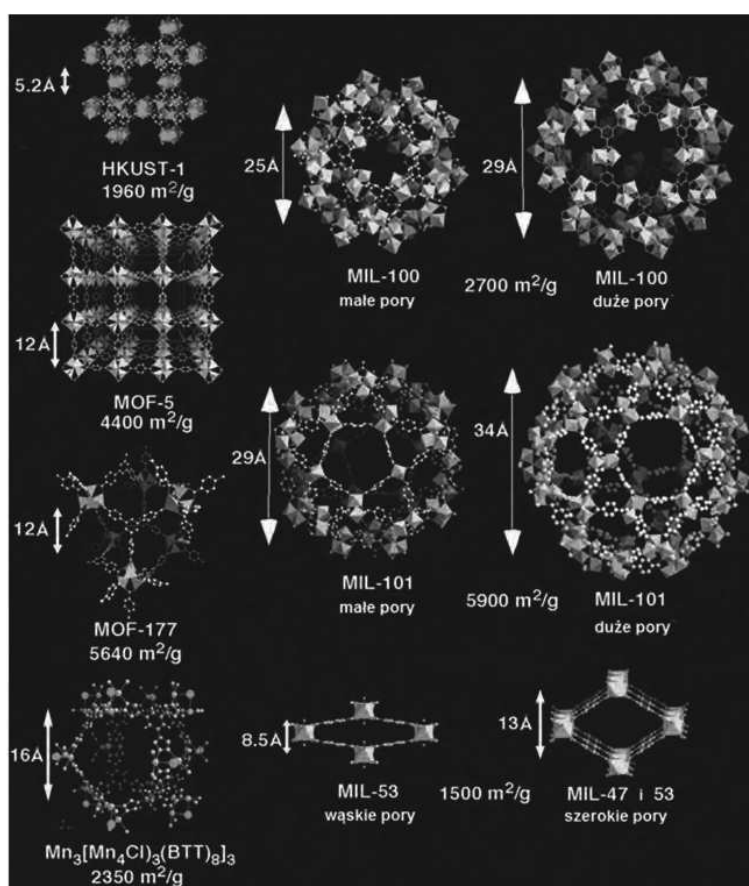
WPROWADZENIE

Nieustannie rośnie zapotrzebowanie na energię. Z tego względu pojawiają się uzasadnione obawy co do wyczerpania się dostępnych rezerw paliw kopalnych. Dodatkowo, problemy dotyczące środowiska naturalnego, głównie ocieplenie klimatu i co się z tym wiąże, topnienie lodowców i podnoszenie się poziomu wód oceanicznych wymagają bezwzględnych rozwiązań. Jednym z nich może być wdrażanie bezpiecznych technologii magazynowania i konwersji energii, w których wykorzystywane są tzw. czyste nośniki energii, między innymi wodór i metan. Wodór jest uważany za najbardziej ekologiczny nośnik energii, gdyż produktem jego spalania jest czysta woda. Natomiast metan jest paliwem obficie występującym w przyrodzie, a jego spalanie prowadzi co prawda do powstawania dwutlenku węgla i pary wodnej, ale nie tworzą się inne groźne dla środowiska substancje. Wykorzystując materiały porowate, możliwe jest magazynowanie energii oraz pochłanianie szkodliwych gazów, które w procesach przemysłowych i działalności gospodarczej człowieka, w dużych ilościach emitowane są do atmosfery. Z tego względu rozwój wiedzy o nowych, zaawansowanych adsorbentach jest bardzo istotny. Wiele różnych materiałów porowatych proponuje się do adsorpcji gazów. Na szczególną uwagę zasługują węgle aktywne [1–3], zeolity [4–6], uporządkowane materiały krzemionkowe [6–8] i węglowe [9–11], struktury metalo-organiczne [12, 13] oraz materiały grafenowe [14, 15]. W porównaniu z tradycyjnymi, nieorganicznymi materiałami porowatymi, struktury metalo-organiczne (ang. *metal-organic frameworks*, MOFs) charakteryzują się zazwyczaj bardzo dobrze rozwiniętą porowatością, przestrzennie jednorodnym rozproszeniem komponentów, organiczno-nieorganiczną naturą, krystaliczną strukturą oraz kontrolowanym wymiarem porów. Dodatkowym atutem tych materiałów są duże możliwości ich modyfikacji, a ponadto łączenie ich z innymi klasami materiałów [16–21]. Natomiast piroliza MOF-ów w wysokich temperaturach prowadzi do uzyskania nowych nieorganicznych struktur, tj. porowatych węgla, metali, tlenków metali czy wieloskładnikowych kompozytów [17, 22–25]. Dzięki takim modyfikacjom i procesom przetwórczym możliwości wykorzystania MOF-ów znacznie się poszerzają. Znakomite właściwości adsorpcyjne MOF-ów, ich kompozytów i pochodnych, opisywane w literaturze, inspirują licznych badaczy do poszukiwań wśród tych materiałów, adsorbentów do różnorodnych zastosowań, np. w przemyśle motoryzacyjnym, ogniwach paliwowych czy stacjonarnych stacjach zasilających [26–30].

Niniejsza przeglądowa praca poświęcona jest MOF-om i materiałom hybrydowym MOF-grafen w zastosowaniach adsorpcyjnych do pochłaniania CO₂ i VOCs oraz do magazynowania H₂ i CH₄. Mamy nadzieję, że prezentowane tu opisy materiałów hybrydowych oraz cytowana literatura zainspirują chemików i inżynierów materiałowych do dalszych badań nad nowymi materiałami MOF i ich kompozytami. Przede wszystkim mamy na uwadze dążenie do uzyskania jak najlepszych właściwości adsorpcyjnych tych materiałów i zastosowanie ich w procesach pochłaniania i magazynowania różnych gazów.

1. STRUKTURY MOF-GRAFEN

Struktury metalo-organiczne (MOF-y) są materiałami krystalicznymi składającymi się z jonów metali i łączników organicznych, czyli są materiałami nieorganiczno-organicznymi. Struktura, a w konsekwencji i właściwości tych materiałów, mogą być stosunkowo łatwo modyfikowalne poprzez dobór odpowiednich kationów metali i związków organicznych. Ponadto możliwa jest modyfikacja tych materiałów zarówno na etapie ich syntezy, jak i po syntezie. Do tej pory otrzymano przeszło 20 tysięcy różnych MOF-ów o różnorodnych gęstościach (od $0,13 \text{ g/cm}^3$) oraz bardzo różnych wymiarach porów (od ułamka nanometra do blisko 50 nm) [31, 32].



Rysunek 1. Struktury wybranych MOF-ów z uwzględnieniem ich powierzchni właściwej oraz wymiaru porów [33]. Rysunek wykonany na podstawie [33] za pozwoleniem. Prawa autorskie[®] 2010, należą do Royal Society of Chemistry

Figure 1. Structures of the selected MOFs including their specific areas and pore sizes [33]. Adapted with permission from ref. [33]. Copyright[®] 2010, Royal Society of Chemistry

Na Rysunku 1 przedstawiono struktury wybranych MOF-ów z uwzględnieniem ich powierzchni właściwej oraz wymiaru porów, które są ważnymi parametrami w procesach adsorpcji [33]. Łączniki organiczne większości MOF-ów to polikarboksylany, np.: 1,3,5-benzenotrikarboksylan (z Cu powstaje MOF oznaczony symbolem HKUST-1, z Al, Cr lub Fe – MIL-100), 1,4-benzenodikarboksylan (z Zn – MOF-5, z V(IV) – MIL-47, z Cr, Fe – MIL-101, z Al, Cr, Fe, Ga – MIL-53) lub 1,3,5-benzenotribenzoosan (z Zn – MOF-177). Większość z nich ma sztywną strukturę, np. MOF-5, HKUST-1, MIL-100, MIL-101, MOF-177, $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8]_2$ (BTT – 1,3,5-tris(2H-tetrazol-5-ylo)benzen) [33–40].

