

**Adam BIENIEK, Marek WIŚNIEWSKI, Artur Piotr TERZYK  
Paulina BOLIBOK, Mikołaj DEMBEK**

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii  
Zespół Fizykochemii Materiałów Węglowych  
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń  
e-mail: [abieniek@doktorant.umk.pl](mailto:abieniek@doktorant.umk.pl)

## **Kompozyty z materiałów węglowych i metalo-organicznych (MOF)**

### **Composites of Carbonaceous Materials and Metal-organic Frameworks**

The paper presents a brief review of the literature in the field of composites made of carbon materials and MOF structures. It focuses on presenting numerous examples of composites and the positive effects of the merger of these groups of materials. The new class of composites combines carbon materials with the functionality of inorganic materials. These composites offer a chance to eliminate weaknesses and enhance the capacity of each group. These composites proved that integrating MOF materials with carbonaceous materials can not only convert a significant weakness of MOF, but also surprisingly bring many new features such as improved resistance, i.e. for moisture, and electrical conductivity. These composites broaden the horizons of applications in the fields of adsorption, separation, catalysis, electrochemistry and sensors. In the future, using a variety of MOF structures and carbonaceous materials, newly formed composites will probably push the boundaries of cognition in many fields.

**Keywords:** composites, carbonaceous materials, MOF, metal-organic frameworks

### **Wprowadzenie**

W przeszłości węgiel wykorzystywano jako źródło energii. Obecnie jednak oczekuje się odejścia od tego rozwiązania, co nie oznacza, że stał się on niepo-  
trzebny. Zmieniło się spojrzenie na jego oryginalne i przestrajalne właściwości. Dochodząc do wyższego poziomu rozwoju, zauważono, że węgiel odgrywa i będzie odgrywał ważną rolę w niemal wszystkich dziedzinach technologii, a jego wykorzystanie może przyczynić się do powstania wielu nowych rozwiązań. Wszystko to pozwala na nazwanie węgla materiałem przyszłości. Węgiel jako szósty pierwiastek układu okresowego występuje prawie wszędzie, będąc jednym z najbardziej powszechnych materiałów na Ziemi. Jest czwartym z kolei, najczęściej występującym pierwiastkiem we wszechświecie, a piętnastym w skorupie ziemskiej, ponadto uważany jest za podstawę życia [1, 2].

Węgiel potrafi tworzyć różne stany zhybrydyzowane (wąska szczelina energetyczna między 2s i 2p powłok elektronowych ułatwia promocję elektronu s orbitalnego do wyższej energii p orbitalnej, która jest pusta w stanie podstawowym. W zależności od relacji łączących z atomami sąsiednimi promocja ta pozwala na hybrydyzację węgla do sp, sp<sup>2</sup> lub konfiguracji sp<sup>3</sup> [3]) i posiada zdolność tworzenia wiązań z samym sobą, a także z wieloma innymi pierwiastkami, czego konsekwencją jest prawie nieograniczona różnorodność struktur i postaci alotropowych. Wspomnianej różnorodności strukturalnej związków węgla towarzyszy szeroki zakres właściwości chemicznych i fizycznych. Narzędzia współczesnej chemii syntetycznej umożliwiają docelowe tworzenie w warunkach kontrolowanych kombinacji strukturalnych nowych układów węglowych [4].

Materiałami węglowymi są nazywane materiały, których wyłącznym lub dominującym składnikiem jest węgiel pierwiastkowy [4]. Pierwiastkowy węgiel występuje w postaci dwóch naturalnych alotropów, tzn. diamentu i grafitu. Obie formy wykazują wyjątkowe właściwości fizyczne, takie jak twardość, przewodność cieplna, smarność i przewodność elektryczna. Długo nie potrafiono w skali makro otrzymać innych alotropów, choć teoretyczne przewidywania od dawna sugerowały taką możliwość. Ta sytuacja się zmieniła w 1985 roku w momencie zaobserwowania fullerenów, czego po raz pierwszy dokonał Kroto i inni. To nieoczekiwane odkrycie zapoczątkowało erę syntetycznych odmian węgla [2]. W latach późniejszych otrzymano kolejne struktury węglowe, jakimi były nanorurki węglowe (CNT, Iijima 1991), oraz grafen (Novoselov 2004) [1]. Wyróżnia się zasadniczo 8 alotropów węgla: 1) diament, 2) grafit, 3) lonsdaleit, 4) C60 fullerene, 5) C540, 6) C70, 7) węgiel amorficzny i 8) nanorurki węglowe (CNT; buckytube) [1].

