

**PRZEWODNICTWO PROTONOWE W SIECIACH  
METALO-ORGANICZNYCH – NOWE MOŻLIWOŚCI  
W TECHNOLOGII OGNIW PALIWOWYCH**

**PROTON CONDUCTION IN METAL-ORGANIC  
FRAMEWORKS – NEW POSSIBILITIES IN FUEL CELL  
TECHNOLOGY**

**Monika Szufla**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
e-mail: monika.szufla@student.uj.edu.pl*

---

*Praca wyróżniona w konkursie Krakowskiego Oddziału PTChem na konferencji  
studenckiej Horyzonty Nauki – Forum prac Dyplomowych 2017*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Definicja sieci metalo-organicznej
2. Rodzaje przewodnictwa protonowego
3. Przewodnictwo protonowe w sieciach metalo-organicznych
  - 3.1. Strategie wprowadzania nośników protonów do struktury materiału
  - 3.2. MOF-y przewodzące w temperaturze poniżej 100°C
  - 3.3. MOF-y przewodzące w temperaturze powyżej 100°C

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---



**Monika Szufła** – w 2014 r. rozpoczęła studia licencjackie na kierunku chemia na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie. Pracę licencjacką wykonywała w Zespole Chemii Koordynacyjnej pod kierunkiem dr. hab. Dariusza Matogi. Od 2017 r. kontynuuje naukę chemii na studiach magisterskich. Tematyka prowadzonych badań dotyczy syntezy nowych sieci metalo-organicznych oraz ich funkcjonalizacji w kontekście materiałów przewodzących protonowo.

### ABSTRACT

Nowadays energy demands are huge and still increasing. This fact drives the search for modern technologies which are economically advantageous and environmentally friendly. A fuel cell technology is one of many solutions and hydrogen fuel cells are especially important. The essential element of such a cell is the electrolytic membrane which makes proton transfer possible.

In this article, selected examples of metal-organic frameworks (MOFs) that can be used as proton-conducting membranes are described. Porous structure of such materials as well as the existence of proton-donating and accepting groups on their pore walls allow for creation of hydrogen bonding network enabling the proton hopping (Grotthuss's conduction mechanism). The conduction can also occur on the way of diffusion of bigger ions, e.g.  $H_3O^+$  (vehicular conduction mechanism)

Proton conducting MOFs can be divided according to temperature in which these materials can operate. There are two regimes – below  $100^\circ\text{C}$  – conductivity in MOFs is aided by the presence of water molecules, and above  $100^\circ\text{C}$  – conductivity does not depend on humidity. Important group among MOFs conductive under low-temperature conditions are oxalate-based frameworks. Taking into account synthetic methods, interesting case is the MOF reported by Matoga and co-workers, which was obtained on the way of economically and environmentally friendly mechanosynthesis.

High proton conductivity in metal-organic frameworks can be achieved not only when channels are filled with water molecules but also by introduction of non-volatile organic compounds to framework voids or by incorporating them into the framework. Imidazole, 1,2,4-triazole, pyrazoline or histamine may play the role of such compounds. Remarkable examples of this strategy include the MOF reported by Kitagawa and co-workers, where 1,2,4-triazole molecules are incorporated into the framework as well as the material in which proton conduction occurs owing to the presence of imidazole guest molecules.

**Keywords:** metal-organic framework, proton conduction, fuel cell

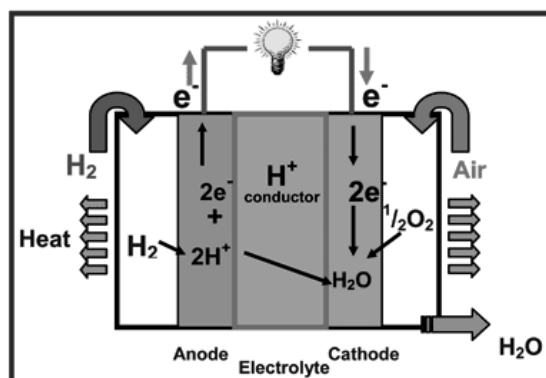
**Słowa kluczowe:** sieć metalo-organiczna, przewodnictwo protonowe, ogniwo paliwowe