Mimo wielu zalet, sieci metalo-organiczne mają w większości przypadków istotne wady, do których niewątpliwie można zaliczyć powolny rozkład w temperaturze pokojowej, małą odporność na wodę i światło oraz słabe przewodnictwo elektryczne i wytrzymałość mechaniczną [41–43]. Ze względu na to, że MOF-y mogą mieć bardzo duże powierzchnie właściwe, nawet $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ [43] oraz w dużej mierze składają się ze związków organicznych można je poddać karbonizacji i z powodzeniem otrzymać nanoporowate węgle (ang. *nanoporous carbons*, NPCs) [22, 23, 44–51]. Tak otrzymane węgle mogą charakteryzować się nie tylko dużymi powierzchniami i objętościami porów, lecz również bardzo dobrą stabilnością chemiczną i mechaniczną. Przykładowo, karbonizacja MOF-u o nazwie Zn-fumarate umożliwiła otrzymanie węgla o powierzchni właściwej bliskiej $4800 \text{ m}^2/\text{g}$ i objętości porów $4,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ [44]. W procesie syntezy NPCs z MOF-ów (często z dodatkowym źródłem węgla) takie warunki jak: temperatura karbonizacji, szybkość wzrostu temperatury, wymiar kryształów czy występowanie dodatkowych komponentów w strukturze decydują o porowatości i charakterze otrzymanych węgli.

Zazwyczaj węgle otrzymywane z MOF-ów mają bardzo małą dyspersję rozkładu porów, w przeciwieństwie do większości węgli aktywnych otrzymanych w wyniku klasycznej karbonizacji i aktywacji węglowych prekursorów. Jest to szczególnie istotne w takich zastosowaniach, gdzie wymagane są selektywne adsorbenty. Z MOF-ów otrzymuje się również inne materiały, w tym materiały grafenowe, np. wstążki grafenowe składające się z 2–6 warstw grafenowych [25, 52–57]. Niestety synteza pochodnych MOF-ów, tj. nanoporowatych węgli, metali czy tlenków metali, wiąże się z dużym zużyciem energii, ponieważ karbonizację MOF-ów prowadzi się w ciągu kilku godzin w wysokich temperaturach ($700\text{--}1100^\circ\text{C}$) (Rys. 2) [45, 47]. Należy wziąć również pod uwagę koszt syntezy samych MOF-ów, który w wielu wypadkach jest czynnikiem limitującym ich wykorzystanie. Pomimo tego, jak się wydaje, powinny być prowadzone dalsze badania związane z otrzymaniem tych funkcjonalnych materiałów, mając na uwadze również aspekt ekonomiczny.



Rysunek 2. Schemat otrzymywania nanoporowatego węgla w wyniku karbonizacji MOF-5 zawierającego jony Zn [45]. Rysunek wykonany na podstawie [45] za zezwoleniem. Prawa autorskie[®] 2012, należą do American Chemical Society

Figure 2. Scheme illustrating the synthesis of nanoporous carbon via carbonization of zinc ion containing MOF-5 [45]. Adapted with permission from ref. [45]. Copyright[®] 2012, American Chemical Society

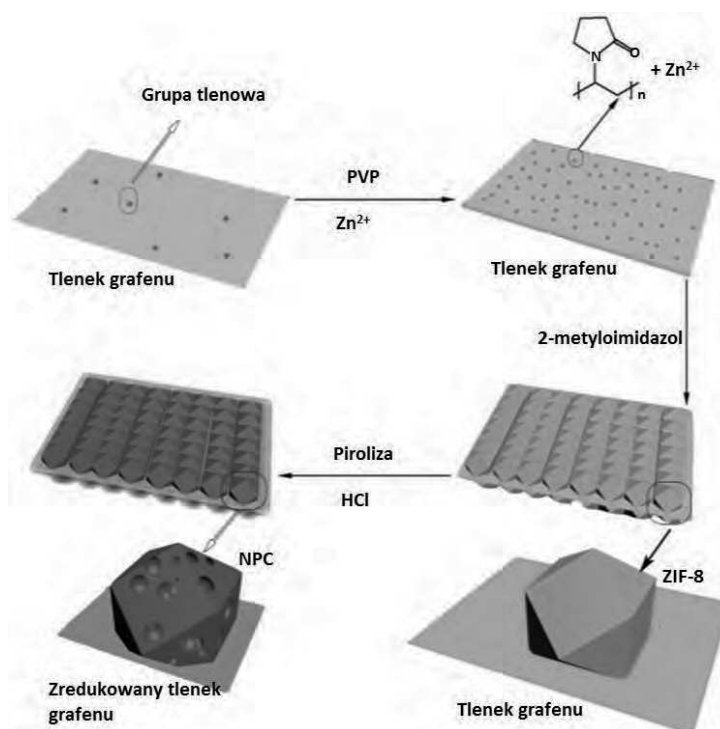
Jak już wspomniano jedną z kluczowych wad MOF-ów jest ich mała stabilność, a w szczególności mała odporność na wodę, czego efektem jest powolne niszczenie struktury krystalicznej. Najslabszymi elementami strukturalnymi tych materiałów są połączenia metal-ligand. Jednak w ostatnich latach udało się znacząco poprawić stabilność MOF-ów w wilgotnym otoczeniu, dobierając odpowiednie metale i łączniki organiczne lub tworząc materiały hybrydowe na bazie MOF-ów, na przykład z tlenkiem grafenu (GO). Dodatek GO ma znaczący wpływ na stabilność w wilgotnym środowisku MOF-u miedziowego (HKUST-1 lub Cu-BTC, BTC – anion kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego) [58]. Już 5%-owy dodatek GO do Cu-BTC zapewnił odporność kompozytu na destrukcyjne działanie wody. Grupy tlenowe na powierzchni GO, połączone z centrami metalicznymi wiązaniami koordynacyjnymi, uniemożliwiają adsorpcję cząsteczek wody. Innymi słowy, warstwy GO złożone z pierścieni węglowych, otaczają aktywne centra metaliczne, tworząc hydrofobową barierę chroniącą wiązania koordynacyjne w strukturze MOF-u. Ze względu na znaczny udział komponentu organicznego, MOF-y są mniej odporne na wysokie temperatury, w porównaniu do materiałów nieorganicznych, np. zeolitów czy węgla. Zazwyczaj rozkładają się one w przedziale temperatur od 300°C do 600°C [59, 60].

Małe cząsteczki adsorbentu są zatrzymywane na powierzchni MOF-ów na skutek działania dużych sił dyspersyjnych w tym układzie. Siły te wynikają z dużego uporządkowania i małych wymiarów porów (mikroporów) w większości MOF-ów. Tylko niektóre MOF-y zawierają mezopory. Jak wskazują liczne badania, w przypadku adsorpcji małych cząsteczek struktura mikro-mezoporowata adsorbentu jest bardziej korzystna, gdyż mikropory zapewniają dużą pojemność adsorpcyjną, a mezopory dobrą dyfuzję gazów i kinetykę adsorpcji [61, 62].

Łączenie MOF-ów z innymi funkcjonalnymi materiałami np. grafenem czy nanorurkami węglowymi jest stosunkowo łatwą metodą modyfikacji ich właściwości fizycznych i chemicznych, a dzięki temu, zwiększa się ich użyteczność [17, 18, 63–78]. Materiały grafenowe (np. zredukowany tlenek grafenu, rGO) są jed-

nymi z najlepszych dodatków do innych materiałów funkcjonalnych, ze względu na wiele istotnych zalet m.in.: dużą odporność termiczną i chemiczną, dobre właściwości elektryczne czy istniejące szerokie możliwości ich modyfikacji. Odpowiednie ścieżki syntezy materiałów hybrydowych MOF-grafen umożliwiają zachowanie zalet składników, redukując jednocześnie ich wady. W związku z tym, w przypadku tych materiałów często obserwowany jest tzw. efekt synergiczny, czyli kompozyt wykazuje znacznie lepsze właściwości w porównaniu z właściwościami wyjściowych składników. Kompozyty na bazie MOF-ów będą mogły być wykorzystywane wszędzie tam, gdzie mogą być wykorzystane same MOF-y oraz być może tam gdzie MOF-y „samodzielnie” nie mogą być użyte. W przyszłości będzie coraz więcej wymagań dotyczących specyficznych właściwości jakie muszą spełniać materiały (w tym adsorbenty). Jak się wydaje wymagania te będą mogły spełniać materiały hybrydowe. Analizę literatury dotyczącą różnych materiałów kompozytowych na bazie MOF-ów można znaleźć w następujących pracach [18, 19, 79, 80].