Fizyczne i chemiczne właściwości węglowych nanomateriałów są silnie sprzężone z konformacją strukturalną węgla, co jest tożsame z jego hybrydyzacją [3]. Do najważniejszych z nich należą: wysoka odporność termiczna, charakteryzująca się zachowaniem przez materiały prawie niezmięnionej wytrzymałości mechanicznej do bardzo wysokich temperatur 2500÷3000°C w obojętnej atmosferze, bardzo wysoka odporność na gwałtowne zmiany temperatury (wstrząsy cieplne), odporność na erozję i korozję, odporność na działanie kwaśnych i alkalicznych agresywnych ośrodków ciekłych i gazowych, mała gęstość, wysoka odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego. Największe nadzieje na przyszłość niosą ze sobą badania nad udoskonaleniem metod wytwarzania i możliwościami zastosowania takich materiałów, jak: nanoporowate materiały węglowe, grafen, fullereny, nanorurki węglowe [4]. Jednocześnie materiały węglowe charakteryzują się zmiennymi właściwościami, jeżeli chodzi o adsorpcję, gdyż ich powierzchnia właściwa znajduje się w przedziale od 10÷50 m<sup>2</sup>/g w przypadku nieporowatych lub makroporowatych do 500÷3000 m<sup>2</sup>/g w przypadku węgla aktywnych i molekularnych sit węglowych [5]. Porowate materiały węglowe należą do materiałów o najbardziej rozwiniętej powierzchni właściwej, a ich właściwości adsorpcyjne skutkują ciągłym poszukiwaniem ich nowych zastosowań [6]. Z kolei różnorodność prezentowanych właściwości pozwala na dobranie odpowiedniego materiału w zależności od potrzeb [2]. Materiały węglowe cieszą się dużym zainteresowa-

niem ze względu na ich wielorakie możliwości zastosowania w katalizie, adsorpcji, separacji oraz oczyszczaniu gazów i cieczy, elektrochemii, nanoelektronice, optoelektronice, biosensorach, a także jako nośniki leków [5, 7-9].

## 1. Charakterystyka struktur metalo-organicznych

W porównaniu do materiałów węglowych struktury metalo-organiczne typu MOF są stosunkowo nową grupą związków. Pomimo względnie krótkiego czasu trwania badań nad MOF liczba publikacji dotyczących tych struktur, jak również ich ilość zdeponowana w *The Cambridge Structural Database*, gwałtownie rośnie. Pionierskie badania związane z MOF (*metal-organic framework*) przypadają na lata 90. Prawdziwy przełom w tej dziedzinie osiągnęła dopiero grupa Yaghiego w 1999 r., syntetyzując MOF-5 ( $[Zn_4O(BDC)_3]n$ ), dla którego wynik pomiaru pola powierzchni właściwej dał zaskakującą jak na tamte czasy wartość - ok. 3000 m<sup>2</sup>/g (co było wartością graniczną dla wszystkich do tej pory znanych materiałów porowatych). Moment ten można uznać za początek szeroko zakrojonych badań nad wysoce porowatymi MOF. Obecnie działalność badawcza w zakresie materiałów typu MOF, zwanych także PCP (*porous coordination polymer*) [9], jest niezwykle dynamiczna i ma interdyscyplinarny charakter. Materiały te stały się godnymi rywalami dla istniejących tradycyjnych materiałów porowatych, takich jak zeolity, krzemionki i węgle aktywne.

Struktury MOF to trójwymiarowe sieci zawierające węzły złożone z podjednostki nieorganicznej, jaką jest kation metalu lub wielopierścieniowy klaster złożony z kationu metalu zwanego SBU (*secondary built unit*), połączone za pomocą ligandów organicznych. Wiązania koordynacyjne pomiędzy metalem a ligandem są silne, dzięki czemu uzyskuje się dobrze zdefiniowane otwarte struktury krystaliczne, które pozostają stabilne podczas usuwania znajdujących się wewnątrz nich cząsteczek, tworząc w ten sposób materiał porowaty [9]. Najczęściej stosowane w węzłach metalicznych są metale przejściowe, takie jak Zn, Cu, Fe, Cr, V. Ponadto, wykorzystywane są również metale ziem alkalicznych (np. Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), metale z głównych grup układu okresowego (np. Sn, Al) lub metale ziem rzadkich (np. Sc, Y, lantanowce) [10, 11]. Innym, bardzo ważnym elementem struktury MOF jest ligand organiczny, tak zwany „łącznik” (*linker*). Ligandy organiczne stosowane w tych materiałach powinny zawierać w swojej strukturze donory elektronów (np. N, O) [11]. Fosfoniany, karboksylany, sulfoniany i pochodne azotowe, takie jak pirydyny i imidazole, są najczęstszymi grupami funkcyjnymi odpowiednimi do tworzenia wiązania koordynacyjnego z węzłami metalicznymi [12].

