

OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE SIECI METALOORGANICZNYCH

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Sylwia Szeligowska¹, Jerzy Choma¹, Mietek Jaroniec²

¹ *Wojskowa Akademia Techniczna*
ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: jerzy.choma@wat.edu.pl

² *Department of Chemistry and Biochemistry*
Kent State University, Kent 44-242 OH, USA
e-mail: jaroniec@kent.edu

Abstract

Wprowadzenie

1. Materiały MOF – nazewnictwo, budowa i podstawowa charakterystyka
 2. Otrzymywanie i modyfikacja materiałów MOF
 3. Właściwości adsorpcyjne MOF
 - 3.1. Adsorpcja CO₂
 - 3.2. Adsorpcja H₂
 4. Zastosowanie
- Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane
-



mgr inż. Sylwia Szeligowska urodziła się w 1992 r. W latach 2011–16 studiowała chemię na Wydziale Nowych Technologii i Chemii, Wojskowej Akademii Technicznej, gdzie obroniła pracę magisterską pt. „Usuwanie 4-chlorofenolu z roztworów wodnych za pomocą żywicy polimerowej Amberlite XAD-4”. Obecnie na tymże wydziale jest doktorantką I-go roku studiów doktoranckich, gdzie pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Jerzego Chomy przygotowuje swoją pracę. Jej zainteresowania koncentrują się wokół syntezy nowych sieci metalo-organicznych i ich właściwości adsorpcyjnych.



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 węgli 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 metaloorganicznych (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 Jaroniecem 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. Jaronca 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

MOF materials or metal-organic frameworks are compounds consisting of metal ions or clusters (metal junctions) and organic ligands (bridging groups) connected via coordination bonds. Since a variety of organic ligands and metal junctions is available, metal-organic frameworks of desired composition and structures can be synthesized. These compounds are relatively new, intensively studied, their number is continuously growing from year to year. Metalorganic frameworks may also possess elastic properties due to the presence of coordination bonds in their structure. A distinct feature of MOF materials, which differentiates them from other sorbents, is the possibility of changing their pore structure under influence of external stimuli and the ability of adjusting their pore size to the dimensions of the adsorbed molecules. An interesting phenomenon observed in these materials is the so-called "breathing" effect that is manifested by drastic changes in the pore volume upon external stimuli such as temperature, pressure, type of adsorbate, presence of solvent.

There are numerous methods for the preparation of MOF materials: solvothermal, electrochemical, mechanochemical, sonochemical and microwave-assisted syntheses. An additional activation of these materials is often required to remove the remaining solvents from pores and consequently, increase their adsorption capacity. The latter can be also increased by additional modifications that can be used to tune their physicochemical properties, and especially porosity.

Due to the excellent adsorption properties of MOF, especially very high BET specific surface area (up to 6200 m²/g) and large pore volume, these materials have been intensively studied for capture or storage of various gases such as CO₂, H₂ and CH₄.

Applications of metal-organic frameworks are continuously growing and range from gas storage, chemical sensors and phosphors to medicine, where they are used as drug carriers.

Keywords: metal-organic frameworks (MOF), synthesis of MOF materials, CO₂ adsorption, H₂ adsorption

Słowa kluczowe: sieci metaloorganiczne (MOF), synteza materiałów MOF, adsorpcja CO₂, adsorpcja H₂

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

bPy	- 4,4'-bipirydyna
CCS	- przechwytywanie i przechowywanie (ang. <i>Capture and Storage</i>)
DABCO	- 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
HCPy	- 3-karboksypirydyna
H ₂ BDC	- kwas 1,4-benzenodikarboksylowy
H ₃ BTB	- kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowy
H ₃ BTC	- kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy
H ₃ CycHex	- kwas 1,3,5-trikarbiksycycloheksanowy
H ₄ DOBDC	- kwas 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowy
HKUST	- ang. <i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
INA	- izonikotynian
IRMOF	- ang. <i>isorecticular metal organic-framework</i>
IRMOF-1	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
IRMOF-11	- MOF zbudowany z kationu cynku oraz anionu kwasu 4,5,9,10-tetrahydropireno-2,7-dikarboksylowego
MIL	- ang. <i>Materials of Institute Lavoisier</i>
MIL-101(Cr)	- MOF zbudowany z kationu chromu i anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
MIL-53(Al)	- MOF składający się z kationu glinu oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
MIL-96(Al)	- MOF zbudowany z kationu glinu oraz anionu kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego
MOCN	- sieci koordynacyjne metaloorganiczne (ang. <i>metal-organic coordination networks</i>)
MOF	- sieci metaloorganiczne (ang. <i>metal organic-framework</i>)
MOF-177	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenowego
MOF-200	- MOF złożony z anionu kwasu 1,3,5-tri(4'-karboksy-[1,1'-bifenyl]-4-yl)benzenu oraz kationu cynku
MOF-210	- MOF zbudowany z kationu cynku oraz anionu 1,3,5-trikarboksyfenyloetylobenzenu i anionu kwasu 2,2'-diaminobifenyl-4,4'-dikarboksylowego
MOF-5	- MOF składający się z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego
MOF-505	- materiał MOF składający się z kationu miedzi oraz anionu kwasu bifenylo-3,3',5,5'-tetrakarboksylowego
MOF-74(Mg)	- MOF zbudowany z kationu magnezu oraz anionu kwasu 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowego
MOH	- hybrydy metaloorganiczne (ang. <i>metal-organic hybrids</i>)

MOM	– materiały metaloorganiczne (ang. <i>metal-organic materials</i>)
NOAA	– ang. <i>National Oceanic and Atmospheric Agency</i>
PC	– polimer koordynacyjny (ang. <i>coordination polymer</i>)
PCP	– porowaty polimer koordynacyjny (ang. <i>porous coordination polymer</i>)
PSM	– modyfikacje po skończonej syntezie (ang. <i>post-synthesis modification</i>)
Pz	– pirazyna
rGO	– zredukowany tlenek grafenu
UMCM	– ang. <i>University of Michigan Crystalline Material</i>
UMCM-1	– MOF złożony z kationu cynku oraz anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego i anionu 1,3,5-tri(4-karboksyfenilo)benzenu
ZIF	– ang. <i>zeolitic imidazolate framework</i>
ZIF-8	– MOF składający się z kationu cynku oraz anionu 2-metyloimidazolu
ZIF-95	– MOF złożony z kationu cynku oraz anionu 5-chlorobenzenoimidazolu

WPROWADZENIE

Materiały MOF (ang. *metal-organic frameworks*) czyli sieci metaloorganiczne, są związkami zbudowanymi z jonu metalu (węzła metalicznego) oraz ligandów organicznych (łączników/mostków) połączonych wiązaniem koordynacyjnym [1]. Są to związki stosunkowo nowe, intensywnie badane, przy czym ilość otrzymywanych hybryd organiczno-nieorganicznych (MOF) rośnie z roku na rok [2]. Ze względu na bardzo dobre właściwości adsorpcyjne, rekordowo duże powierzchnie właściwe BET (sięgające nawet 6200 m²/g) i duże objętości porów (nawet do 2 cm³/g) [3], związki te są intensywnie badane; między innymi jako sorbenty do usuwania bądź magazynowania gazów, np. CO₂, H₂ czy CH₄ [4–6]. Cechą odróżniającą materiały MOF od innych adsorbentów jest możliwa zmiana ich struktury porowatej pod wpływem bodźców zewnętrznych oraz możliwość dopasowania wymiarów porów do wymiarów adsorbowanej cząsteczki [1, 7].