Materiały hybrydowe MOF-grafen przyciągają coraz większą uwagę badaczy na całym świecie, ze względu na duży potencjał aplikacyjny w adsorpcji, elektrochemii czy katalizie [68–71, 78]. Materiały te można otrzymać poprzez krystalizację MOF-u „in situ” na materiale grafenowym lub poprzez fizyczne zmieszanie tych komponentów. Zdyspergowany GO, dodany do roztworu zawierającego jony metalu i cząsteczki ligandu, jest czynnikiem inicjującym krystalizację MOF-u zarówno w temp. pokojowej, jak i w temp. podwyższonych. GO jest wykorzystywany jako dodatek do potencjalnych adsorbentów ze względu na jego dwie istotne zalety: dużą gęstość upakowania atomów oraz dużą ilość powierzchniowych grup funkcyjnych, które zwiększają działanie powierzchniowych sił dyspersyjnych w kompozycie. Często obserwuje się zwiększenie powierzchni właściwej kompozytu po dodaniu tlenu grafenu, pomimo iż jego powierzchnia właściwa jest mała (do kilkudziesięciu m^2/g) [81]. Dzieje się tak dlatego, że wprowadzone warstwy grafenowe (np. zawiesina GO) do struktury MOF-u nie ulegają agregacji, dzięki czemu mogą one mieć powierzchnię właściwą bliską teoretycznej wartości powierzchni właściwej grafenu ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [82]). Poza tym nowe pory powstają pomiędzy siecią metalo-organiczną i warstwami grafenowymi. Zazwyczaj ilość dodawanego GO lub zredukowanego GO (rGO) zawiera się w przedziale od 1 do 20%. Przykład syntezy kompozytu MOF-grafen oraz kompozytu nanoporowaty węgiel wzbogacony w azot (NPC) przedstawiono na Rysunku 3, w której przyłączono ZIF-8 do warstw tlenu grafenu w obecności polipirolidonu [56]. Jeśli tak otrzymany nanokompozyt poddany zostanie pirolizie, to powstaje kompozyt NPC-grafen o znacznej powierzchni właściwej ($S_{\text{BET}} = 780 \text{ m}^2/\text{g}$) [56].



Rysunek 3. Schemat otrzymania materiału hybrydowego MOF-grafen oraz NPC-grafen [56]. Rysunek wykonany na podstawie [56] za zezwoleniem. Prawa autorskie[®] 2016, należą do Royal Society of Chemistry

Figure 3. Scheme illustrating the synthesis of MOF-graphene hybrid and NPC-graphene material [56]. Adapted with permission from ref. [56]. Copyright[®] 2016, Royal Society of Chemistry

Poprawa właściwości adsorpcyjnych materiałów hybrydowych MOF-grafen w stosunku do komponentów, jest wynikiem większej powierzchni właściwej (nie zawsze) oraz zwiększonych sił dyspersyjnych w takim materiale. Dodatkowo, tlenki grafenu mają liczne, powierzchniowe grupy funkcyjne, dzięki czemu mogą wiązać się z kationami metali wiązaniami koordynacyjnymi konkurując z łącznikami organicznymi. Konsekwencją tego są niedoskonałości sieci krystalicznych MOF-ów powodujące zwiększenie ilości nienasyconych wiązań kationów metali, które stają się centrami aktywnymi oddziałującymi z cząsteczkami adsorbentu [60, 65, 66].

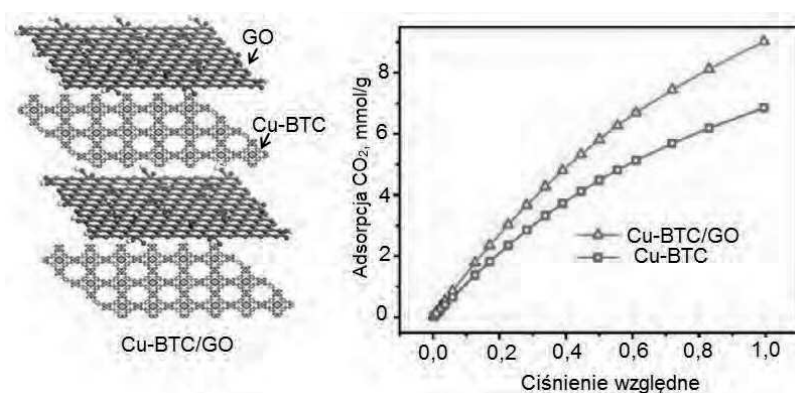
2. ADSORPCJA CO₂ I LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH NA KOMPOZYTACH MOF-GRAFEN

Negatywne konsekwencje szybkiego rozwoju naszej cywilizacji, tj. zwiększająca się emisja gazów cieplarnianych i innych zanieczyszczeń powietrza wymagają innowacyjnych rozwiązań. Poszukuje się wydajnych sposobów redukcji emisji CO₂,

CH₄ czy lotnych związków organicznych (ang. *volatile organic compounds*, VOCs) do atmosfery. Jednym z proponowanych rozwiązań jest wykorzystanie, w celach adsorpcyjnych, materiałów węglowych, sieci metalo-organicznych, zeolitów czy materiałów hybrydowych powstałych z połączenia różnych grup materiałów. Bardzo niewiele adsorbentów bada się w celu wykorzystania ich do redukcji emisji lotnych związków organicznych. Powszechnie stosowanymi, szkodliwymi VOC-ami są n-alkany, benzen, toluen, aceton, formaldehyd czy chlorek metylenu [83, 84]. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych związków organicznych jest benzen, który występuje naturalnie w ropie naftowej czy smołe węglowej. Benzen stosuje się w przemyśle chemicznym, jako substrat w syntezie organicznej, jest również wysoko-oktanowym składnikiem benzyny silnikowej. Związek ten podlega ocenie w badaniu jakości powietrza, ze względu na udokumentowane działanie kancerogenne [85]. Z tego powodu, poszukiwania wydajnych adsorbentów par benzenu i innych zanieczyszczeń środowiska z grupy VOCs są bardzo uzasadnione. Niestety badania związane z adsorpcją VOCs nie są często podejmowane przez badaczy, głównie ze względu na ich toksyczność oraz drogą aparaturę pomiarową.

Jednym z najlepszych adsorbentów CO₂ spośród wszystkich MOF-ów jest Mg-MOF-74, który adsorbuje 8,61 mmol/g w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 bar [85]. Tak dużą pojemność adsorpcyjną materiał ten zawdzięcza silnym oddziaływaniom między cząsteczkami CO₂ a nienasyconymi centrami Mg²⁺, a także znacznej powierzchni właściwej BET (1174 m²/g) oraz średniemu wymiarowi porów wynoszącemu 10,2 Å. Jak wiadomo, wymiar porów poniżej 10 Å jest preferowany w przypadku adsorpcji CO₂ [12, 86, 87]. Dane na temat użyteczności MOF-ów do adsorpcji CO₂ można znaleźć w następujących artykułach [88–90].

Pionierska praca na temat materiałów MOF-grafen ukazała się w 2009 roku [63]. W 2013 roku Bandosz i in. [65] zaproponowali syntezę modyfikowanego materiału hybrydowego MOF-grafen łącząc modyfikowany mocznikiem GO z MOF-em zawierającym miedź (Cu-BTC), znanym jako HKUST-1. Aminowe i inne grupy na powierzchni GO reagowały z łącznikami BTC zwiększając liczbę defektów na powierzchni kryształów oraz liczbę atomów nieskoordynowanej miedzi. Materiał ten adsorbował 4,23 mmol/g CO₂ w temp. 30°C, co stanowiło około dwukrotnie większą wartość adsorpcji CO₂ niż uzyskaną na samym Cu-BTC [65]. Wprowadzenie GO pozwoliło zwiększyć porowatość Cu-BTC o ok. 50%, głównie dzięki porom powstałym pomiędzy warstwami grafenowymi i siecią metalo-organiczną. Późniejsza analiza wykazała, że adsorpcja CO₂ w przypadku tego kompozytu miała charakter adsorpcji fizycznej [91]. W następnych latach udało się poprawić właściwości adsorpcyjne Cu-BTC/GO względem CO₂ do ok. 9 mmol/g (0°C, ~1 bar) (Rys. 4) oraz zwiększyć selektywność adsorpcji CO₂ względem N₂ do 186 [60, 92–94]. Ostatnio wykazano, że materiał grafenowy może być czynnikiem wpływającym na morfologię i strukturę MOF-u Cu-BTC [95].