---

## WPROWADZENIE

Postępująca urbanizacja, rozwój społeczeństw, wzrastająca liczba ludności - to fakty dotyczące dzisiejszego świata, posiadające niewątpliwe zalety, ale niestety też i wady. To zagadnienia pociągające za sobą wyzwania zarówno dla świata nauki jak i dla środowiska naturalnego. Oznaczają one między innymi wzrastające zapotrzebowanie na energię oraz konieczności radzenia sobie ze skutkami ubocznymi jej wytwarzania. Postęp nowoczesnych technologii jest nastawiony na produkcję energii z możliwie największą wydajnością przy wytwarzaniu jak najmniejszej ilości zanieczyszczeń lub by wytwarzane produkty uboczne były neutralne dla środowiska. Nowe rozwiązania powinny być optymalizowane pod względem kosztów wytwarzania i eksploatacji, aby odniosły sukces komercyjny i mogły konkurować z obecnie używanymi [1]. Ważnym elementem tej układanki są ogniwa paliwowe (ang. *fuel cells*). Ich praca polega na generowaniu energii w wyniku reakcji utleniania dostarczanego z zewnątrz paliwa, takiego jak wodór czy metanol. Spośród wielu rodzajów ogniw paliwowych [2], istotną kategorię stanowią wodorowe ogniwa paliwowe (ang. *hydrogen fuel cells*).

Działanie takiego ogniwa opiera się na pobieraniu elektronów od wodoru na anodzie, a następnie ich transport przez obwód zewnętrzny na katodę, co skutkuje wytwarzaniem prądu stałego. Protony natomiast przenoszone są w przez membranę elektrolityczną na katodę, gdzie następuje konwersja energii chemicznej w energię elektryczną (Rys. 1) [3]. Produktami ubocznymi tej przemiany są jedynie ciepło i woda, dzięki czemu proces ten jest przyjazny dla środowiska [1]. Jednakże kwestie ekonomiczne nakazują ulepszenie tej obiecującej technologii.



Rysunek 1. Schemat ogniwa wodorowego. Rysunek zaczerpnięto z Energy Environ. Sci., 2008, 1, 621 za zgodą Royal Society of Chemistry [3]

Figure 1. Fuel cell diagram. Reproduced from Energy Environ. Sci., 2008, 1, 621 with permission from the Royal Society of Chemistry [3]

Jednym z elementów wodorowego ogniwa paliwowego jest membrana przewodząca protony. Jako potencjalne przewodniki protonów może służyć wiele

substancji: od tlenków metali, poprzez organiczne polimery, aż do supramolekularnych materiałów metalo-organicznych [4]. Jednakże materiały te, aby były użyteczne, muszą spełniać rygorystyczne wymagania, takie jak: duża wytrzymałość mechaniczna, dobra stabilność termiczna i chemiczna, możliwość uformowania w cienką powłokę oraz kompatybilność z innymi elementami ogniwa. Co oczywiste, materiały te muszą wykazywać wysokie wartości przewodności protonowej (ang. *high proton conductivity*). Obecnie, najbardziej eksploatowanym materiałem przewodzącym protonowo jest Nafion, wprowadzony na rynek przez firmę DuPont, wykazujący przewodność w zakresie od  $10^{-1}$  do  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>, przy temperaturze nieprzekraczającej 85°C. Związek ten, będący kopolimerem tetrafluoroetenu i perfluorowanego eteru oligowinyloвого, zawierającym grupy sulfonowe, posiada jednak wady, takie jak konieczność pracy w wilgotnych warunkach, a w przypadku ich braku – spadek wydajności, czy wysokie koszty produkcji [5].