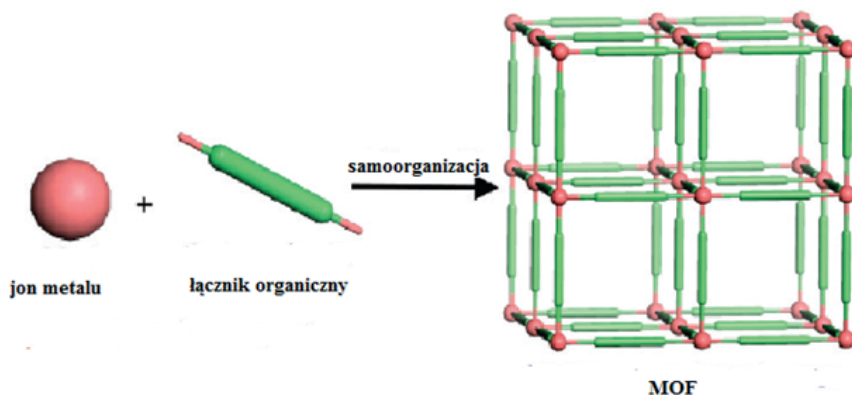
Znanych jest wiele różnych metod otrzymywania materiałów MOF, spośród których można wyróżnić metodę solwotermalną, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym czy ultradźwiękami, syntezę trybochemiczną oraz elektrochemiczną [8].

W celu zwiększenia pojemności adsorpcyjnej, sieci metaloorganiczne, poddawane są często aktywacji, polegającej na usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika, pozostałego po syntezie w porach. Zwiększenie adsorpcji na MOF-ach można też osiągnąć poprzez modyfikację tych materiałów (w trakcie syntezy lub po syntezie), która umożliwi kontrolę ich właściwości fizykochemicznych, ale przede wszystkim optymalizację struktury porowatej [1].

Spektrum zastosowań związków metaloorganicznych ciągle się rozszerza i obejmuje różne dziedziny, począwszy od magazynowania lub usuwania gazów do wykorzystywania tych materiałów do budowy czujników chemicznych oraz luminoforów [9], także do stosowania ich w medycynie jako nośników leków [10].

1. MATERIAŁY MOF – NAZEWNICTWO, BUDOWA I PODSTAWOWA CHARAKTERYZACJA

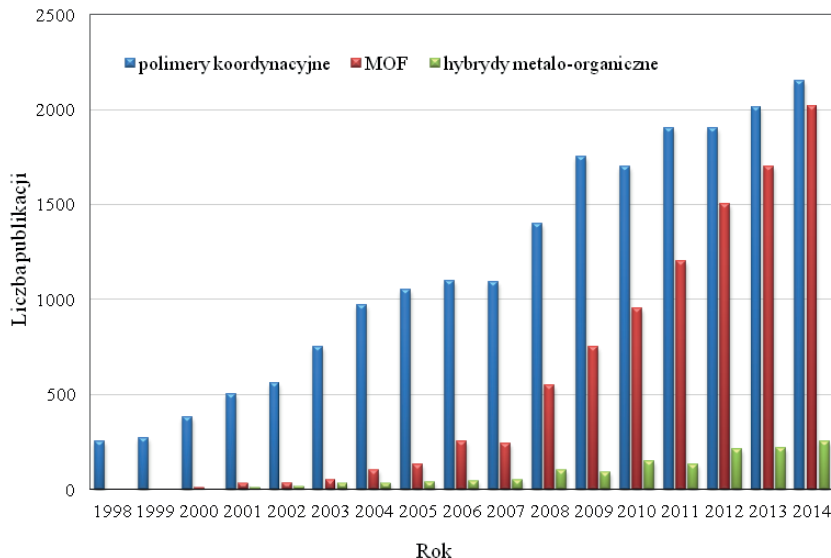
Materiały określane akronimem MOF (ang. *metal-organic frameworks*) czyli sieci metaloorganiczne, są związkami zbudowanymi z jonu metalu (tzw. węzła metalicznego) oraz ligandów organicznych (tzw. łączników/mostków) połączonych wiązaniem koordynacyjnym, nadając im krystaliczną strukturę trójwymiarową o uporządkowanym układzie porów [1, 11]. Na Rysunku 1 przedstawiono przykładową budowę sieci metaloorganicznej (MOF).



Rysunek 1. Budowa przykładowego materiału MOF. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [12]. Prawa autorskie[®] 2011 należą do American Chemical Society

Figure 1. Exemplary construction of a MOF material. Adapted with permission from ref. [12]. Copyright[®] 2011, American Chemical Society

Sieci metaloorganiczne cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy, o czym świadczy bardzo duża liczba publikacji, np. w 2014 roku wynosiła ona ponad 2000 [2]. Wzrastającą liczbę publikacji poświęconych tym materiałom, choć różnie nazywanym: sieciami metaloorganicznymi, polimerami koordynacyjnymi lub hybrydami metaloorganicznymi w latach 1998-2014 pokazano na Rysunku 2.



Rysunek 2. Liczba publikacji związanych z materiałami MOF. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [13]. Prawa autorskie[®] 2015 należą do Sigma-NOT

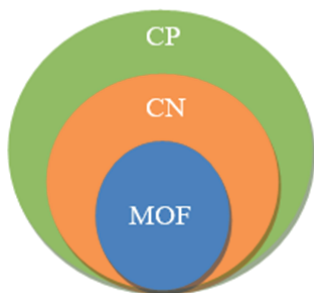
Figure 2. The number of publications related to MOF materials. Adapted with permission from ref. [13]. Copyright[®] 2015, Sigma NOT

W miarę pojawiania się nowych struktur nieorganiczno-organiczych przypisywano im różne nazwy. Niewątpliwie najczęściej używaną nazwą jest MOF. Pochodzi ona od angielskiego określenia metal-organic framework [13]. Niektórzy badacze uważają, że dla tego typu materiałów lepsza jest nazwa „polimer koordynacyjny” oznaczany jako PC, bądź bardziej precyzyjnie „porowaty polimer koordynacyjny” – PCP. Inne stosowane określenia to np. materiały metaloorganiczne MOM (ang. *metal-organic materials*), sieci koordynacyjne metaloorganiczne MOCN (ang. *metal-organic coordination networks*) czy hybrydy metaloorganiczne MOH (ang. *metal-organic hybrids*) [13]. Różne nazewnictwo tych materiałów powoduje ogólne zamieszanie i sprawia pewne trudności w znalezieniu informacji na ich temat, szczególnie początkującym badaczom. Dzięki IUPAC wprowadzono pewien porządek w nazewnictwie tej grupy materiałów. Momentem przełomowym była publikacja Battena i in., w której usystematyzowano terminologię tych materiałów [14].

Terminologia struktur nieorganiczno-organiczych wg IUPAC:

- Polimer koordynacyjny (CP – ang. *coordination polymer*) – związek koordynacyjny tworzący jedno-, dwu- lub trójwymiarową strukturę (związek nie musi być krystaliczny);
- Sieć koordynacyjna (CN – ang. *coordination network*) – związek koordynacyjny wzrastający w jednym wymiarze, w którym krzyżują się pojedyncze wiązania/łańcuchy tworząc w ten sposób pętle (lub związek koordynacyjny wzrastający poprzez wiązania koordynacyjne w dwóch lub trzech wymiarach);
- Sieci metaloorganiczne (MOF – ang. *metal-organic frameworks*) – materiały należące do polimerów koordynacyjnych (oraz sieci koordynacyjnych) mające w strukturze puste przestrzenie [15].

Analizując powyższe definicje, zaproponowane przez IUPAC, można ułożyć następującą hierarchię wymienionych materiałów (Rys. 3).