Różnorodność jonów metali, ligandów organicznych i motywów strukturalnych powoduje, że w zasadzie powstaje nieskończona ilość możliwych kombinacji tworzących się struktur. Ponadto, możliwość modyfikacji otrzymanych produktów dokłada dodatkowy wymiar w zmienności tych kompozycji [13]. Rozmaitość wielkości, geometrii oraz funkcjonalności składników, z których mogą powstać powyższe struktury, doprowadziła w ciągu ostatniej dekady do otrzymania ponad

20 000 różnych MOF [14, 15]. Znanych jest szereg metod (solvo/hydrotermalna, mikrofalowa, ultradźwiękowa, elektrochemiczna, mechanochemiczna) wykorzystywanych do syntezy materiałów metalo-organicznych typu MOF. Techniki te pozwalają na prowadzenie procesów w łagodnych warunkach oraz na zastosowanie niedrogich prekursorów [16].

Oczekuje się, że precyzyjna kontrola nad syntezą MOF doprowadzi do otrzymania jeszcze bardziej wyrafinowanych materiałów [14]. Wśród klas materiałów silnie porowatych struktury metalo-organiczne nie mają sobie równych pod względem stopnia dostosowywania i różnorodności strukturalnej oraz chemicznej [13], a także w zakresie unikalnych właściwości uzyskiwanych w trakcie starannego doboru składników, które obejmują [13, 14, 16]:

- dużą powierzchnię (od 1000 do 10 000 m<sup>2</sup>/g, znacznie przewyższając wartości osiągnięte przez dotychczas znane materiały porowate, takie jak zeolity i materiały węglowe),
- niską gęstość (0,13÷1 g/cm<sup>3</sup>),
- dużą porowatość (ponad 50%),
- dużą objętość porów (98 Å),
- znaczną odporność termiczną (do 300÷500°C) i chemiczną
- oraz możliwość zmiany wielkości porów bez zmiany topologii.

Ponadto są materiałami wielofunkcyjnymi, co wynika z różnorodności substratów używanych do syntezy (mnogość kombinacji, a przez to uzyskiwanie materiałów „szytych na miarę” [17]) oraz możliwości funkcjonalizacji MOF po syntezie [13, 18]. Co ciekawe, w przeciwieństwie do innych ciał stałych, np. zeolitów, węgla i tlenków metali, szereg związków koordynacyjnych (MOF) wykazuje dużą elastyczność struktury. W wyniku interakcji z molekułami adsorbentu materiały te mogą się kurczyć lub rozszerzać (*breath effect*) [19].

Nowe materiały oferują większe pola powierzchni niż obecnie stosowane struktury [19]. Wraz ze zdolnością do kontrolowania i modyfikacji otrzymanych struktur, co prowadzi do uzyskania unikalnych, wielofunkcyjnych i niekonwencjonalnych właściwości fizykochemicznych, charakterystyka MOF otworzyła nowe możliwości ich wykorzystywania nie tylko w wielu gałęziach chemii, ale także w pokrewnych dziedzinach, takich jak inżynieria materiałowa, nanotechnologia, fizyka, energetyka, biologia, medycyna i inżynieria środowiska [20]. Ze względu na swoją znaczną porowatość materiały MOF są szeroko stosowane do adsorpcji i separacji gazów, głównie: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> [18]. Jednakże różnorodność struktur typu MOF i ich właściwości fizykochemiczne sprawiają, że w przyszłości będą one szeroko wykorzystywane do wielu zastosowań praktycznych, w tym [9, 13, 14, 16, 18]:

- do magazynowania, separacji i oczyszczania gazów,
- do magazynowania energii,
- w katalizie heterogenicznej,
- w elektrochemii (od akumulatorów, przez superkondensatory, po ogniwa paliwowe),
- w optoelektronice,

- do materiałów luminescencyjnych,
- jako magnesy porowate,
- do zastosowań medycznych (dostarczanie leków, testy diagnostyczne i obrazowanie),
- w czujnikach chemicznych.