W związku z powyższymi wymaganiami, dobrze rokującymi materiałami są sieci metalo-organiczne (ang. *metal-organic frameworks*, MOFs) zwanymi również w literaturze porowatymi polimerami koordynacyjnymi (ang. *porous coordination polymers*, PCPs). W tym przeglądzie przybliżone zostanie zagadnienie sieci metalo-organicznej, możliwe mechanizmy przewodzenia oraz przykłady MOF-ów wykazujących przewodnictwo protonowe w warunkach wodnych i bezwodnych.

## 1. DEFINICJA SIECI METALO-ORGANICZNEJ

Zgodnie z definicją, siecią metalo-organiczną nazywamy polimer koordynacyjny lub sieć koordynacyjną, zawierającą organiczne ligandy oraz potencjalne wolne przestrzenie [6]. W strukturze sieci możemy wyróżnić węzły (ang. *nodes*), których rolę pełnią atomy metalu lub klastry metaliczne oraz organiczne łączniki (ang. *organic linkers*). W potencjalnych wolnych przestrzeniach mogą znajdować się cząsteczki gości (ang. *guest molecules*), które, za pomocą odpowiednich czynników zewnętrznych, można wymienić lub usunąć. Cząsteczki gości mogą być nieuporządkowane – mogą nie zajmować dokładnie przypisanego miejsca w kanale, lub zajmować konkretne miejsce w przestrzeni – mogą być unieruchomione np. przez wiązania wodorowe.

## 2. RODZAJE PRZEWODNICTWA PROTONOWEGO

Ze względu na sposób transportu protonów możliwe jest wyróżnienie dwu mechanizmów – Grotthussa oraz nośnikowego (ang. *Grotthuss and vehicular mechanisms*). W mechanizmie Grotthussa protony przenoszone są poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy kolejnymi cząsteczkami, będącymi kwasami lub zasadami Brønsteda, np. wody. Jon H<sup>+</sup> przyłącza się do cząsteczki H<sub>2</sub>O, tworząc jon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Następnie, zrywając to wiązanie, równocześnie tworzy kolejne z sąsiadującą

cząsteczką wody. Powtarzając ten proces, jon  $H^+$  „przeskakuje” pomiędzy cząsteczkami wody, tworzącymi ścieżkę przewodzenia. Mechanizm nośnikowy cechuje się natomiast dyfuzją nośników protonów - w odróżnieniu od mechanizmu Grotthussa, ruchliwy nie jest sam proton, ale cała cząsteczka, której jest częścią (np.  $H_3O^+$ ) [5, 7, 8].

Rodzaj mechanizmu przewodzenia określa się ze względu na wartość energii aktywacji, którą można oszacować na podstawie Równania (1), gdzie  $\sigma$  oznacza przewodność,  $T$  – temperaturę w Kelwinach,  $A$  jest czynnikiem przedeksponencjalnym,  $E_{akt}$  oznacza energię aktywacji, natomiast  $k$  – stałą Boltzmana [4]:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_{akt}}{kT}\right) \quad (1)$$

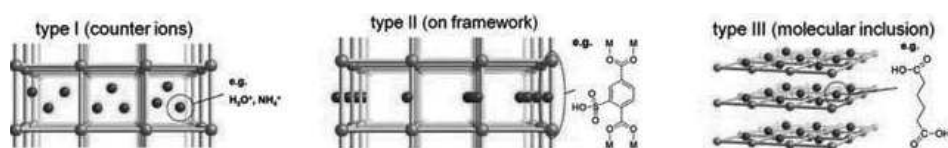
Wartością graniczną energii aktywacji uznaje się  $E_{akt} = 0,4$  eV. Poniżej tej wartości, występujące przewodnictwo uważa się za zgodne z mechanizmem Grotthussa, natomiast powyżej – z mechanizmem nośnikowym, gdyż transport jonów o większej masie niż proton wymaga większego wkładu energetycznego, dlatego też przewodnictwo zachodzące zgodnie z mechanizmem Grotthussa przyjmuje wyższe wartości.