Rysunek 3. Hierarchia struktur nieorganiczno-organiczych wg IUPAC. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [13]. Prawa autorskie[®] 2015 należą do Sigma-NOT

Figure 3. Hierarchy of inorganic-organic structures according IUPAC. Adapted with permission from ref. [13]. Copyright[®] 2015, Sigma NOT

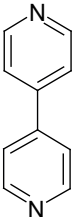
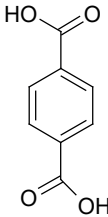
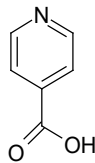

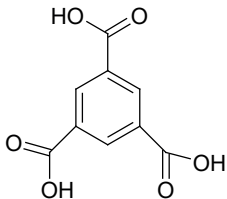
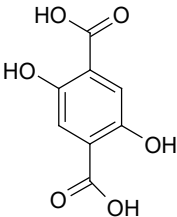
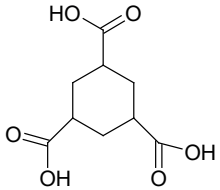
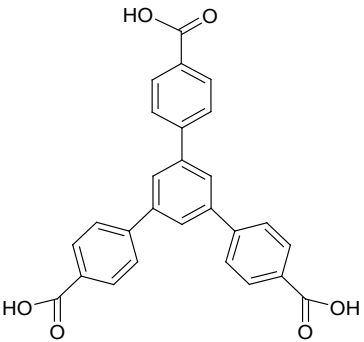
Materiały MOF są materiałami stosunkowo nowymi i dlatego nazewnictwo poszczególnych materiałów zaliczanych do tej grupy nie zostało jeszcze powszechnie ujednoczone. Obecnie w literaturze można znaleźć pięć sposobów nazewnictwa związków z grupy polimerów koordynacyjnych. Pierwszym z nich jest zastosowanie akronimu MOF wraz z numerem oznaczającym kolejność otrzymania materiału nieorganiczno-organicznego: MOF-n, np. MOF-2 (historycznie pierwszy) czy MOF-5. Drugi sposób oparty jest o strukturę produktu, np. ZIF (ang. *zeolitic imidazolate framework*) – dla materiałów zawierających układ imidazolowy, które swoją strukturą przypominają zeolity. Trzeci, zakłada nazewnictwo materiału w oparciu o ośrodek naukowy, w którym po raz pierwszy został zsyntetyzowany (np. HKUST-1 od Hong Kong University of Science and Technology, MIL – od Materials of Institute Lavoisier). Kolejny sposób polega na określaniu nazwy materiałów na podstawie wzorów ich struktur np. ZnBDC (jako MOF-5) czy Cu-BTC (jako HKUST-1). Ostatni sposób terminologii jaki obowiązuje w świecie MOF-ów to nazwy handlowe, np. Basolite Z377 (nazwa materiałów wyprodukowanych przez firmę BASF) [12, 13]. Spotykane oznaczenia dla dwóch przykładowych materiałów MOF przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykłady oznaczeń dwóch wybranych MOF-ów
Table 1. Examples of names used for two selected MOFs

MOF-177	Zn ₄ O(BTB) ₂	Zn-BTB	Zinc oxide benzene-1,3,5-tribenzoate (benzeno-1,3,5-tribenzoosan tlenku cynku)	Basolite Z377
MIL-100(Fe)	Fe ₃ (BTC) ₂	Fe-BTC	Iron 1,3,5-benzenetricarboxylate (benzeno-1,3,5-trikarboksylan żelaza)	Basolite F300

Jak wspomiano materiały MOF zbudowane są z jonu metalu oraz ligandów organicznych połączonych wiązaniem koordynacyjnym. Najczęściej kationami metalami wchodzącymi w skład sieci metaloorganicznych są: Zn²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Al³⁺ i Mg²⁺. Łączniki organiczne muszą być przede wszystkim donorami pary elektronowej, a co za tym idzie muszą zawierać w swojej budowie, grupy funkcyjne, w skład których wchodzi azot (grupy amidowe, imidiazolowe, itp.) czy tlen (grupy sulfonowe, oligokarboksylowe, itp.). Dodatkowym warunkiem stawianym łącznikom organicznym jest obecność w ich budowie co najmniej dwóch grup funkcyjnych, za pomocą których mogą łączyć się one wiązaniem koordynacyjnym z kationem metalu. Wyróżnia się trzy rodzaje ligandów organicznych: neutralne oraz posiadające ładunek elektryczny dodatni lub ujemny [1, 13]. Przykłady łączników organicznych występujących w budowie sieci metaloorganicznych przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Ligandy organiczne – przykłady [1]
 Table 2. Organic ligands – examples [1]

 <p>4,4'-bipirydyna (bPy)</p>	 <p>kwas 1,4-benzenodikarboksylowy (H₂BDC)</p>	 <p>3-karboksypirydyna (HCPy)</p>
 <p>pirazyzna (Pz)</p>	 <p>kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (H₃BTC)</p>	 <p>kwas 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowy (H₄DOBDC)</p>
 <p>kwas 1,3,5-trikarboksycyloheksanowy (H₃CycHex)</p>	 <p>kwas 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzen (H₃BTB)</p>	

Dzięki różnorodności stosowanych fragmentów organicznych i kationów metali można otrzymywać liczne szkielety metaloorganiczne o przeróżnych właściwościach oraz różnorodnej geometrii.

Porowate MOF-y to związki o sieci trójwymiarowej i strukturze porowatej. Zazwyczaj są materiałami mikroporowatymi. Materiały te charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz dużą objętością porów (nawet do 2 cm³/g). Jak dotąd największą wśród tej grupy materiałów powierzchnię właściwą (wyznaczoną metodą BET) miał MOF-210 otrzymany przez Yaghi'ego i in., która wynosiła 6200 m²/g [16].

Szkielety sieci metaloorganicznych mogą wykazywać również właściwości elastyczne dzięki obecności w strukturze wiązań koordynacyjnych. W odróżnieniu od innych materiałów mają możliwość kurczenia się (zmiany parametrów komórki) pod wpływem bodźców takich jak np. ogrzewanie. Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym dla MOF-ów jest tzw. „efekt oddychania”, czyli występowanie różnorodnych struktur krystalograficznych otrzymywanych w różnych warunkach (temperatura, ciśnienie, obecność rozpuszczalnika) [1, 7].

Materiały MOF można podzielić na 3 podstawowe grupy:

- 1) grupa materiałów, która w swoich porach zawiera cząsteczki tzw. gości, a po ich usunięciu system porów ulega załamaniu,
- 2) materiały, które po usunięciu cząsteczek gości zachowują trwałą szkielet,
- 3) materiały charakteryzujące się elastycznym, giętkim szkieletem łatwo modyfikowalnym czynnikami zewnętrznymi bądź obecnością gości [1, 7].

2. OTRZYMYWANIE I MODYFIKACJA MATERIAŁÓW MOF

Znanych jest wiele sposobów otrzymywania materiałów MOF, wśród których można wyróżnić metodę solwotermalną, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym czy ultradźwiękami, syntezę trybochemiczną oraz elektrochemiczną [17].

Najczęściej stosowana jest metoda solwotermalna, która polega na reakcji jonu metalu (zazwyczaj w postaci soli) z łącznikiem organicznym, w obecności rozpuszczalnika. Następnie mieszanina poddawana jest procesowi krystalizacji, który odbywa się w autoklawie w podwyższonej temperaturze (w pobliżu punktu krytycznego rozpuszczalnika). W metodzie tej wykorzystywane jest konwencjonalne ogrzewanie elektryczne przez kilka lub kilkanaście godzin [17]. W literaturze można spotkać również mało skomplikowane syntezy bez konieczności prowadzenia reakcji w zamkniętym stalowym reaktorze. Proces odbywa się bez konieczności podwyższenia temperatury, a mieszanina jonu metalu z ligandem organicznym poddawana jest starzeniu w temperaturze pokojowej z zastosowaniem ciągłego mieszania [4].