## 2. Materiały kompozytowe

Po przedstawieniu obu grup widać, że podobieństwo aplikacyjne musiało doprowadzić do ich „zderzenia”, skutkując wyborem jednej z dwóch dróg. Pierwsza z nich, konfrontacyjna, polega na wyborze lepszego z nich i wypieraniu go z danej dziedziny, natomiast druga to droga synergiczna, której zadaniem jest wykorzystanie pożądanych cech obu grup materiałów. Jest to najprostsza metoda łagodząca wady poszczególnych składników i integrująca ich korzystne właściwości [21]. W tym przypadku najbardziej oczywistym rozwiązaniem jest stworzenie kompozytu. Pojęcie „kompozytów” nie jest wymysłem ludzkim, gdyż chociażby drewno jest naturalnym materiałem kompozytowym. Człowiek od wielu lat był świadomy, że łączenie materiałów może być korzystne [22], zwłaszcza że wiele dobrze zdefiniowanych struktur, takich jak metale, ceramika czy polimery, nie może zaspokoić wszystkich wymogów technologicznych. Tę lukę mają zapłacić m.in. materiały kompozytowe [23], które są kombinacją dwóch lub więcej materiałów. Powstają przez ściśle zespolenie co najmniej dwóch chemicznie różnych materiałów (faz - zbrojącej i osnowy) w taki sposób, aby mimo wyraźnej granicy rozdziału między nimi, nastąpiło dobre i ciągle połączenie składników oraz możliwie równomierne rozłożenie fazy zbrojącej w osnowie [24]. Po połączeniu mają uzyskać lepsze właściwości niż właściwości poszczególnych składników stosowanych samodzielnie. W przeciwieństwie do stopów metalicznych, każdy ze składników zachowuje właściwe sobie chemiczne, fizyczne i mechaniczne właściwości [25]. W czasach „nano” powstały również nanokompozyty, w których co najmniej jeden składnik ma wymiar w skali nanometrycznej ( $10^{-9}$  m). Otrzymywanie nanokompozytów można przeprowadzić tymi samymi metodami, jakie stosuje się w technologii typowych kompozytów, tj. metodami *in-situ*, rozpuszczalnikową, etc. [23].

Większość MOF posiada szereg wad, m.in. są nieprzewodzące, nieodporne na wodę/parę wodną, wykazują słabą odporność mechaniczną. Ponadto, posiadają wąskie mikropory, które są zaletą w przypadku wychwytywania cząsteczek adsorbentu, jednakże znacznie spowalniają proces przenoszenia masy, a tym samym wydajność adsorpcji [21]. Na szczęście, tworzenie kompozytów MOF z innymi komponentami pozwala wykorzystać ich zalety przy jednoczesnym pominięciu wad [26]. Obecnie pojawiło się szereg kompozytów MOF z wieloma materiałami, np. nanocząstkami metali/tlenków metali, kropkami kwantowymi, związkami krzemowymi, organicznymi polimerami, polioksometalanami (POM), biomolekułami i materiałami węglowymi [21, 26]. W literaturze można znaleźć wiele przykładów kompozytów, w których ten porowaty materiał spełnia zadanie napełniacza

(*discontinuous phase*) lub osnowy/matrycy (*continuous phase*) [27]. Najczęściej wykorzystywanymi z materiałów MOF są MOF-5, HKUST-1 oraz serie MIL i ZIF [26].

Kompozyty MOF można sklasyfikować wg 3 typów [26]:

- 1) MOF jako matryce,
- 2) MOF jako powłoki,
- 3) MOF, które wzrosły/zostały zdeponowane w strukturach 2 i 3D.

Istnieje wiele metod otrzymywania wspomnianych kompozytów z MOF. Najczęściej stosowanymi metodami służącymi otrzymaniu MOF-materiał węglowy są metody *in situ*, w tym tzw. *one pot synthesis*, w której w jednym roztworze znajdują się prekursor MOF i materiał węglowy, oraz syntezy krok po kroku, w tym np. nakładania warstwa po warstwie. Drugą metodą, *ex situ*, jest mieszanie już otrzymanego MOF z materiałem węglowym [21]. Wśród nich wyróżnić należy m.in.: enkapsulację, impregnację, infiltrację, mielenie, współsyntezę [27]. Tworzenie kompozytów z MOF jest tanim sposobem otrzymywania nowych materiałów o znacznie lepszych właściwościach niż te, którymi charakteryzują się samodzielne komponenty [26].

Nowa klasa kompozytów łączy materiały węglowe z funkcjonalnością materiałów nieorganicznych. Do tej pory otrzymano wiele kompozytów MOF-materiały węglowe, w których część węglową stanowiły zazwyczaj węgle aktywne, monolity węglowe oraz CNT [26]. Węgiel, który posiada różne alotropy, mikrotekstury o różnych stopniach grafityzacji i wymiarowości od 0D do 3D oraz różnorakie postaci (proszek, włókna, pianki, tkaniny, monolity), stanowi bardzo atrakcyjny materiał dla wielu zastosowań. Wyjątkowe adsorpcyjne, mechaniczne, elektryczne i termiczne właściwości materiałów węglowych skłoniły do uznania ich jako cennych komponentów w kompozytach z MOF [26]. Najczęściej wykorzystywaną właściwością MOF i materiałów węglowych jest zdolność do adsorpcji. To właśnie w tym zakresie, ale nie tylko, kompozyty z MOF i materiałów węglowych wykazują wyjątkowe wartości [27].