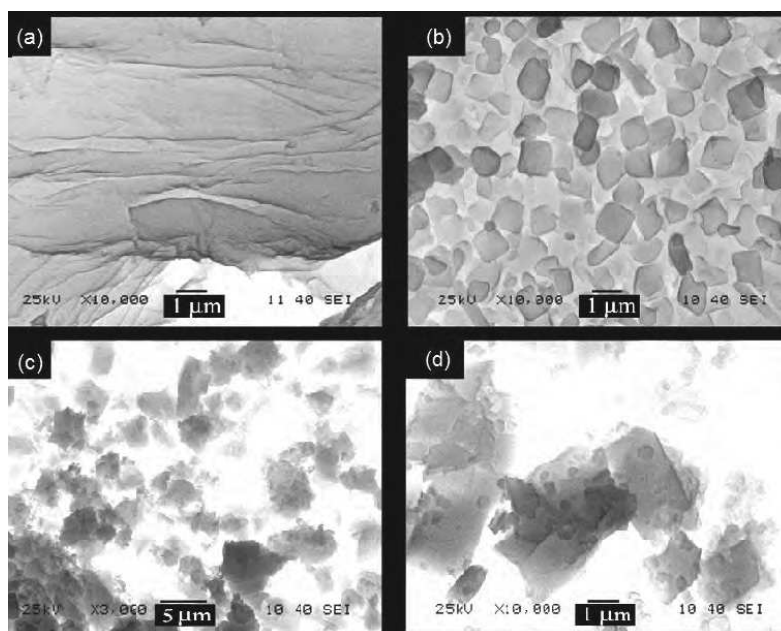


Rysunek 4. Schemat ilustrujący strukturę Cu-BTC/GO oraz izotermy adsorpcji CO₂ na Cu-BTC i Cu-BTC/GO [60]. Wykorzystano dane z pracy [60]
 Figure 4. Schematic illustration of the structure of Cu-BTC/GO, and CO₂ adsorption isotherms on Cu-BTC and Cu-BTC/GO [60]. Data from ref. [60]

Inny miedziowy MOF-505 otrzymywano z wykorzystaniem kwasu organicznego bifenylu-3,3',5,5'-tetrakarboksylowego (H₄BPTC) [96,97]. Chen i in. [97] zsyntetyzowali serię kompozytów MOF-505/GO z różną ilością GO (od 2% do 10%). Najlepszym adsorbentem CO₂ i zarazem najbardziej selektywnym, był kompozyt MOF-505/GO zawierający 5% GO. Adsorbował on 3,9 mmol/g CO₂ w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 bar, co stanowiło o ok. 37%-ową poprawę właściwości adsorpcyjnych w porównaniu z samym MOF-505. Wyniki analizy rentgenowskiej wykazały, że wprowadzenie nawet niewielkich ilości GO do MOF-505 skutkowało większą ilością nieskoordynowanej miedzi w strukturze tych kompozytów. Wykonano również badania stabilności tych materiałów w wilgotnym otoczeniu. W odróżnieniu od Cu-BTC [98], zarówno MOF-505 jak i jego kompozyty z GO były odporne na wilgoć, dzięki silnym wiązaniom koordynacyjnym wytworzonym pomiędzy grupami karboksylowymi z GO a jonami miedzi w tym kompozycie.

Znacznym zainteresowaniem cieszą się również MOF-y oznaczone symbolem MIL-101 zawierające chrom oraz materiały hybrydowe powstałe z połączenia MIL-101 z tlenkami grafenu (Rys. 5) [66, 99–103]. Przykładowo, hybrydowy materiał porowaty MIL-101/GO składający się z MIL-101 i tlenku grafenu (GO), dodanego w stosunku masowym 1 GO:10 Cr(NO₃)₃·9H₂O, charakteryzował się bardzo dużą powierzchnią właściwą BET, równą 2950 m²/g, jak również dużą całkowitą objętością porów 1,42 cm³/g [66]. Materiał ten znacznie lepiej adsorbował CO₂ oraz CH₄ niż sam MIL-101 (S_{BET} = 2670 m²/g) [66]. Badano również selektywność adsorpcji CO₂ dla tego materiału względem CH₄. Dla mieszaniny zawierającej 10% CO₂ i 90% CH₄ uzyskano dobrą selektywność adsorpcji CO₂ (32) względem CH₄ w temp. 25°C pod ciśnieniem 1,5 bar. Selektywność ta była ok. 3-krotnie większa niż dla MIL-101 [66]. Badano również właściwości adsorpcyjne MIL-101/GO (S_{BET} = 2930 m²/g) względem par acetonu [100]. W temperaturze 15°C i pod ciśnieniem 0,16 bar zaadsorbowano na nim 20,1 mmol/g acetonu, podczas gdy w tej

temperaturze i pod ciśnieniem 0,17 bar MIL-101 adsorbował jedynie 13,9 mmol/g acetonu. Podobnie jak w przypadku innych materiałów hybrydowych MOF-grafen, poprawa właściwości adsorpcyjnych w porównaniu z komponentami wynika ze zwiększenia powierzchni właściwej oraz zwiększenia sił dyspersyjnych. Czynniki te wpływają na efektywną adsorpcję różnych gazów i par związków organicznych. Poza tym, warstwy grafenowe mają duży wpływ na wzrost i jakość kryształów MIL-101 w kompozytach MIL-101/GO. Kryształy MIL-101, które powstawały na warstwach grafenowych były mniejsze i bardziej zdefektowane w porównaniu z kryształami samego MIL-101. Dodatkowo, na podstawie izotermy adsorpcji azotu, stwierdzono zwiększoną ilość małych mezoporów w kompozycie MIL-101/GO w porównaniu do MIL-101. Były to najprawdopodobniej puste przestrzenie pomiędzy kryształami MOF i GO. Sun i in. [103] badali pojemność adsorpcyjną MIL-101 i jego kompozytów z GO względem *n*-heksanu. Powierzchnia właściwa kompozytów zawierających 5% GO (3500 m²/g) lub 10% GO (3320 m²/g) była większa od powierzchni MIL-101 (2880 m²/g). Maksymalna wartość adsorpcji *n*-heksanu dla MIL-101/GO z 5% GO w temperaturze 25°C wynosiła 12,1 mmol/g. Stanowiło to ponad 90%-owy wzrost adsorpcji *n*-heksanu w porównaniu z MIL-101. Ta wartość adsorpcji *n*-heksanu jest również znacznie większa od tych, uzyskiwanych dla standardowych węgla aktywnych czy zeolitów [5, 6].