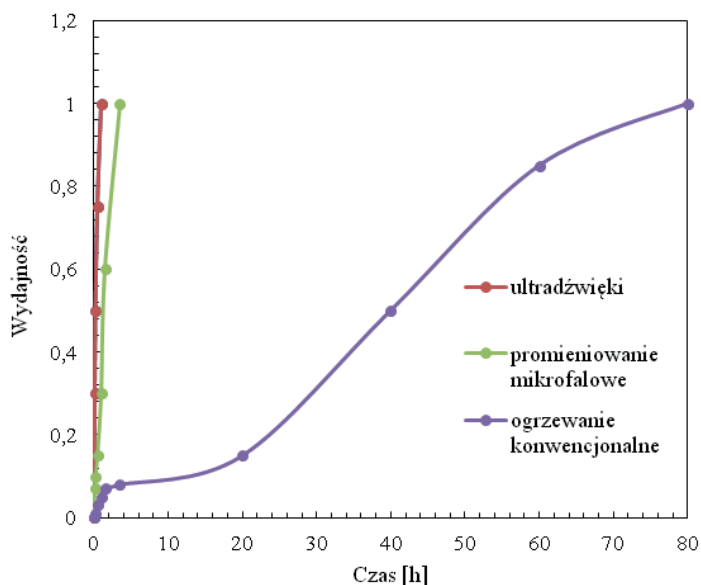
Metody solwotermalne stosowane są przede wszystkim do otrzymywania materiałów MOF o dobrej stabilności termicznej. Synteza z ogrzewaniem konwencjonalnym trwa od kilku do kilkunastu godzin. W celu skrócenia tego procesu stosowane są metody z użyciem promieniowania mikrofalowego. Pozwala to skrócić czas syntezy nawet do kilku minut, nie tracąc na czystości bądź wydajności produktu. Metoda ta przyciągnęła uwagę licznych badaczy. Okazuje się być efektywnym sposobem na otrzymywanie różnych sieci metaloorganicznych w krótkim czasie w temperaturze pokojowej [18]. Promieniowanie mikrofalowe (MW) obejmuje część promieniowania elektromagnetycznego pomiędzy falami radiowymi oraz podczerwienią (zakres częstotliwości fal leży pomiędzy 300 MHz a 300 GHz).

Kolejnym sposobem, wykorzystywanym coraz częściej do otrzymywania materiałów MOF w znacznie krótszym czasie jest stosowanie ultradźwięków (czyli

fal o częstotliwości w zakresie od 20 kHz do 1 MHz). Zastosowanie tego promieniowania sprzyja tworzeniu pęcherzyków gazu, ich wzroście, a następnie rozpadzie, co znane jest jako zjawisko kawitacji. Pęcherzyki uzyskane dzięki kawitacji tworzą tzw. gorące punkty o temperaturze sięgającej do 5000°C i ciśnieniu równym około 1000 atmosfer [18].

W literaturze znaleźć można opis porównania tych metod [18]. Okazuje się, że stosując syntezę z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego udało się przyspieszyć reakcję 20-krotnie, uzyskując przy tym porównywalne wydajności produktu (w tym przypadku MIL101(Cr) składającego się z kationu chromu i anionu kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego).

Porównanie metod otrzymywania (zarodkowania i wzrostu kryształu) w zależności od sposobu ogrzewania pokazano na rysunku 4. Stosowanie ogrzewania konwencjonalnego prowadzi do wydłużenia czasu syntezy. Dwa pozostałe sposoby dają porównywalne wyniki, skracając przy tym czas otrzymywania produktu. Z pewnością zjawisko kawitacji oraz występowanie tzw. „gorących punktów” stają się siłą napędową reakcji, powodując jej przyspieszenie czyli skrócenie czasu syntezy.



Rysunek 4. Porównanie czasu otrzymywania materiałów MOF dla różnych metod. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [19]. Prawa autorskie[®] 2009 należą do John Wiley and Sons

Figure 4. Comparison of the preparation time of MOF materials for different methods. Adapted with permission from ref. [19]. Copyright[®] 2009, John Wiley and Sons

Synteza elektrochemiczna została po raz pierwszy opisana w 2005 roku przez zespół naukowców z firmy BASF [17]. Stosując tę metodę otrzymano dwa związki: Cu₃BTC (BTC to anion kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego) oraz ZIF-8 zbudowany z kationu cynku oraz 2-metyloimidazolu jako łącznika organicznego. Celem

tej metody była rezygnacja z anionów (np. azotanów czy chlorków) pochodzących z soli zawierających kationy metalu, które z kolei stanowią centrum sieci metaloorganicznych. W metodzie elektrochemicznej nie używa się soli metalu dlatego, że wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej kationy przez anodowe rozpuszczanie metalu. W metodzie tej stosuje się ogniwo, które złożone jest z katody miedzianej lub cynkowej (w zależności od jonu metalu, który chcemy wprowadzić do sieci metaloorganicznej) oraz anody, czyli roztworu ligandu organicznego w metanolu. Otrzymywanie materiałów tą metodą polega na przepuszczaniu prądu przez ogniwo, w konsekwencji czego powstaje osad MOF, który jest następnie sączony, przemywany i suszony [1].

Hybrydy nieorganiczno-organiczne udaje się również otrzymywać metodą trybochemiczną, która nie wymaga stosowania toksycznych rozpuszczalników, co stanowi ważny aspekt z punktu widzenia „zielonej chemii”. Energia potrzebna do przeprowadzenia syntezy pochodzi tu z mielenia substratów. Metoda ta nie jest stosowana na szeroką skalę, dotąd opisano otrzymywanie tylko kilku materiałów MOF np. $\text{Cu}(\text{INA})_2$ (gdzie: INA to izonikotynian) [20], czy też Cu_3BTC_2 [21]. Ten rodzaj syntezy polega na mechanicznym zerwaniu wiązań wewnątrzcząsteczkowych, po którym następuje utworzenie nowych wiązań. W bezrozpuszczalnikowej reakcji octanu miedzi z kwasem izonikotynowym w stalowym reaktorze udało się otrzymać produkt o strukturze krystalicznej. Materiał zawierał w porach niewielką ilość cząsteczek wody i kwasu octowego, które udało się łatwo usunąć w procesie aktywacji [17, 20].

W celu zwiększenia efektywności i skuteczności adsorpcji należy uzyskać odpowiednią sieć pustych porów. Realizuje się to poprzez usunięcie z porów cząsteczek rozpuszczalnika pozostałych po syntezie. Klasyczny sposób aktywacji polega na ogrzewaniu materiału pod zmniejszonym ciśnieniem, jednak niekiedy powoduje to częściową utratę porowatości [1]. Zaproponowano zastępczą metodę aktywacji za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym [22].

Materiały MOF należą do materiałów łatwo modyfikowalnych przez co można wpłynąć na ich właściwości fizykochemiczne czy strukturę. Funkcjonalizację struktury sieci metaloorganicznych można prowadzić na trzy sposoby:

- wprowadzenie łącznika organicznego zawierającego dodatkowe grupy, które nie uczestniczą w reakcji otrzymywania produktu [23],
- wykorzystanie metaloligandów [24],
- synteza z użyciem mieszanych kationów metali (w syntezie uczestniczą dwa rodzaje kationów metali) [1].

Przytoczone sposoby wymagają dostarczenia odpowiednich łączników organicznych w trakcie syntezy. Pewną wadą tego podejścia jest możliwość degradacji ligandu w warunkach prowadzenia syntezy czy reakcji wprowadzanego ligandu z innymi substratami, co prowadzi do niewłaściwych produktów. Dobrym wyjściem jest więc prowadzenie modyfikacji po skończonej syntezie (metoda PSM, ang. *post-*

-*synthesis modification*) [25]. Tego typu modyfikacje można przeprowadzić na kilka sposobów:

- a) modyfikacje niekowalencyjne oparte na niekowalencyjnych oddziaływaniach typu wymiana bądź usunięcie cząsteczek gościa lub wymiana jonowa [26];
- b) modyfikacje kowalencyjne, które polegają na zrywaniu i transformacji wiązań kowalencyjnych, np. kondensacja imin [27], alkiłowanie [28] oraz wprowadzanie grup aminowych, karboksylowych i chiralnych [29];
- c) domieszkowanie metalami [30];
- d) protonacja materiałów MOF – poprzez dodanie do gotowego produktu kwasu (np. HF, HCl, HBr) co polepsza jego stabilność termiczną [31].

3. WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE MOF-ÓW

3.1. ADSORPCJA CO₂

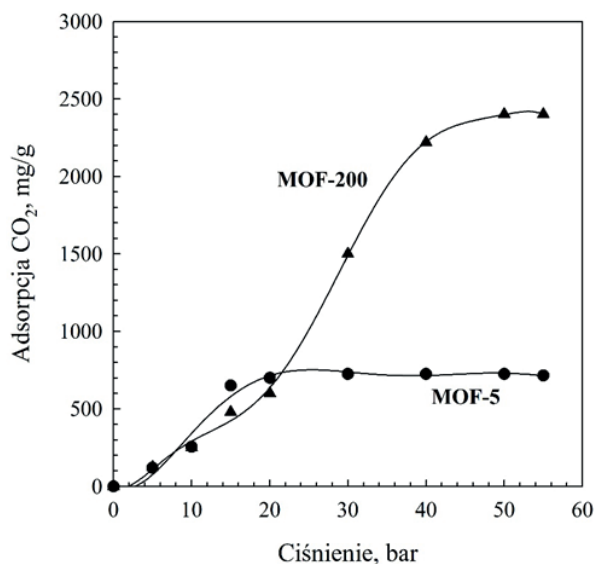
Wraz z rozwojem przemysłu, zmiany spowodowane emisją gazów cieplarnianych stały się poważnym problemem. Z danych NOAA (ang. *National Oceanic and Atmospheric Agency, USA*) widać, że stężenie ditlenku węgla w atmosferze stale rośnie i w 2016 r. osiągnęło już wartość 404,48 ppm, przy czym w 1958 r. wynosiło tylko 300 ppm [32].

Z dostępnych informacji wynika, że efekt cieplarniany spowodowany emisją do atmosfery gazów takich jak CO₂, CH₄ czy freony może spowodować znaczne ocieplenie klimatu, które już jest częściowo obserwowane na świecie [33]. W celu poprawy sytuacji, duży nacisk kładzie się na zmniejszenie emisji CO₂, który to gaz w głównej mierze jest odpowiedzialny za efekt cieplarniany. Jednym ze sposobów zredukowania CO₂ w atmosferze jest wdrożenie metody CCS (ang. *CO₂ Capture and Storage*) szczególnie w elektrowniach węglowych, które przyczyniają się do 60 % całkowitej emisji ditlenku węgla do atmosfery [34, 35].

Ważną rolę w zmniejszeniu ilości emitowanego CO₂ mogą odgrywać adsorbenty, za pomocą których w sposób efektywny można pochłaniać ten gaz. Wśród wielu różnych materiałów porowatych stosowanych w tym celu znalazły się również sieci metaloorganiczne, które ze względu na swoje dobre właściwości adsorpcyjne oraz możliwość kontrolowanej zmiany wymiarów porów są ciekawymi materiałami do tego typu zastosowań [33, 36, 37]. Dla przykładu, Bao i in. [36] wykazali, że MOF-74 (złożony z kationu magnezu oraz anionu kwasu 2,5-dihydroksy-1,4-benzenodikarboksylowego), który charakteryzuje się powierzchnią właściwą BET równą 1332 m²/g, miał dobrą pojemność adsorpcyjną względem CO₂. Adsorpcja tego gazu wyniosła 38,6% wag. (8,61 mmol/g) w temperaturze 25°C przy ciśnieniu 1 bar [36].

Tylko wybrane materiały MOF o określonych właściwościach fizykochemicznych wykazują dobre zdolności adsorpcyjne. Przypuszcza się, że największą ilość

gazu będzie można adsorbować na materiałach MOF, mających strukturę „oddychającą”. Materiały te mają grupy –OH pomiędzy kationami metalu, co powoduje silniejsze oddziaływanie z CO₂ [38]. Lin i in. [39] badali adsorpcję ditlenku węgla na MIL-101. Okazało się, że jego zdolność adsorpcyjna w temperaturze 25°C przy ciśnieniu 1 bar wynosi zaledwie 1,6 mmol/g. Nieco lepiej przedstawiają się wyniki uzyskane przez Yan i in. [40], dotyczące pochłaniania CO₂ za pomocą Cu-BTC. W temperaturze 0°C, przy ciśnieniu 1 bar udało się zatrzymać 6,49 mmol/g CO₂. Najlepsze wyniki uzyskali Caskey i in. [41], bowiem w temperaturze 0°C i przy ciśnieniu 1 bar adsorpcja CO₂ na MOF-74 wynosiła aż 10,3 mmol/g. Furukawa i in. [42] badali adsorpcję CO₂ na MOF-5 oraz MOF-200 (złożonym z 1,3,5-tri(4'-karboksy-[1,1'-bifenylo]-4-yl)benzenu oraz kationu cynku) pod ciśnieniem ok. 50 bar, w temperaturze 25°C (Rys. 5). MOF-200 charakteryzujący się bardzo dużą powierzchnią właściwą, wykazywał większą pojemność adsorpcyjną niż MOF-5. Na MOF-200 zaadsorbowało się około 2500 mg/g (56,8 mmol/g) CO₂, natomiast na MOF-5 zaledwie ok. 600 mg/g (13,6 mmol/g) tego gazu.



Rysunek 5. Izotermy adsorpcji CO₂ zmierzone na MOF-5 i MOF-200 w temperaturze 25°C. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [42]. Prawa autorskie © 2010 należą do American Association for the Advancement of Science

Figure 5. CO₂ adsorption isotherms measured on MOF-5 and MOF-200 at 25°C. Adapted with permission from ref. [42]. Copyright © 2010, American Association for the Advancement of Science

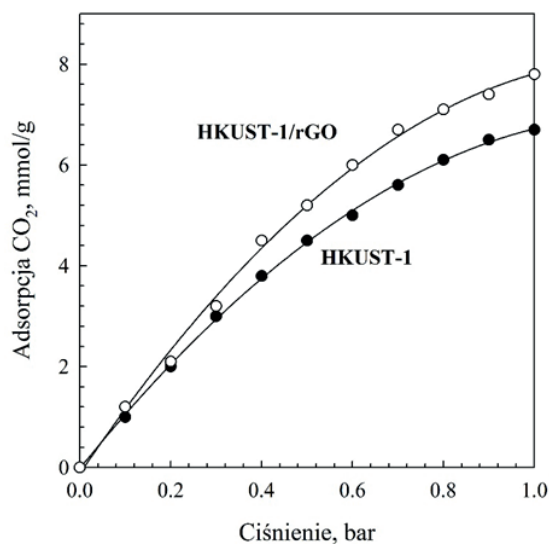
Adsorpcja CO₂ na sieciach metaloorganicznych była opisywana przez wielu badaczy. W Tabeli 3 przedstawiono przykładowe dane dotyczące adsorpcji ditlenku węgla na wybranych materiałach MOF.

Tabela 3. Adsorpcja CO₂ na wybranych materiałach MOF
Table 3. Adsorption of CO₂ on selected MOF materials

Materiał	Powierzchnia właściwa, S _{BET} [m ² /g]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Adsorpcja CO ₂ [mmol/g]	Źródło
MOF-5	2833	25	35	21,7	[43]
MIL-101(Cr)	4230	31	50	40	[44]
MOF-177	4690	40	40	13	[45]
HKUST-1	1326	30	10	8	[46]
MOF-74(Ni)	1418	25	31	11	[47]
ZIF-8	1025	25	25	4,5	[48]
MIL-53(Al)	1300	20	25	6,8	[49]
MIL-53(Fe)		20	20	3	[50]
UMCM-1	4100	25	25	23,5	[51]
MOF-74(Mg)	1542	25	20	13,6	[52]
MIL-96(Al)		31	30	3,5	[53]

W literaturze można znaleźć informacje dotyczące sposobów poprawy adsorpcji CO₂ na materiałach MOF [40]. W pracy Yan i in. [40] przedstawiono wpływ modyfikacji struktury MOF HKUST-1, w wyniku impregnacji gotowego produktu różnymi rozpuszczalnikami (z udziałem i bez obecności soli nieorganicznej), na wzrost adsorpcji CO₂. Adsorpcja CO₂ na wyjściowym materiale HKUST-1 w temperaturze 0°C przy ciśnieniu 1 bar wyniosła 7,23 mmol/g. Po zanurzeniu materiału w mieszaninie NH₄Cl/etanol wzrosła do 11,64 mmol/g. Autorzy pracy sugerują, że było to spowodowane tym, iż w przypadku impregnacji roztworem NH₄Cl/etanol, następuje efektywniejsze usunięcie z porów adsorbentu nieprzereagowanego kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego użytego do otrzymania HKUST-1. Warto podkreślić, że adsorpcję CO₂ wynoszącą 11,64 mmol/g uzyskano dla temperatury impregnacji równej 65°C. Taki impregnowany materiał adsorbował o 61% więcej CO₂ w stosunku do wyjściowego HKUST-1 [40].