### 3. PRZEWODNICTWO PROTONOWE W SIECIACH METALO-ORGANICZNYCH

MOF-y są klasą związków hybrydowych. Właściwie nieskończone możliwości syntetyczne pozwalają na zaprojektowanie materiału, który będzie miał budowę pozwalającą na przewodzenie protonów. Do takich cech z pewnością zalicza się porowata struktura – kanały, wzdłuż których będzie występował ruch protonów – jest to warunek konieczny, jednak niestety niewystarczający. Aby materiał wykazywał wysoką przewodność protonową, w jego strukturze muszą znajdować się ugrupowania będące donorami i akceptorami protonów. Ugrupowania te mogą być zarówno elementem szkieletu jak i dokowanymi w porach cząsteczkami gości.

#### 3.1. STRATEGIE WPROWADZANIA NOŚNIKÓW PROTONÓW DO STRUKTURY MATERIAŁU

W zależności od rodzaju i miejsca usytuowania w strukturze materiału nośników protonów, MOF-y dzieli się na trzy typy (Rys. 2) [9].



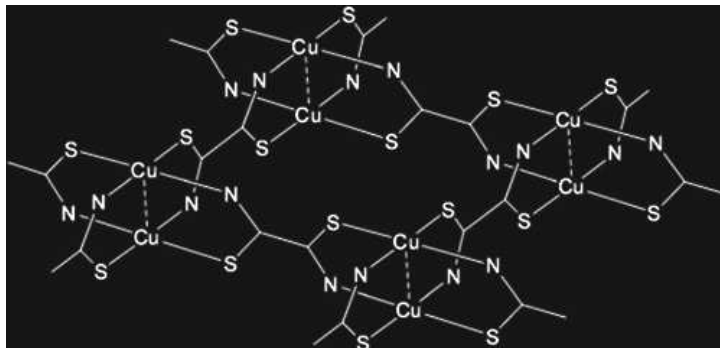
Rysunek 2. Schematyczna ilustracja podstawowych strategii wprowadzania nośników protonów do MOF-ów. Rysunek zaczerpnięto z ChemPlusChem, 2016, **81**, 691 za zgodą Wiley Online Library [9]  
 Figure 2. Schematic illustration of basic designs to introduce proton carriers into MOFs. Reproduced from ChemPlusChem, 2016, **81**, 691 with permission from the Wiley Online Library [9]

Typ I jest metodą polegającą na bezpośrednim wprowadzeniu nośników protonów do kanałów jako przeciwjony. Takimi jonami mogą być np.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ . Typ II sprowadza się do umieszczenia w sieci cząsteczek, które po wbudowaniu w strukturę posiadają kwaśny proton. Typ III polega natomiast na wprowadzeniu pozbawionych ładunku molekuł z kwaśnymi ugrupowaniami do porów sieci. W tym przypadku w sieci powinno być także miejsce na dodatkowe cząsteczki wody lub inne molekuły, będące kwasami lub zasadami Brønsteda, mogące zbudować sieć wiązań wodorowych [4].

Jednak jeśli rozważamy potencjalne użycie MOF-ów jako przewodników, podział ten nie jest w pełni użyteczny. Ze względu na to zastosowanie, MOF-y zazwyczaj grupuje się w obrębie 2 obszarów temperatur – MOF-y przewodzące w temperaturze niższej niż  $100^\circ\text{C}$  – zależne od wilgotności otoczenia, i przewodzące powyżej  $100^\circ\text{C}$  – niezależne od obecności wody.