Jednym z przykładów jest kompozyt MOF z tlenkiem grafenu/grafitu. Badania nad kompozytem GO/MOF (MOF = MOF-5, HKUST-1, MIL-100 (Fe)) materiałem zapoczątkowała Bandosz [26]. Synteza przeprowadzana była w roztworze prekursorów MOF i zdyspergowanego w nim GO. Niektóre badania sugerują, że tlenek grafenu w połączeniu z różnymi MOF prowadzi do poprawy właściwości adsorpcyjnych. Okazało się, że kompozyt GO/MOF o lamelarnej strukturze wykazuje silne oddziaływania dyspersyjne, przez co poprawia się retencja małych cząsteczek, takich jak amoniak. Wyniki wskazują, że kompozyt MOF-5 i GO posiada synergistyczny efekt w adsorpcji amoniaku w porównaniu do indywidualnych komponentów. Adsorpcja amoniaku poprawiła się z 6 mg/g (dla czystego MOF) do 82 mg/g w kompozycie. Kompozyt GO/HKUST-1 wykazuje maksymalną adsorpcję  $\text{NH}_3$  spośród dotąd znanych materiałów [27]. Znacząca poprawa wystąpiła także w przypadku adsorpcji  $\text{CO}_2$ . Dla kompozytu GO/MOF, np. ZIF-8 i HKUST-1 z GO, wartość adsorpcji wzrasta z 27,2% m/m (czysty ZIF) i 33% m/m (czysty GO) do 72% m/m (kompozyt) w temperaturze 195 K [28]. Tlenek grafenu

z HKUST-1 posiada pojemność sorpcyjną ok. 4,23 mmol/g w temperaturze pokojowej. Jest to wynik dwukrotnie wyższy niż dla czystego HKUST-1 i dziesięciokrotnie wyższy niż dla czystego tlenku grafitu [28]. Ponadto kompozyt GO/HKUST-1 złożony z ok. 9% GO poprawia o 30% wartości adsorpcji wodoru (z 2,81 do 3,58% m/m w temp. 77 K pod ciśnieniem 42 bar) [28]. Interesujące wyniki osiągnięto również w przypadku adsorpcji w cieczy dla GO/HKUST-1. Okazało się, że usuwa on z wody ok. 183 mg błękitu metylenowego (MB) na gram kompozytu. Duża adsorpcja przy niskich stężeniach błękitu metylenowego występuje dla kompozytu i czystego HKUST-1, ale przy wysokim stężeniu MB efektywność dla HKUST-1 spada o 50% wobec pierwotnej wartości, natomiast kompozyt nadal usuwa do 80% barwnika w ciągu 30 min, tym samym potwierdzając lepsze właściwości adsorpcyjne kompozytu [27].

Kompozyt z MOF i zredukowanego tlenku grafenu (rGO) skutkuje uzyskaniem materiału o znacznie poprawionych właściwościach przewodzących. Przykładem jest kompozyt MOF-5 dopowany jonami Ni z rGO, który obniżył opór materiału w porównaniu do MOF-5 i MOF-5 dopowanego Ni [29]. Dodatkowo otrzymano kompozyt z grafenu funkcjonalizowanego kwasem benzoowym (BFG) z MOF-5 (MOF-5 był osnową). Przy 1% BFG struktura (morfologia) przypominała tę z GO/MOF-4 (kanapkową), natomiast przy 5% zmieniła się całkowicie w nanodrut [26].

Innym materiałem węglowym często łączonym z MOF w kompozyt są nanorurki węglowe. Obecnie duże zainteresowanie budzi struktura CNT@MOF, która pozwala na wzrost stabilności termicznej i chemicznej oraz poprawę właściwości adsorpcyjnych i mechanicznych. Do syntezy stosuje się zdyspergowane CNT w roztworze prekursorów syntezy MOF. Po raz pierwszy taki kompozyt syntetyzowali Yang i inni [30] MWCNT@MOF-5. Obecność wielościennych nanorurek poprawiła odporność na działanie elektronowe oraz ekspozycję na wilgoć. Jednocześnie zwiększyło się pole powierzchni z 2160 do 3550 m<sup>2</sup>/g. Ilość adsorbowanego H<sub>2</sub> wzrosła z 1,2 do 1,52% m/m w temp. 77 K i przy ciśnieniu 1 bar; oraz z 0,3 do 0,61% m/m w temp. 298 K w 95 bar. Autorzy [26, 31] wykazali, że SWCNT@MIL-101 (8% SWCNT w MOF) zwiększa adsorpcję wodoru (z 6,37 do 9,18% m/m w temp. 77 K i przy ciśnieniu 60 bar oraz z 0,23 do 0,64% m/m w temp. 298 K pod ciśnieniem 60 bar). Xiang przedstawił potencjał kompozytu CNT@MOF (MOF = HKUST-1, MOF-177, UMCM-1, ZIF-8, MIL-53 (Al)) w separacji CO<sub>2</sub> z mieszaniny CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [26]. Yue i inni [32] otrzymali ZIF-8/CNTs/S, który z powodzeniem może być wykorzystywany jako katoda w bateriach litowo-siarkowych.