W celu poprawy właściwości adsorpcyjnych można również otrzymać materiał hybrydowy, czyli połączenie sieci metaloorganicznej z coraz częściej używanym tlenkiem grafenu [54–57]. Otrzymany materiał hybrydowy wykazuje podobną strukturę krystaliczną i porowatość co wyjściowy MOF, lecz większe zdolności adsorpcyjne (Rys. 6). Dodatek tlenku grafenu do HKUST-1 zwiększa maksymalną adsorpcję CO₂ z 6 mmol/g na około 8 mmol/g w stosunku do wyjściowego materiału MOF [54].



Rysunek 6. Izotermy adsorpcji CO₂ w temperaturze 0°C na materiale HKUST-1 oraz materiale hybrydowym HKUST-1/rGO. Na podstawie zezwolenia, wykonano rysunek z pracy [54]. Prawa autorskie[®] 2014, należą do American Chemical Society

Figure 6. CO₂ adsorption isotherms measured on HKUST-1 and hybrid material HKUST-1/rGO at 0°C. Adapted with permission from ref. [54]. Copyright[®] 2014, American Chemical Society

Materiały MOF były dodatkowo wykorzystywane w projekcie COMMOF (ang. *Composite membranes with metal organic frameworks for high efficiency gas separations* [58]). Projekt zakładał otrzymanie membran separacyjnych składających się z materiałów zdolnych do selektywnego, efektywnego oczyszczania gazu ziemnego. Membrany są budowane z polimerów, w których umieszcza się sieci metaloorganiczne. Celem projektu było znalezienie adsorbentu wbudowywanego w membrany zapewniające skuteczne usuwanie CO₂ z gazu ziemnego. W następstwie może się to przyczynić do pozyskiwania większych ilości energii oraz zredukowania emisji gazów i zmniejszenia zmian klimatycznych [58]. Podczas realizacji projektu wykazano, że już same materiały MOF mają lepsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu do tradycyjnie stosowanych membran.

3.2. ADSORPCJA H₂

Można przypuszczać, że za jakiś czas wodór stanie się alternatywą dla stosowanych obecnie i powszechnie paliw nieodnawialnych.

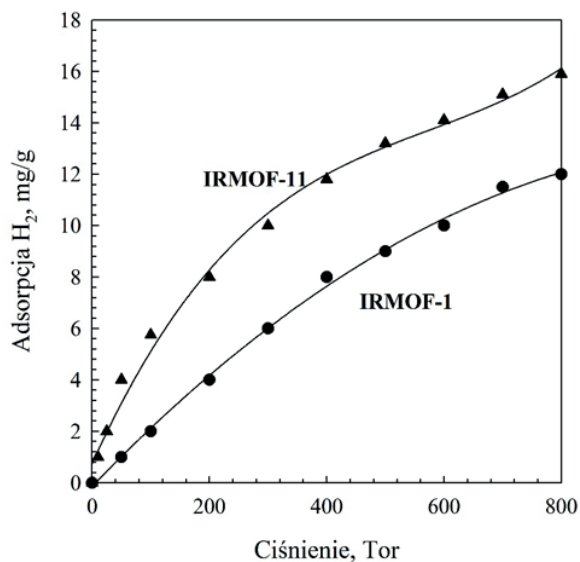
Wodór jest najprostszym w budowie oraz najlżejszym pierwiastkiem. Poza tym zasoby wodoru są praktycznie niewyczerpalne – jest jednym z najczęściej spotykanych pierwiastków na Ziemi, gdzie w głównej mierze występuje w wodzie (w hydrosferze). W niewielkich ilościach występuje w atmosferze oraz gazach wulkanicznych. Dodatkowo, produktem spalania tego gazu jest jedynie czysta woda, a jego ciepło

spalania jest trzy razy większe niż benzyny. Za stosowaniem paliwa wodorowego przemawia brak emisji gazów cieplarnianych oraz konieczność zmniejszenia zużycia ropy naftowej [59].

Wodór może być przechowywany jako gaz lub ciecz. Przechowywanie gazowego wodoru wymaga stosowania zbiorników wysokociśnieniowych (350–700 bar), natomiast do magazynowania ciekłego wodoru potrzebna jest bardzo niska temperatura (temperatura wrzenia wodoru $-252,8^{\circ}\text{C}$). Wodór może być również przechowywany w postaci zaadsorbowanej z wykorzystaniem adsorbentów. W celu efektywnego wykorzystywania wodoru ważnym problemem do rozwiązania jest bezpieczne oraz wydajne jego magazynowanie np. w pojeździe, w którym ma być on stosowany. U.S. Department of Energy (DOE) ustanowił wymagania dotyczące magazynowania H_2 : pojazd musi przejechać przynajmniej 300 mil (480 km) z możliwością szybkiego i łatwego tankowania, a adsorbent zastosowany w zbiorniku magazynującym powinien adsorbować co najmniej 5,5% wag. wodoru [60].

Wśród materiałów badanych pod kątem magazynowania wodoru są także sieci metaloorganiczne. Adsorpcja wodoru na materiałach MOF może być wykorzystywana do magazynowania tego gazu z uwagi na odwracalność procesu. Jednak, aby w sieci metaloorganicznej zaadsorbowała się znaczna ilość gazowego H_2 wymagana jest niska temperatura procesu (-196°C). Jak do tej pory największą pojemność adsorpcyjną względem H_2 zaobserwowano dla MOF-177, który zbudowany jest z kationu cynku oraz 1,3,5-tri(4-karboksyfenylo)benzenu. Na powierzchni tego materiału zaadsorbowano 7,5% wag. wodoru w temperaturze -196°C przy ciśnieniu 70 bar [61]. Podwyższenie temperatury procesu do 25°C powoduje na ogół znaczne zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej badanego MOF-u [62, 63].

Rowell i in. [64] badali adsorpcję H_2 na materiałach MOF: IRMOF-11 i IRMOF-1 w temperaturze -196°C i pod ciśnieniem 800 Tor (Rys. 7). Lepszą pojemność adsorpcyjną względem wodoru, a tym samym większym powinowactwem do tego gazu, charakteryzował się IRMOF-11, który składał się z kwasu 4,5,9,10-tetrahydropiren-2,7-dikarboksyłowego oraz kationu cynku. Udało się zaadsorbować na nim około 16 mg/g H_2 . Dla porównania na IRMOF-1, który składał się z kwasu 1,4-benzenodikarboksyłowego oraz cynku, zaadsorbowano mniej wodoru, około 12 mg/g.



Rysunek 7. Izotermy adsorpcji H₂ w temperaturze -196°C na IRMOF-1 i IRMOF-11. Na podstawie zezwolenia, wykorzystano rysunek z pracy [64]. Prawa autorskie[®] 2004 należą do American Chemical Society

Figure 7. H₂ adsorption isotherms measured on IRMOF-1 and IRMOF-11 at -196°C. Adapted with permission from ref. [64]. Copyright[®] 2004, American Chemical Society

W literaturze można znaleźć wiele danych dotyczących adsorpcji H₂ na sieciach metaloorganicznych. W Tabeli 4 przedstawiono przykładowe dane dotyczące adsorpcji H₂ na wybranych materiałach MOF.