Rysunek 5. Zdjęcia SEM: GO (a), MIL-101 (b), MIL-101/GO5 (c i d) [99]. Rysunek skopiowany za zezwoleniem z [99]. Prawa autorskie[®] 2012, należą do John Wiley and Sons

Figure 5. SEM images of: GO (a), MIL-101 (b), MIL-101/GO5 (c and d) [99]. Reproduced with permission from ref. [99]. Copyright[®] 2012, John Wiley and Sons

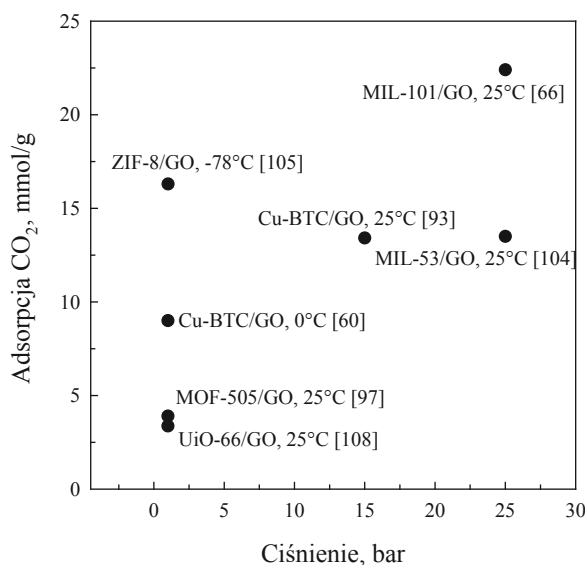
Dla innego MOF-u z Cr o symbolu MIL-53 również obserwowano poprawę adsorpcji CO₂ oraz selektywności względem CH₄ po dodaniu GO [104]. Materiał hybrydowy MIL-53/GO z 10% GO miał o 62% większą pojemność adsorpcyjną oraz 16 razy lepszą selektywność w porównaniu z MIL-53 w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 5 bar. Dodatkowo zauważono, że taka ilość warstw grafenowych w strukturze MIL-53 skutkowała znacznym zmniejszeniem elastyczności tego MOF-u.

Według dostępnej literatury, kompozyty MOF-grafen na bazie MOF-u cynkowego ZIF-8, mają powierzchnię właściwą mniejszą niż sam ZIF-8 (zwykle $S_{\text{BET}} = 1100\text{--}1300\text{ m}^2/\text{g}$) [105, 106]. Przykładowo dodanie jedynie 2% GO skutkowało zmniejszeniem powierzchni właściwej do 820 m²/g, natomiast 20% GO – do 289 m²/g. Jednakże adsorpcja CO₂ na tych kompozytach w temperaturze -78°C zwiększała się znacząco wraz ze wzrostem ilości dodanego GO, osiągając maksymalną wartość 16,3 mmol/g dla kompozytu ZIF-8 z 20%-ową zawartością GO. W tych warunkach na samych GO i ZIF-8 adsorbowało się odpowiednio 7,5 mmol/g i 6,2 mmol/g CO₂. Adsorbenty hybrydowe ZIF-8/GO otrzymano w wyniku dodania zawiesiny eksfoliowanego tlenku grafenu do ZIF-8 w trakcie jego syntezy w temperaturze pokojowej [105]. Wykorzystując tę samą ścieżkę syntezy Zhou i in. [106] przygotowali kompozyty ZIF-8/GO z różnym stosunkiem cynku do łącznika organicznego oraz z różną ilością GO. Maksymalny dodatek GO, dzięki któremu możliwe było otrzymanie kompozytu ZIF-8/GO wynosił 15%. Autorzy tej pracy zsyntetyzowali ZIF-8 o dużej powierzchni właściwej BET wynoszącej 1770 m²/g. Następnie materiał ten jak i jego kompozyty z GO badano pod względem użyteczności do adsorpcji chlorku metylenu z roztworów wodnych. Okazało się, że również w przypadku adsorpcji z roztworów wodnych najlepszym adsorbentem był kompozyt z największą ilością tlenku grafenu w swojej strukturze.

Jak wiadomo w procesie adsorpcji gazów i par związków organicznych istotną rolę pełni chemia powierzchni adsorbentów [107–109]. Liu i in. [107] badali adsorpcję par benzenu i etanolu na materiałach hybrydowych MOF-5-grafen. Materiały te otrzymano metodą solwotermalną wygrzewając prekursor MOF-5 z zawiesiną GO i glukozą w temperaturze 120°C w ciągu 25 godzin. MOF-5-grafen z 5,2 % GO adsorbował największe ilości benzenu i azotu (największa powierzchnia właściwa). Natomiast w przypadku adsorpcji etanolu, największą pojemność adsorpcyjną miał materiał hybrydowy z 3,5%-ową zawartością GO. Prawdopodobnie ze względu na większą ilość tlenowych grup funkcyjnych w tym materiale (ta sama ilość glukozy) niż w materiale z 5%-ami GO. Te polarne grupy znacząco zwiększyły siłę oddziaływań pomiędzy adsorbentem i polarnymi cząsteczkami etanolu.

Często tlenki grafenu, przed dodaniem do MOF-ów, są poddawane modyfikacji [22, 65, 109]. Najczęściej modyfikacja ta polega na przyłączaniu dodatkowych grup funkcyjnych do powierzchni warstw grafenowych. Możliwa jest również modyfikacja GO za pomocą nanocząstek metali lub tlenków metali. Su i in. [109] obserwowali zwiększanie się pojemności adsorpcyjnej kompozytu na bazie MOF względem CO₂ w temperaturze 0°C wraz ze wzrostem ilości (do 11% wag.) dodawanego GO

z nanocząstkami Pt (GO-Pt). Powyższe przykłady wskazują, że warstwy grafenowe są bardzo dobrymi dodatkami do potencjalnych adsorbentów, przeznaczonych do pochłaniania i usuwania szkodliwych gazów (CO_2) i par związków organicznych. Na rysunku 6 przedstawiono maksymalne adsorpcje CO_2 uzyskane na materiałach kompozytowych MOF-grafen w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.



Rysunek 6. Adsorpcja CO_2 na materiałach kompozytowych MOF-grafen
Figure 6. CO_2 adsorption on MOF-graphene composite materials

3. KOMPOZYTY MOF-GRAFEN DO ADSORPCJI WODORU I METANU

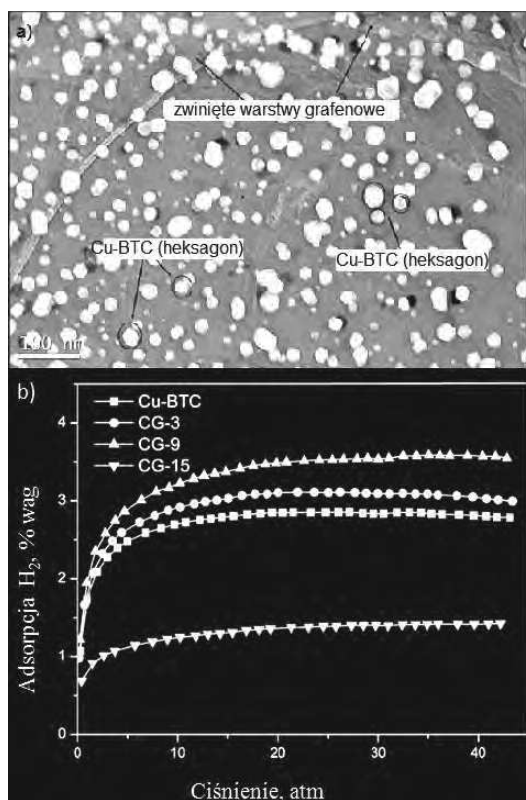
W dobie zwiększającego się zapotrzebowania na energię, istotnego znaczenia nabiera poszukiwanie efektywnych, czystych nośników energii takich jak wodór czy metan. Niestety dużym problemem jest sposób magazynowania tych paliw. Jednym z potencjalnych, pomocnych rozwiązań może być przechowywanie H_2 i CH_4 z wykorzystaniem nowych adsorbentów. Ministerstwo Energii USA (Department of Energy – DOE) wyznaczyło cele, jakie musi spełnić materiał magazynujący, by mógł on być zastosowany na szeroką skalę. Celem do osiągnięcia do 2020 r. ma być 0,055 kg wodoru na 1 kg systemu (co odpowiada energii 1,8 kWh/kg) lub 0,040 kg wodoru na 1 L systemu (energia 1,3 kWh/L)[110,111] oraz 0,5 kg/kg lub 3,5 kWh/L ($350 \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$) metanu w przypadku jego magazynowania [112, 113]. Pomimo dość bogatej literatury na temat stałych adsorbentów i intensywnie prowadzonych badań, jak do tej pory nie otrzymano takiego materiału, który spełniałby wymagania DOE. Ponadto metan może być pozyskiwany z gazu ziemnego lub biogazu, jednak przed jego wykorzystaniem lub zmagazynowaniem niezbędne jest oddzie-

lenie zanieczyszczeń, w tym głównie CO₂. Podsumowując należy stwierdzić, że selektywne adsorbenty różnych gazów są bardzo aktualnym i ważnym obiektem poszukiwań [114, 115].