### 3.2. MOF-Y PRZEWODZĄCE W TEMPERATURZE PONIŻEJ $100^\circ\text{C}$

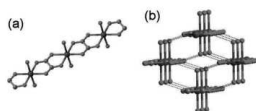
Dla zdecydowanej większości zsyntezowanych do tej pory przewodzących protonowo MOF-ów, przewodność jest zależna od wilgotności środowiska – oznacza to, że mogą być one stosowane jedynie w warunkach niskotemperaturowych. Pierwszy przypadek występowania przewodnictwa protonowego w sieci metalo-organicznej został otrzymany przez grupę Kandy w 1979 roku. MOF ten zbudowany był z jonów miedzi(II) oraz ligandów ditiooksoamidowych (dtoa) (Rys. 3.) [10]. Wykazywał on wartość przewodności protonowej równą  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  w temperaturze  $27^\circ\text{C}$  i przy wilgotności względnej (ang. *relative humidity*, RH) równej 100%. Wartość ta była silnie zależna od wilgotności i przy RH równej 45% spadała do  $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ .



Rysunek 3. Struktura sieci metalo-organicznej opartej na miedzi(II) oraz ligandach ditioksoamidowych. Rysunek zaczerpnięto z Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 3296 za zgodą Chemical Society of Japan  
 Figure 3. The structure of a MOF composed of copper(II) and dithiooxamide ligands. Reproduced from Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 3296 with permission from the Chemical Society of Japan [10]

Mimo iż wartość przewodności nie była zbyt wysoka, odkrycie to uutorowało drogę przyszłym sieciom metalo-organicznym wykazującym przewodnictwo protonowe.

Ważnymi ligandami, budującymi MOF-y wykazujące przewodnictwo protonowe, są szczawiany (ox). Oparte na nich sieci tworzą zarówno jedno, dwu, jak i trójwymiarowe struktury. Przykładem sieci jednowymiarowej może być związek  $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$  [11]. Ligandy szczawianowe tworzą mostki pomiędzy dwoma atomami żelaza(II) poprzez koordynację w ekwatorialnych pozycjach centrów  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , co skutkuje utworzeniem jednowymiarowych łańcuchów (Rys. 4a).



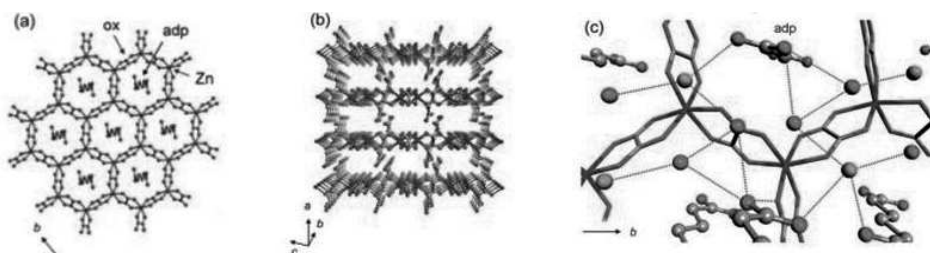
Rysunek 4. a) Jednowymiarowa struktura łańcuchowa związku  $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; b) Perspektywiczny widok związku  $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , wiązania wodorowe zaznaczone zielonymi przerywanymi liniami. Fe – fioletowy, O – czerwony, C – szary. Rysunek zaczerpnięto z Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 2688 za zgodą Wiley Online Library [1]

Figure 4. a) 1D chain structure of  $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; b) Perspective view of  $[\text{Fe}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , hydrogen bonding is shown as green dashed lines. Fe – purple, O – red, C – gray. Reproduced from Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 2688 with permission from the Wiley Online Library [1]

Dwie aksjalne pozycje centrów żelazowych są skoordynowane przez cząsteczki wody w taki sposób, by tworzyć silne wiązania wodorowe ze szkieletem ( $\text{O}\cdots\text{O}$  2,71 Å) (Rys. 4b). Taka struktura zapewnia ścieżkę dla przewodności protonowej, której wartość wynosi  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  z energią aktywacji równą 0,37 eV w temperaturze pokojowej i 98% RH, co wskazuje na przewodzenie zgodne z mechanizmem Grotthussa.