Tabela 4. Adsorpcja H₂ na wybranych materiałach MOF

Table 4. Adsorption of H₂ on selected MOF materials

Materiał	Powierzchnia właściwa, S _{BET} [m ² /g]	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Adsorpcja H ₂ [% wag.]	Źródło
MOF-5	2296	-196	50	3,8	[65]
MOF-505	1646	-196	1	2,48	[66]
Zn Zn(BDC)(DABCO)	1450	-196	1	2	[67]
MOF-74(Zn)	1070	-196	26	2,3	[68]
HKUST-1	1296	-196	1	2,28	[69]
MIL-101(Cr)	3326	-195,6	45	5,6	[70]
ZIF-95	1240	-196	80	3,7	[71]
MIL-53(Cr)	1026	-196	16	3,1	[72]

Zwiększenie adsorpcji wodoru na materiałach MOF można uzyskać poprzez domieszkowanie ich metalami, np. Pd, Pt, Ni, Li. Wzrost ilości zatrzymwanego

gazu jest spowodowany silnym oddziaływaniem powierzchni adsorbentu (ściślej wprowadzonego metalu) z H_2 [73–75]. W temperaturze $25^\circ C$ i przy ciśnieniu 10 MPa na MOF-177 zaadsorbowano około 0,62% wag. H_2 . Po wprowadzeniu do jego struktury cząstek platyny, ilość zaadsorbowanego wodoru wzrosła do wartości około 0,8% wag. [73].

Jak się wydaje zastosowanie materiałów MOF do magazynowania wodoru może być realnie wykorzystane dopiero w przyszłości. Jednak, istnieją już pierwsze rozwiązania bazujące na sieciach metaloorganicznych, a mianowicie chodzi o prototyp pojazdu przedstawionego przez firmę Mercedes-Benz, w 2011 roku. Mercedes-Benz powoli rezygnuje z układów bazujących na ciekłym wodorze, gdzie wymagane jest utrzymanie bardzo niskiej temperatury ($-253^\circ C$) na rzecz zbiorników wypełnionych materiałami MOF, które wymagają temperatury znacznie wyższej ($-193^\circ C$) [76].

4. ZASTOSOWANIE

Ze względu na ciekawe właściwości materiałów MOF, w tym: ich duże powierzchnie właściwe, możliwość kontroli wymiarów porów oraz łatwą modyfikację powierzchni; trwają badania nad potencjalnym zastosowaniem tych materiałów do magazynowania i separacji gazów [77–80].

Pierwsza praca dotycząca wykorzystania sieci metaloorganicznych do magazynowania gazów została przedstawiona w 2003 r. przez Rosiego i in. [79]. W kolejnych pracach opisano badania dotyczące adsorpcji np. CO_2 [4, 65–70] czy CH_4 [80–84]. Materiały MOF dzięki możliwości utworzenia w ich strukturze, tzw. nienasyconych centrów metalicznych (ang. *Unsaturated Metal Centers*) w wyniku usuwania cząsteczek rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, mogą być również dobrymi adsorbentami w stosunku do H_2 [85]. Hybrydy nieorganiczno-organiczne wydają się spełniać odpowiednie warunki potrzebne do efektywnego magazynowania CO_2 , CH_4 i H_2 .

Materiały MOF w odróżnieniu od innych komercyjnych adsorbentów charakteryzują się dużą zdolnością adsorpcyjną spowodowaną „dopasowaniem się” porów materiału do wymiarów cząsteczek adsorbentu [86].

Dzięki możliwości modyfikacji powierzchni i wytwarzania nowych miejsc aktywnych, MOF-y mogą być używane w przemyśle chemicznym do poprawy efektywności katalizatorów oraz mogą pełnić wspomagającą rolę w procesach katalitycznych [87, 88]. MOF-y są również dobrymi materiałami do stosowania w czujnikach chemicznych lub jako materiały luminescencyjne [12, 89].

Coraz częściej materiały MOF stosowane są także w medycynie jako nośniki leków [12, 90, 91]. Wynika to przede wszystkim z faktu kontrolowanego uwalniania leku związanego w dużej ilości. Jest to efektem bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej oraz obecności w strukturze grup funkcyjnych, które mają zdolność przyłączania dużych ilości substancji czynnej. Zaletą materiałów MOF jest również

biodegradowalność oraz stosunkowo niska toksyczność, wynikająca z zawartości w strukturze przede wszystkim kwasów organicznych oraz metali np. Zn czy Fe. Wykazano również ich małą trwałość w organizmie, która np. ze względu na ich małą odporność na działanie wody dla MIL-100(Fe) wynosiła zaledwie kilka godzin [92].

PODSUMOWANIE

Sieci metaloorganiczne są materiałami stosunkowo nowymi, które są obiektem intensywnych badań. Liczba otrzymywanych nowych polimerów koordynacyjnych stale rośnie. Istnieje kilka sposobów otrzymywania materiałów MOF, spośród których można wyróżnić metodę solwotermalną, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym lub ultradźwiękami, syntezę trybochemiczną oraz elektrochemiczną. W odróżnieniu od innych materiałów, MOF-y mają możliwość zmiany parametrów komórki elementarnej pod wpływem bodźców takich jak np. ciepło. Ciekawym zjawiskiem zaobserwowanym dla MOF-ów jest tzw. „efekt oddychania”, czyli występowanie różnych struktur krystalograficznych w zależności od warunków (temperatura, ciśnienie, obecność rozpuszczalnika). Ze względu na bardzo dobre właściwości adsorpcyjne wynikające z rekordowo dużych powierzchni właściwych i dużych objętości porów, trwają intensywne badania dotyczące wykorzystania tych związków do efektywnego usuwania bądź magazynowania gazów np. CO₂, H₂ czy CH₄.

Warto podkreślić, że tylko wybrane materiały MOF o określonych właściwościach fizykochemicznych wykazują dobre zdolności adsorpcyjne. Znane są metody umożliwiające zwiększenie pojemności adsorpcyjnej tych adsorbentów. Należą do nich m.in. usunięcie cząsteczek gościa, impregnacja metalami czy protonacja materiałów MOF. W celu polepszenia właściwości adsorpcyjnych sieci metaloorganicznych otrzymuje się również materiały hybrydowe składające się z MOF-ów i grafenu lub innych materiałów. W materiałach hybrydowych struktura krystaliczna i porowatość MOF-ów jest zazwyczaj zachowana, natomiast właściwości adsorpcyjne otrzymanych hybryd są lepsze.

Materiały MOF cieszą się dużym zainteresowaniem, jeśli chodzi o wykorzystywanie ich do usuwania CO₂ i magazynowania H₂. Polimery koordynacyjne są również dobrymi materiałami do stosowania ich w czujnikach chemicznych lub jako materiały luminescencyjne. Coraz częściej MOF-y stosowane są także w medycynie jako nośniki leków.

SS i JC – Praca została częściowo sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki projekt 2016/23/B/ST5/00532.