Po raz pierwszy wyniki badań właściwości adsorpcyjnych MOF-ów względem wodoru opublikowano w 2003 r. [30]. Jak dotąd, największą pojemnością adsorpcyjną względem wodoru charakteryzował się MOF-210 – 17,6% wag. w temperaturze –196°C i pod ciśnieniem 80 bar. MOF ten ma jedną z największych powierzchni właściwych BET, spośród wszystkich materiałów porowatych, równą 6240 m²/g [116]. Inny MOF (UMCM) o powierzchni właściwej 5200 m²/g adsorbował 6,9% wag. H₂ również w temperaturze ciekłego azotu, ale pod niższym ciśnieniem wynoszącym 46 bar [117].

Wiele MOF-ów o bardzo dużych powierzchniach właściwych (MPF-180, MOF-200, MOF-205 [116], PCN-61, PCN-66, PCN-68 i PCN-610 [118], NOTT-112 i NOTT-116 [119,120] oraz NU-100 [121], NU-109, czy NU-110 [43]) otrzymano, w wyniku użycia mieszanych łączników organicznych lub suszenia w warunkach nadkrytycznych. Prace te jednoznacznie wskazują na znakomite właściwości adsorpcyjne MOF-ów względem H₂, w niskich temperaturach np. –196°C. Jednak, aby materiał spełniał wymagania DOE, taki system musi osiągać pojemność adsorpcyjną ok. 5,5% wag. H₂ w temperaturze wyższej niż –40°C pod ciśnieniem niższym od 100 bar. Dla porównania aktualne technologie magazynowania wodoru pracują pod dużymi ciśnieniami w zakresie od 350 do 700 bar (energia 1,3 kWh/L) [122].

Cząsteczki wodoru oddziałują z MOF-ami, jak również z materiałami MOF-grafen, w wyniku słabych wiązań van der Waalsa. W adsorpcji H₂ istotne są nie tylko wymiary porów, ale również chemia powierzchni tych porów oraz otwarte centra metaliczne w strukturze tych materiałów. Zwiększenie interakcji pomiędzy H₂ i MOF-ami, jak również wzrost wartości izosterycznego ciepła adsorpcji realizuje się poprzez funkcjonalizację łączników organicznych lub wzrost liczby otwartych centrów metalicznych [122–124]. Niewielkie ilości materiału grafenowego w strukturze MOF-u mogą wpłynąć na jego właściwości adsorpcyjne również względem H₂ i CH₄ [17–19]. Przykładowo w temp. –196 °C i pod ciśnieniem 42 atm MOF Cu-BTC adsorbuje 2,81% wag. H₂ [64]. Natomiast poprzez dodanie zawiesiny tlenku grafenu w ilości 9% wag., w trakcie syntezy tego MOF-u, uzyskano wydajniejszy adsorbent (oznaczony jako CG-9), który w tych samych warunkach adsorbował 3,58% wag. H₂ (Rys. 7). Badano również efektywność adsorpcji H₂ na Cu-BTC z 3%-owym dodatkiem GO (CG-3) oraz z 15%-owym dodatkiem GO (CG-15). W przypadku CG-15 zaobserwowano drastyczny spadek pojemność adsorpcyjnej tego materiału względem wodoru, spowodowany dużą aglomeracją warstw grafenowych, jaka ma miejsce dla kompozytów zawierających stosunkowo duże ilości GO w swojej strukturze [64].

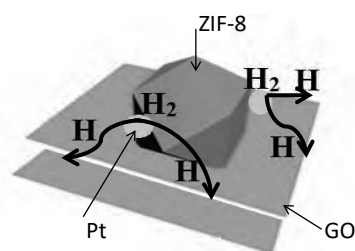


Rysunek 7. Zdjęcie HRTM kompozytu Cu-BTC/GO (CG-9) (a) oraz izotermy adsorpcji H₂ na Cu-BTC i jego kompozytach z GO (b) [64]. Rysunek skopiowany za zezwoleniem z [64]. Prawa autorskie © 2013, należą do Royal Society of Chemistry

Figure 7. HRTEM image of Cu-BTC/GO composite (CG-9) (a) and H₂ adsorption isotherms on Cu-BTC and on its composite with GO (b) [64]. Reproduced with permission from ref. [64]. Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry

Niestety w temperaturze pokojowej MOF-y zazwyczaj nie są efektywnymi adsorbentami H₂ [125–127]. Pewną poprawę tych właściwości można uzyskać poprzez różne modyfikacje [67, 128–130], w tym domieszkowanie nanocząstkami [128–130]. Zhou i in. [128] zsyntetyzowali MOF ZIF-8, materiał hybrydowy ZIF-8/GO oraz dodatkowo ZIF-8/GO z nanocząstkami Pt oznaczony jako Pt-ZIF-8/GO. Nanocząstki te ze względu na wymiar 3,8 nm były zbyt duże, by wypełnić przestrzeń porów. Natomiast prawdopodobnie zostały przyłączone do zewnętrznych powierzchni tego MOF-u blokując wejścia do porów ZIF-8. W rezultacie, wyznaczona na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu powierzchnia właściwa kompozytu Pt-ZIF-8/GO była ponad 2-krotnie mniejsza (620 m²/g) niż w przypadku ZIF-8 (1300 m²/g) i ZIF-8/GO (1250 m²/g). Natomiast adsorpcja H₂ w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 10 bar była ponad 2-krotnie większa w przypadku adsorbentu z nanocząstkami Pt w porównaniu do ZIF-8 i ZIF-8/GO ze względu

na efekt „rozprzestrzeniania się” wodoru, (ang. *spillover effect*) (Rys. 8). Efekt ten polega na dysocjacji cząsteczek wodoru za pośrednictwem metali lub tlenków metali, a następnie migracji atomowego wodoru do wnętrza materiału porowatego [131–133].



Rysunek 8. Schemat efektu „rozprzestrzeniania się” wodoru w materiale hybrydowym ZIF-8/GO domieszkowanym nanocząstkami Pt [128]

Figure 8. Schematic illustration of hydrogen spillover effect on the ZIF-8/GO hybrid material decorated with Pt nanoparticles [128]

Podobną poprawę właściwości adsorpcyjnych względem wodoru w temperaturze pokojowej obserwowano na innych domieszkowanych metalami lub tlenkami metali materiałach hybrydowych MOF-grafen, np. Cu-BTC/GO-Pt i MIL-101/GO-Pt [129, 130]. Materiał hybrydowy Cu-BTC/GO po domieszkowaniu platyną (Cu-BTC/GO-Pt) miał nieco większą pojemność adsorpcji względem H₂ (0,77% wag.) w temp. 25°C i pod ciśnieniem 80 bar, w porównaniu do Cu-BTC (0,41% wag.) [129]. Natomiast MIL-101/GO-Pt adsorbował 2,7 razy więcej wodoru niż MIL-101 w temp. 25°C pod ciśnieniem 10 bar [130].