Znaczna część badań związana była z inkorporacją MOF w mezo/makroporowatych materiałach węglowych, otrzymując hierarchiczne porowate układy, które optymalizują właściwości strukturalne i adsorpcyjne [26]. Rallapalli uzyskał kompozyt z węgla aktywnego i MIL-101, w którym adsorpcja H<sub>2</sub> wynosiła do 10,1% m/m (ilość AC w kompozycie to 0,63%) [27]. Junior opisał kompozyt z MOF w porach węgla aktywnego. Kompozyt ten syntezowany był w warunkach hydrotermalnych [26]. Węgiel aktywowany w różnych proporcjach był dodawany

w trakcie syntezy Ln-bursztynianu ( $Ln = Tb$  i  $Eu$ ). Wykorzystano go z powodzeniem do adsorpcji pestycydu *aldicarb* w warunkach wysokiego pH w szczerzym żołądku. Zhang i inni [33, 34] otrzymali kompozyt HKUST-1/MPC (MPC makroporowaty węgiel) z ok. 80% m/m MPC w kompozycie jako sensor do  $H_2O_2$ , NADH, kwasu askorbinowego oraz hemoglobiny. Qian inkorporował HKUST-1 w porowatych monolitach węglowych (HCM) [26]. Kompozyt adsorbował  $22,7 \text{ ml/cm}^3 \text{ CO}_2$  (2x więcej niż sam HCM). Kompozyt MIL-101/MC (MC - *mesoporous carbon*), w którym było ok. 2,3% m/m MC, posłużył do separacji mieszaniny  $CO_2/N_2$  [35].

Ponadto badano również kompozyty z fullerenami, węglowymi kropkami kwantowymi oraz pastą węglową. Wang i inni [36] otrzymali kompozyt MOF-5/CPE (CPE, ang. *carbon paste electrode*) do detekcji jonów ołowiu (limit detekcyjny wyniósł  $0,0049 \mu\text{M}$ ). Z kolei Li i inni [37] opisali kompozyt MIL101/CPE (ok. 90% m/m CPE), który wykazywał właściwości sensoryczne w stosunku do dopaminy i kwasu moczowego. Węglowe kropki kwantowe w kompozytach z MOF otrzymali Biswal i inni [38]. Dla ZIF-8/GQD (ok. 1,2% m/m GQD - ang. *graphene quantum dot*) adsorpcja wynosiła  $1,52 \text{ mmol/g}$  wody w 0,9 bar w temp. 293 K. Li i inni [39] otrzymali kompozyt UMCM-1/C-dot (C-dot - kropka węglowa), którzy zastosowali jako sensor czuły na nitrobenzen 2,4,6 trinitrofenol oraz w adsorpcji wodoru (1 bar w 77 K 1,12% m/m). Kompozyty z fullerenami przedstawił w teoretycznych badaniach Rao [27], udowadniając, że kompozyt IRMOF-10 pokryty litem i impregnowany fullerenami pokrytymi litem prowadzi do poprawy adsorpcji  $H_2$  do 6,3% ( $42 \text{ g/l}$ ) w 100 bar w 243 K. Thornton i inni [40], także w obliczeniach teoretycznych, zaproponowali kompozyt IRMOF-8/Mg-C60 (C60-fulleren), który pod ciśnieniem 35 bar i w temp. 298 K wykazuje adsorpcję  $265 \text{ v/v CH}_4$  (265 jednostek objętości w jednostce objętości materiału).

## Podsumowanie

Przedstawione w niniejszym przeglądzie literaturowym przykłady kompozytów MOF-materiał węglowy to tylko część powstałych i stale powstających kompozytów. Celem niniejszej pracy jest przybliżenie możliwości wykorzystania różnych grup materiałów węglowych i MOF w tworzeniu kompozytów. Wykazano, że, integrując MOF z materiałami węglowymi, można nie tylko znacząco przekonwertować wady MOF, ale co więcej, zyskują one wiele nowych funkcji, takich jak poprawa trwałości i przewodności elektrycznej. Ponadto wykazano, że kompozyty MOF-materiały węglowe mogą być stosowane w wielu dziedzinach nauki, wykorzystujących je między innymi w adsorpcji, separacji, katalizie, elektrochemii oraz jako sensory. Należy oczekiwać w przyszłości poszukiwania nowych metod syntezy i określania ich korelacji ze strukturą, właściwościami i proponowanymi obszarami zastosowań nowo powstałych materiałów. Z przytoczonych przykładów jednoznacznie wynika, że nowe materiały kompozytowe mają ogromny potencjał i warto poszukiwać nowych materiałów, a także sposobów ich otrzymywania, gdyż



właściwości nowo powstałych materiałów pozwalają na rozszerzenie możliwości zastosowania ich w niedostępnych dotychczas obszarach badawczych oraz praktycznych. Można oczekiwać, że w przyszłości w tworzenie kompozytów zaangażowanych będzie jeszcze więcej innych i nowych materiałów węglowych oraz materiałów MOF, skutkując rozszerzeniem właściwości i aplikacyjności tych struktur, dlatego dziedzina ta powinna się stale rozwijać.