JC – Praca została częściowo sfinansowana ze środków międzynarodowego projektu Decision Aid for Marine Munitions (DAIMON), Baltic Sea Region Programme 2014–2020.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowalak, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 5.
- [2] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- [3] J.R. Li, Y. Ma, M. Colin McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.K. Jeong, P.B. Balbuena, H.C. Zhou, *Coordin. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1791.
- [4] J. Zhao, W.T. Nunn, P.C. Lemaire, Y. Lin, M.D. Dickey, C.J. Oldham, H.J. Walls, G.W. Peterson, M.D. Losego, G.N. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13756.
- [5] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [6] F. Salles, A. Ghoufi, G. Maurin, R.G. Bell, C. Mellot-Draznieks, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8487.
- [7] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109.
- [8] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [9] R.C. Huxford, J.D. Rocca, W. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 262.
- [10] G. Wyszogrodzka, P. Dorożyński, *Polim. Med.*, 2015, **45**, 81.
- [11] J. Xu, J. Zheng, J. Tian, F. Zhu, F. Zeng, Ch. Su, G. Ouyang, *Trend. Anal. Chem.*, 2013, **47**, 68.
- [12] J.D. Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 957.
- [13] A. Bieniek, A. Terzyk, M. Wiśniewski, *Przem. Chem.*, 2015, **94**, 2203.
- [14] S.R. Batten, N.R. Champness, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**, 3001.
- [15] M. Cude, IUPAC Provisional Recommendations on Metal-Organic Framework and Coordination Polymer Terminology [online], [dostęp: 2016-11-29]. Dostępny w Internecie: <http://blogs.rsc.org/dt/2013/01/08/iupac-provisional-recommendations--on-metal-organic-framework-and-coordination-polymer-terminology/>.
- [16] O.M. Yaghi, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2011 Annual Progress Report, 2011, IV.C.9, 474 [online], [dostęp: 2017-07-12]. Dostępny w Internecie: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/iv_c_9_yaghi_2011.pdf.
- [17] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933.
- [18] N. Khan, S.H. Jhung, *Coordin. Chem. Rev.*, 2015, **285**, 11.
- [19] E. Haque, N.A. Khan, J.H. Park, S.H. Jhung, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 1046.
- [20] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, 2006, **8**, 211.
- [21] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thunemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216.
- [22] P. Kumar, A. Deep, K. Kim, *Trend. Anal. Chem.*, 2015, **73**, 39.
- [23] R. Custelcean, M.G. Gorbunova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16362.
- [24] E. Kosal, J.H. Chou, S.R. Wilson, K.S. Suslick, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 118.
- [25] Z. Wang, S.M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- [26] B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **112**, 1546.
- [27] W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12626.
- [28] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982.

- [29] Z. Wang, S.M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4699.
- [30] M.J. Ingleson, J.P. Barrio, J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park, M.J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2008, **11**, 1287.
- [31] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670.
- [32] U.S. Department of Commerce, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide [online], [dostęp: 2016-12-13]. Dostępny w Internecie: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/
- [33] S.Y. Lee, S.J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **23**, 1.
- [34] L. Yichao, K. Chunglong, Z. Qiuju, Ch. Liang, *Adv. Ener. Mater.*, 2016, 1601296.
- [35] M. Hoeven, CO₂ Emissions from Fuel Combustion Highlights [online], International Energy Agency. [dostęp: 13.12.16r.]. Dostępny w Internecie: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2015.pdf>.
- [36] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **353**, 549.
- [37] D. Saha, Z. Bao, F. Jia, Z. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1820.
- [38] A. Vimont, A. Travert, P. Bazin, J.C. Lavalley, M. Daturi, C. Serre, G. Ferey, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, *Chem. Commun.*, 2007, **31**, 3291.
- [39] Y. Lin, Q. Yan, C. Kong, L. Chen, *Sci. Rep. UK*, 2013, **3**, 1859.
- [40] X. Yan, S. Komarneni, Z. Zhang, Z. Yan, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2014, **183**, 69.
- [41] S.R. Caskey, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10870.
- [42] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.Ö. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424.
- [43] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998.
- [44] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245.
- [45] Z.R. Herm, J.A. Swisher, B. Smit, R. Krishna, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5664.
- [46] Y. Sheng, X. Jiang, L.W. Ruan, B. Liu, Y.M. Wang, J.F. Zhu, L.G. Qiu, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2013, **179**, 191.
- [47] A.K. Adhikari, K.S. Lin, *Chem. Eng. J.*, 2016, **284**, 1348.
- [48] Z. Zhang, S. Xian, Q. Xia, H. Wang, Z. Li, J. Li, *AIChE J.*, 2013, **59**, 2195.
- [49] B. Arstad, H. Fjellvag, K.O. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, *Adsorption*, 2008, **14**, 755.
- [50] F. Nouar, T. Devic, H. Chevreau, N. Guillou, E. Gibson, G. Clet, M. Daturi, A. Vimont, J.M. Greneche, M.I. Breeze, R.I. Walton, P.L. Llewellyn, C. Serre, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10237.
- [51] B. Mu, P.M. Schoenecker, K.S. Walton, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 6464.
- [52] P.D.C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7362.
- [53] S. Surble, F. Millange, C. Serre, T. Duren, M. Lacroche, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14889.
- [54] W. Huang, X. Zhou, Q. Xia, J. Peng, H. Wang, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 11176.
- [55] S. Liu, L. Sun, F. Xu, J. Zhang, C. Jiao, F. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 818.
- [56] W. Huang, X. Zhou, J. Miao, Q. Xia, Z. Zhang, H. Wang, Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2015, **266**, 339.
- [57] R. Kumar, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4947.
- [58] European Commission, COMMOF Report Summary [online], [dostęp: 2017-01-05]. Dostępny w Internecie: http://cordis.europa.eu/result/rcn/165485_en.html.
- [59] A.W.C. van den Berg, C.O. Areán, *Chem. Commun.*, 2008, **6**, 668.
- [60] U.S. Department of Energy, Hydrogen Storage [online], [dostęp: 2017-01-05]. Dostępny w Internecie: <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [61] H. Furukawa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3197.
- [62] S.K. Bhatia, A.L. Myers, *Langmuir*, 2006, **22**, 1688.
- [63] S. Ma, H.C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11734.
- [64] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5666.

- [65] B. Panella, M. Hirscher, H. Putter, U. Muller, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 520.
- [66] B. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4745.
- [67] D.N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5033.
- [68] B. Chen, S. Ma, F. Zapata, E.B. Lobkovsky, J. Yang, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5718.
- [69] Y. Li, R.T. Yang, *AIChE J.*, 2008, **54**, 269.
- [70] P.B.S. Rallapalli, M.C. Raj, S. Senthilkumar, R.S. Somani, H.C. Bajaj, *Env. Progr. Sust. Ener.*, 2016, **35**, 461.
- [71] M. Prakash, N. Sakhavand, R. Shahsavari, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, 24407.
- [72] F. Millange, C. Serre, G. Ferey, *Chem. Commun.*, 2002, 822.
- [73] Y. Li, R.T. Yang, *Langmuir*, 2007, **23**, 12937.
- [74] P. Dalach, H. Frost, R.Q. Snurr, D.E. Ellis, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, **112**, 9278.
- [75] Y. Li, R.T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8136.
- [76] Green Car Congress, Mercedes-Benz F125: fuel cell plug-in hybrid with Li-sulfur battery and structure integrated hydrogen storage with MOFs [online], [dostęp: 201701-05]. Dostępny w Internecie: <http://www.greencarcongress.com/2011/09/mercedes-benz-f125-fuel-cell-plug-in-hybrid-with-li-sulfur-battery-and-structure-integrated-hydrogen-storage-with-mofs.html>.
- [77] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670.
- [78] D. Zhao, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 222.
- [79] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127.
- [80] J.R. Karra, B.E. Grabicka, Y. Huang, K.S. Walton, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2013, **392**, 331.
- [81] L. Hamon, E. Jolimaître, G.D. Pirngruber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7497.
- [82] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1725.
- [83] Y.S. Bae, K.L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L.J. Broadbelt, J.T. Hupp, R.Q. Snurr, *Langmuir*, 2008, **24**, 8592.
- [84] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [85] Q. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5468.
- [86] R.J. Kuppler, D.J. Timmons, Q.R. Fang, J.R. Li, T.A. Makal, M.D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042.
- [87] A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabres i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606.
- [88] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejkó, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2429.
- [89] P. Kumar, A. Deep, K. Kim, *Trend. Anal. Chem.*, 2015, **73**, 39.
- [90] R.C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 262.
- [91] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 1232.
- [92] S.R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.M. Grenèche, C. Serre, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4526.