Metan ma największy stosunek masowy wodoru do węgla spośród wszystkich węglowodorów. Bezpieczne, tanie technologie wykorzystujące wydajne adsorbenty metanu są intensywnie poszukiwane do zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym. Często efektywną adsorpcję metanu na MOF-ach realizuje się w temperaturze pokojowej i pod umiarkowanym ciśnieniem, co stwarza realne do wykorzystania rozwiązanie magazynowania metanu w praktyce [112]. Odpowiedni wymiar i rozkład objętości porów jest kluczowy w uzyskaniu efektywnej, fizycznej adsorpcji metanu. Jednak, jeśli ciśnienie przekracza 60 bar, to grawimetryczna pojemność adsorpcji CH₄, głównie zależy od powierzchni właściwej oraz objętości porów. Podobnie jak w przypadku wodoru, materiały o znacznych powierzchniach np. MOF-210, Al-soc-MOF-1 mają wyjątkowo dobre właściwości adsorpcyjne względem CH₄ [116, 134]. Największą grawimetryczną pojemność adsorpcji 0,41 g/g miał materiał oznaczony symbolem Al-soc-MOF-1, który charakteryzował się powierzchnią właściwą BET 5590 m²/g i całkowitą objętością porów 2,3 cm³/g [134]. MOF-210 pomimo większej powierzchni (6240 m²/g) i objętości porów (3,6 cm³/g) w tych warunkach adsorbował w przybliżeniu taką samą ilość CH₄ [116]. Może to wskazywać na pewnego rodzaju ograniczenie w procesie adsorpcji CH₄ na MOF-ach, ponieważ pomimo zwiększenia wartości tych dwóch, najważniejszych parametrów

strukturalnych, ilość grawimetrycznie zaadsorbowanego metanu nie zwiększyła się [135].

W temperaturze 25°C pod ciśnieniem 65 bar, największą objętościową adsorpcję $\sim 270 \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$ uzyskano na materiale HKUST-1 [42]. Niemniej jednak wartość ta jest nadal znacznie poniżej celu określonego przez DOE ($350 \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$). W wyniku obniżenia temperatury pomiaru do -3°C uzyskuje się znaczną poprawę adsorpcji CH_4 . W tych warunkach (-3°C , 65 bar) HKUST-1 adsorbował już $\sim 300 \text{ cm}^3 \text{ STP/cm}^3$, natomiast grawimetryczne pojemności adsorpcyjne Al-soc-MOF-1, NU-111 i MOF-177 wynosiły odpowiednio 0,51, 0,50 i 0,43 g/g. Duże grawimetryczne pojemności adsorpcyjne MOF-ów wynikają z ich dużych powierzchni właściwych. Jednak często dla tych materiałów obserwuje się małe objętościowe pojemności adsorpcyjne, ze względu na małe gęstości kryształów. Poszukuje się materiałów o dużych pojemnościach magazynowania metanu zarówno grawimetrycznych jak i objętościowych, dlatego najbardziej obiecującym materiałem wydaje się być NU-111 [136]. MOF-y są niewątpliwie jednymi z najlepszych adsorbentów metanu pod zwiększonym ciśnieniem. Porównanie ich względem innych materiałów proponowanych do adsorpcji metanu, czytelnik może znaleźć w następujących pozycjach literaturowych [137, 138].

W warunkach pokojowych (25°C i 1 bar) podobnie jak w przypadku CO_2 dużą pojemność adsorpcyjną względem CH_4 miał MOF-177, który adsorbował 1,05 mmol/g (0,017 g/g) tego gazu [86]. Dla danego adsorbentu ilość zaadsorbowanego CH_4 jest znacznie mniejsza niż ilość zaadsorbowanego CO_2 . W odróżnieniu od cząsteczki CH_4 , cząsteczka CO_2 ma silny moment kwadrupolowy ($14,3 \cdot 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$), dzięki czemu może silniej oddziaływać z powierzchnią adsorbentu. W konsekwencji, domieszkowanie materiałów MOF tlenkami grafenu nie wpływa tak znacząco na ich właściwości adsorpcyjne względem CH_4 , jak to często miało miejsce w przypadku adsorpcji CO_2 [66, 97]. Niemniej jednak wpływ ten jest widoczny już pod ciśnieniem 1 bar, w temperaturze 25°C. Przykładem jest MOF-505 po domieszkowaniu 5% GO [97]. Wzrost ilości zaadsorbowanego CH_4 , w stosunku do wyjściowego MOF-u, obserwowano również na innych materiałach hybrydowych: UTSA-16/GO, Cu-BTC/GO, MIL-101/GO [66,92,139]. W temperaturze 0°C pod ciśnieniem 1 bar MOF-y Cu-BTC z dodatkami GO adsorbowały ok. 1,3 mmol/g [64,92]. Natomiast pod ciśnieniem 25 bar i w temperaturze pokojowej na MIL-101/GO zaadsorbowało się aż 7,5 mmol/g CH_4 (0,120 g/g) – o ok. 1,5 mmol/g więcej CH_4 niż na MIL-101 [66]. Prostoliniowy kształt izoterm adsorpcji CH_4 uzyskiwany dla wyżej wymienionych materiałów potwierdza istnienie słabych oddziaływań adsorbent-adsorbent. Podobnie jak w przypadku H_2 , efektywna adsorpcja CH_4 przebiega dopiero pod zwiększonym ciśnieniem.

PODSUMOWANIE

Hybrydowe materiały porowate składające się z sieci metalo-organicznych i materiałów grafenowych są bardzo atrakcyjne z punktu widzenia ich potencjalnych zastosowań do adsorpcji/magazynowania różnych gazów. Materiały te mogą być szczególnie użyteczne do pochłaniania i usuwania szkodliwych gazów i par. Dodatek tlenków grafenu do niektórych MOF-ów (np. Cu-BTC i MIL-101) powoduje zmiany strukturalne oraz zwiększenie powierzchni właściwych. Dodatkowo, wprowadzone warstwy grafenowe do struktur metalo-organicznych mogą znacznie zwiększać ich powierzchniowe siły dyspersyjne oraz ilość nienasyconych centrów aktywnych, co jest korzystne z uwagi na zastosowania adsorpcyjne. Jednymi z najbardziej efektywnych adsorbentów CO₂ są MOF-y zawierające miedź, domieszkowane małymi ilościami GO (do 9%). Adsorbują one do 9 mmol/g CO₂ w temperaturze 0°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Okazuje się, że dodatek tlenków grafenu do MOF-ów może znacznie zwiększyć ich pojemności adsorpcyjne względem różnych VOCs. Obserwowano nawet 90% poprawę tych właściwości w przypadku adsorpcji *n*-heksanu na MIL-101 z dodatkiem rGO w porównaniu z MIL-101. Materiały MOF-grafen mogą okazać się użyteczne również do magazynowania gazowych surowców energetycznych, tzw. nośników energii, np. H₂ i CH₄. Ostatnio coraz częściej publikowane są prace wskazujące na ich lepsze właściwości adsorpcyjne względem tych gazów w stosunku do wyjściowych MOF-ów. Na przykład na Cu-BTC/GO zaadsorbowano 3,58% wag. H₂ w temp. -196°C pod ciśnieniem 40 bar, podczas gdy na Cu-BTC w tych warunkach adsorbowało się 2,83% wag. H₂. Natomiast znaczny wzrost adsorpcji CH₄ (o 1,5 mmol/g, 25°C i 25 bar) obserwowano na materiale MIL-101/GO. Jak dotychczas najczęściej otrzymywanymi kompozytami MOF-grafen były materiały powstałe z połączenia tlenków grafenu z Cu-BTC, ZIF-8 lub MIL-101. Podsumowując należy podkreślić, że kompozyty MOF-grafen są uznawane za nową klasę adsorbentów, które często z sukcesem konkurują z innymi materiałami proponowanymi do pochłaniania/magazynowania gazów.

Praca była częściowo finansowana ze środków projektu 2016/23/B/ST5/00532 z Narodowego Centrum Nauki.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N.P. Wickramaratne, M. Jaroniec, ACS Appl. Mater. Interfaces., 2013, 5, 1849.
- [2] A. Wahby, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, ChemSusChem., 2010, 3, 974.
- [3] M. Nandi, K. Okada, A. Dutta, A. Bhaumik, J. Maruyama, D. Derks, H. Uyama, Chem. Commun., 2012, 48, 10283.
- [4] F. Gholipour, M. Mofarahi, J. Supercrit. Fluids, 2016, 111, 47.
- [5] A. Möller, A.P. Guimaraes, R. Gläser, R. Staudt, Micropor. Mesopor. Mater., 2009, 125, 23.
- [6] X.S. Zhao, Q. Ma, G.Q. Lu, Energy Fuels, 1998, 12, 1051.