## Literatura

- [1] Karthik P.S., Himaja A.L., Singh S.P., Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives, *Carbonlett* 2014, 15, 4, 219-237.
- [2] Hirsch A., The era of carbon allotropes, *Nat. Mater.* 2010, 9, 868-871.
- [3] Mauter M.S., Elimelech M., Environmental applications of carbon-based nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42(16), 5843-5859.
- [4] Ludwik-Pardała M., Perspektywy wykorzystania surowców węglowych w innowacjach technologicznych, *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko* 2011, 4, 73-86.
- [5] Choma J., Jaroniec M., Kloske M., Zawiślak A., Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości adsorpcyjnych, *Ochr. Środ.* 2008, 30, 2, 3-15.
- [6] Gracia-Espino E., Lopez-Urias F., Terrones H., Terrones M., *Novel Nanocarbons for Adsorption*, Elsevier 2012, 3-34.
- [7] Ozkan C.S., Buehler M.J., Pugno N.M., Wang K., *De Novo* carbon nanomaterials: Opportunities and challenges in a flat world, *J. Mater. Res.* 2013, 28, 07, 909-911.
- [8] Lu A-H., Hao G-P., Sun Q., Zhang X-Q., Li W-C., Chemical synthesis of carbon materials with intriguing nanostructure and morphology, *Macromol. Chem. Physic.* 2012, 213, 10-11, 1107-1131.
- [9] Bieniek A., Terzyk A.P., Wiśniewski M., Terminologia i nomenklatura sieci metalo-organicznych. Artykuł dyskusyjny, *Przem. Chem.* 2015, 12, 2203-2207.
- [10] Vagin S., Ott A.K., Rieger B., Paddle-wheel zinc carboxylate clusters as building units for metal-organic frameworks, *Chem. Ing. Tech.* 2007, 79, 6, 767-780.
- [11] Florczak P., Janiszewska E., Kędzierska K., Kowalak S., Materiały MOF, nowa rodzina sit molekularnych o niezwykłych właściwościach i możliwościach zastosowań, *Wiad. Chem.* 2011, 65, 5-6, 434-460.
- [12] Ferey G., Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family, Elsevier 2007, 170, 66-84.
- [13] Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T., Metal-organic framework materials as chemical sensors, *Chem. Rev.* 2012, 112, 2, 1105-1125.
- [14] Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 2013, 341, 974, 1230444-1-1230444-12.
- [15] Huxford R.C., Della Rocca J., Lin W., Metal-organic frameworks as potential drug carriers, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2010, 14, 2, 262-268.
- [16] Morozan A., Jaouen F., Metal organic frameworks for electrochemical applications, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 9269-9290.
- [17] Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastré J., Metal-organic frameworks-prospective industrial applications, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 626-636.
- [18] Dey C., Kundu T., Biswal B.P., Mallick A., Banerjee R., Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function, *Acta Cryst.* 2014, B70, 3-10.

- [19] Czaja A.U., Trukhan N., Müller U., Industrial applications of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1284-1293.
- [20] Ryder M.R., Tan J.-C., Nanoporous metal organic framework materials for smart applications, *Mater. Sci. Technol.* 2014, 30, 13a, 1598-1612.
- [21] Liu X.-W., Sun T.-J., Hu J.-L., Wang S.-D., Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications, *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 3584-3616.
- [22] Harris B., *Engineering Composite Materials*, The Institute of Materials, London 1999.
- [23] Barton J., Niemczyk A., Czaja K., Korach L., Sacher-Majewska B., *Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań*, *Chemik* 2014, 68, 4, 280-287.
- [24] Bienias J., *Struktura i właściwości materiałów kompozytowych*, [dostęp on-line 23.03.2016]. Dostępny w Internecie <<http://kim.pollub.pl/student/Teoria25.pdf>>
- [25] Campbell F.C., *Structural Composite Materials*, ASM International, Ohio 2010.
- [26] Zhu Q.-L., Xu Q., Metal-organic framework composites, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5468-5512.
- [27] Ahmed I., Jhung S.H. Composites of metal-organic frameworks: preparation and applications in adsorption, *Mater. Today* 2014, 17, 3, 136-146.
- [28] Li S., Huo F. Metal-organic frameworks composites: from fundamentals to applications, *Nanoscale* 2015, 7, 7482-7501.
- [29] Banerjee P.C., Lobo D.E., Middag R., Ng W.K., Shaibani M.E., Majumder M., Electrochemical capacitance of Ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: More than the sum of its parts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 6, 3655-3664.
- [30] Yang S.J., Choi J.Y., Chae H.K., Cho J.H., Nahm K.S., Park C.R., Preparation and enhanced hydrostability and hydrogen storage capacity of CNT@MOF-5 hybrid composite, *Chem. Mater.* 2009, 21, 1893-1897.
- [31] Prasanth K.P., Rallapalli P., Raj M.C., Bajaj H.C., Jasra R.V., Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metal-organic framework, *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 7594-7601.
- [32] Yue Y., Guo B., Qiao Z.-A., Fulvio P.F., Chen J., Binder A.J., Tian C., Dai S., Multi-wall carbon nanotube@zeolite imidazolate framework composite from a nanoscale zinc oxide precursor, *Micropor. Mesopor. Mat.* 2014, 198, 139-143.
- [33] Zhang Y., Bo X., Luhana C., Wang H., Lia M., Guo L., Facile synthesis of a Cu-based MOF confined in macroporous carbon hybrid material with enhanced electrocatalytic ability, *Chem. Commun.* 2013, 49, 6885-6887.
- [34] Zhang Y., Nsabimana A., Zhu L., Bo X., Han C., Li M., Guo L., Metal organic frameworks/macroporous carbon composites with enhanced stability properties and good electrocatalytic ability for ascorbic acid and hemoglobin, *Talanta* 2014, 129, 55-62.
- [35] Zhang Z., Wang H., Chen X., Zhu C., Wei W., Sun Y., Chromium-based metal-organic framework/mesoporous carbon composite: synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> adsorption, *Adsorption* 2015, 21, 1, 77-86.
- [36] Wang Y., Wua Y., Xiea J., Hua X., Metal-organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2013, 177, 1161-1166.
- [37] Li Y., Chao Huangfu C., Dub H., Liu W., Li Y., Ye J., Electrochemical behavior of metal-organic framework MIL-101 modified carbon paste electrode: An excellent candidate for electroanalysis, *J. Electroanal. Chem.* 2013, 709, 65-69.
- [38] Biswal B.P., Shinde D. B., Pillai V. K., Banerjee R., Stabilization of graphene quantum dots (GQDs) by encapsulation inside zeolitic imidazolate framework nanocrystals for photoluminescence tuning, *Nanoscale* 2013, 7, 5, 21, 10556-10561.

- [39] Li J.-S., Tang Y.-J., Li S.-L., Zhang S.-R., Dai Z.-H., Sia L., Lan Y.-Q., Carbon nanodots functional MOFs composites by a stepwise synthetic approach: enhanced H<sub>2</sub> storage and fluorescent sensing, *Cryst. Eng. Comm.* 2015, 17, 1080-1085.
- [40] Thornton A.W., Nairn K.M., Hill J.M., Hill A.J., Hill M.R., Metal-organic frameworks impregnated with magnesium-decorated fullerenes for methane and hydrogen storage, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 30, 10662-10669.

## Streszczenie

Praca przedstawia krótki przegląd literaturowy z zakresu kompozytów złożonych z materiałów węglowych oraz materiałów metalo-organiczných (ang. metal-organic frameworks, MOF). Skupia się na zaprezentowaniu licznych przykładów tworzenia kompozytów z powyższych grup materiałów oraz ukazaniu pozytywnych efektów takiego postępowania. Nowa klasa kompozytów łączy cechy materiałów węglowych z funkcjonalnością materiałów nie-organiczných. Kompozyty te dają szansę na wyeliminowanie wad i lepsze wykorzystanie potencjału każdej z grup. Poprzez integrację materiałów MOF z materiałami węglowymi można nie tylko znacząco zminimalizować wady MOF, ale, co więcej, uzyskać wiele nowych funkcji, takich jak poprawa odporności, np. na wilgoć, czy przewodności elektrycznej. Dzięki tym kompozytom poszerzają się horyzonty aplikacyjne w dziedzinach adsorpcji, separacji, katalizy, a także elektrochemii i sensorów. W przyszłości korzystając z różnorodności struktur MOF i materiałów węglowych, nowo powstałe kompozyty, podobnie jak MOF i materiały węglowe, być może pozwolą przesunąć granice poznawcze w wielu dziedzinach.

**Słowa kluczowe:** kompozyty, materiały węglowe, MOF, metalo-organiczne struktury