- [7] V. Zeleňáka, M. Badaničová, D. Halamová, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, *Chem. Eng. J.*, 2008, **144**, 336.
- [8] M. Nandi, M. Sarkar, K. Sarkar, A. Bhaumik, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6839.
- [9] B. Szczęśniak, J. Choma, M. Jaroniec, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2018, **261**, 105.
- [10] G. Wang, B. Dou, Z. Zhang, J. Wang, H. Liu, Z. Hao, *J. Environ. Sci.*, 2015, **30**, 65.
- [11] J. Górka, A. Zawiślak, J. Choma, M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 5187.
- [12] R. Krishna, J.M. van Baten, *Separ. Purif. Technol.*, 2012, **87**, 120.
- [13] H. Oh, S. Maurer, R. Balderas-Xicohtencatl, L. Arnold, O.V. Magdysyuk, G. Schütz, U. Müller, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 1027.
- [14] B. Szczęśniak, J. Choma, M. Jaroniec, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, **243**, 46.
- [15] B. Szczęśniak, Ł. Osuchowski, J. Choma, M. Jaroniec, *J. Porous Mater.*, 2017 DOI 10.1007/s10934-017-0475-1.
- [16] L. Ling, Y.Q. Wu, K.K. Sun, R. Zhang, L. Fana, K.K. Liang, L.B. Mao, *Mater. Lett.*, 2016, **162**, 207.
- [17] H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, Q. Xu, *Chem*, 2017, **2**, 52.
- [18] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5468.
- [19] C. Petit, T.J. Bandosz, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **447**, 139.
- [20] X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 3584.
- [21] V. Jabbari, J.M. Veleta, M. Zarei-Chaleshtori, J. Gardea-Torresdey, D. Villagrán, *Chem. Eng. J.*, 2016, **304**, 774.
- [22] S. Li, X. Zhang, Y. Huang, *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**, 711.
- [23] S. Lim, K. Suh, Y. Kim, M. Yoon, H. Park, D.N. Dybtsev, K. Kim, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7447.
- [24] J. Tang, R.R. Salunkhe, J. Liu, N.L. Torad, M. Imura, S. Furukawa, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 1572.
- [25] S. Wu, X. Shen, G. Zhu, H. Zhou, Z. Ji, L. Ma, K. Xu, J. Yang, A. Yuan, *Carbon*, 2017, **116**, 68.
- [26] S.-L. Li, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 1656.
- [27] Y. Ren, G.H. Chia, Z. Gao, *Nano Today*, 2013, **8**, 577.
- [28] W. Xia, A. Mahmood, R. Zou, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1837.
- [29] A. Schoedel, Z. Ji, O.M. Yaghi, *Nat. Energy*, 2016, **1**, 16034.
- [30] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [31] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 974.
- [32] B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8819.
- [33] G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P.L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 550.
- [34] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [35] S.S. Chui, S.M. Lo, J.P. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- [36] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Int. Ed.*, 2004, **43**, 6296.
- [37] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.
- [38] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 2004, **427**, 523.
- [39] M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C.M. Brown, D.A. Neumann, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16876.
- [40] M. Dincă, W.S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C.M. Brown, J.R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1419.
- [41] J. Liu, P.K. Thallapally, B.P. McGrail, D.R. Brown, J. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2308.

- [42] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11887.
- [43] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15016.
- [44] K. Xi, S. Cao, X. Peng, C. Ducati, R.V. Kumar, A.K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2192.
- [45] S.J. Yang, T. Kim, J.H. Im, Y.S. Kim, K. Lee, H. Jung, C.R. Park, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 464.
- [46] N.L. Torad, M. Hu, S. Ishihara, H. Sukegawa, A.A. Belik, M. Imura, K. Ariga, Y. Sakka, Y. Yamachi, *Small*, 2014, **10**, 2096.
- [47] J.-K. Sun, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2071.
- [48] Y. Tan, Z. Jia, P. Lou, Z. Cui, X. Guo., *J. Power Sources*, 2017, **341**, 68.
- [49] R. Chen, T. Zhao, T. Tian, S. Cao, P.R. Coxon, K. Xi, D. Fairen-Jimenez, R.V. Kumar, A.K. Cheetham, *APL Materials*, 2014, **2**, 124109.
- [50] J. Yuan, Q. Liu, S. Li, Y. Lu, S. Jin, K. Li, H. Chen, H. Zhang, *Synth. Met.*, 2017, **228**.
- [51] A.J. Amali, J.-K. Sun, Q. Xu. *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1519.
- [52] P. Pachfule, D. Shinde, M. Majumder, Q. Xu, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 718.
- [53] M. Saraji, N. Mehrafza, *J. Chromatogr. A*, 2016, **1460**, 33.
- [54] A Almasoudi, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 146.
- [55] G. Zhu, X. Li, H. Wang, L. Zhang, *Catal. Commun.*, 2017, **88**, 5.
- [56] X. Liu, S. Zhang, Y. Xing, S. Wang, P. Yang, H. Li, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 9679.
- [57] X. Ge, Z. Li, L. Yin, *Nano Energy*, 2017, **32**, 117.
- [58] Y. Li, J. Miao, X. Sun, J. Xiao, Y. Li, H. Wang, Q. Xia, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2016, **298**, 191.
- [59] J. Bieniek, A. Majchrzak, I. Majchrzak-Kuceba, *Inz. Ochr. Środow.*, 2012, **15**, 427.
- [60] F. Xu, Y. Yu, J. Yan, Q. Xia, H. Wang, J. Li, Z. Li, *Chem. Eng. J.* 2016, **303**, 231.
- [61] A. Ganesan, M.M. Shaijumon, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2016, **220**, 21.
- [62] T. Zelenka, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2016, **227**, 202.
- [63] C. Petit, T.J. Bandoz, *Advanced Materials, Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4753.
- [64] S. Liu, L. Sun, F. Xu, J. Zhang, C. Jiao, F. Li, Z. Li, S. Wang, Z. Wang, X. Jiang, H. Zhou, L. Yang, C. Schick, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 818.
- [65] Y. Zhao, M. Seredych, Q. Zhong, T. J. Bandoz, *RSC Advances*, 2013, **3**, 9932.
- [66] X. Zhou, W. Huang, J. Miao, Q. Xia, Z. Zhang, H. Wang, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2015, **266**, 339.
- [67] H. Zhou, J. Zhang, J. Zhang, X.-F. Yan, X.-P. Shen, A.-H. Yuan, *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, **54**, 54.
- [68] R. Menzel, D. Iruretagoyena, Y. Wang, S.M. Bawaked, M. Mokhtar, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, M.S.P. Shaffer, *Fuel*, 2016, **181**, 531.
- [69] Y. Jin, C. Zhao, Z. Sun, Y. Lin, L. Chen, D. Wang, C. Shen, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 30763.
- [70] Z. Wang, C. Gao, Y. Liu, D. Li, W. Chen, Y. Ma, C. Wang, J. Zhang, *Mater. Lett.*, 2017, **193**, 216.
- [71] T. Wei, M. Zhang, P. Wu, Y.-J. Tang, S.-L. Li, F.-C. Shen, X.-L. Wang, X.-P. Zhou, Y.-Q. Lan, *Nano Energy*, 2017, **34**, 205.
- [72] Y. Zhang, G. Li, H. Lu, Q. Lv, Z. Sun, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 7594.
- [73] Y. Wang, W. Zhang, X. Wu, C. Luo, T. Liang, G. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, **416**, 226.
- [74] Q. Yang, J. Wang, W. Zhang, F. Liu, X. Yue, Y. Liu, M. Yang, Z. Li, J. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2017, **313**, 19.
- [75] L. Huang, B. Liu, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 17873.
- [76] J.H. Lee, S. Kang, J. Jaworski, K.-Y. Kwon, M.L. Seo, J.Y. Lee, J.H. Jung, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 765.
- [77] X. Qiu, X. Wang, Y. Li, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3874.
- [78] P.C. Banerjee, D.E. Lobo, R. Middag, W.K. Ng, M.E. Shaibani, M. Majumder, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 3655.
- [79] A. Bieniek, M. Wiśniewski, A.P. Terzyk, P. Bolibok, M. Dembek, *Inz. Ochr. Środow.*, 2016, **19**, 319.