Dwuwymiarowe sieci metalo-organiczne, zawierające w strukturze mostki szczawianowe, są zazwyczaj tworzone z dwuwartościowymi jonami metali grupy 3 bloku d. Przykładem takiego związku może być trójwodny szczawian cynku z jonami amonowymi oraz kwasem adypinowym (adp) wewnątrz kanałów,  $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , posiadający strukturę plastra miodu (Rys. 5a). Cząsteczki gości, zlokalizowane w przestrzeniach międzypłaszczyznowych (Rys. 5a,b), tworzą silne oddziaływania zarówno pomiędzy sobą, jaki i z atomami tlenu ligandów szczawianowych (Rys. 5c) [12].



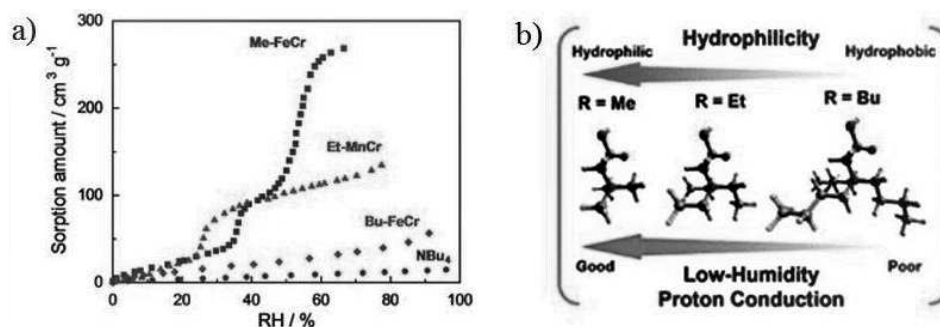
Rysunek 5. a) Struktura plastra miodu związku  $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; b) Perspektywny widok wzdłuż osi b; c) Sieć wiązań wodorowych (niebieskie przerywane linie) pomiędzy ugrupowaniami  $-\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4^+$  w przestrzeniach międzypłaszczyznowych; Zn – niebieski, O – czerwony, C – szary, N – zielony. Rysunek zaczerpnięto z J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 3144 za zgodą American Chemical Society [12]

Figure 5. a) Honeycomb layer structure of  $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; b) Perspective view along the b axis; c) Hydrogen-bond network (blue dotted lines) of  $-\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{NH}_4^+$  in the interlayer spaces; Zn – blue, O – red, C – gray, N – green. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc., 2009, **131**, 3144. Copyright 2009 American Chemical Society [12]

Zmierzona przewodność protonowa wynosi  $8\cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  w  $25^\circ\text{C}$  i 98% RH, natomiast przy wilgotności równej 70% spadła do  $6\cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ . Ta silna zależność wartości przewodności od wilgotności otoczenia świadczy o ważnej roli cząsteczek wody w tworzeniu ścieżek transportu protonów.

Ciekawym przypadkiem przewodzących protonowo, dwuwymiarowych, opartych na szczawianach MOF-ów, zawierających jako cząsteczki gości jony tris(3-hydroksypropylo)amoniowe,  $[\text{NH}(\text{prol})_3]^+$ , jest grupa związków  $[\text{NH}(\text{prol})_3][\text{M}(\text{ox})_3]$ , gdzie  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$  [13]. Wprawdzie przy podobnych warunkach otoczenia posiadają mniejszą wartość przewodności niż opisany wcześniej związek,  $1\cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , jednak wykazują one interesującą zależność przy zmianie cząsteczek gości. Gdy jon  $[\text{NH}(\text{prol})_3]^+$  zostanie zamieniony na  $\{\text{NR}_3(\text{CH}_2\text{COOH})\}^+$ , gdzie R = Me (gr. metylowa), Et (gr. etylowa) lub Bu (gr. n-butyłowa), zmienia się przewodność materiałów – maleje zgodnie z wymienioną kolejnością. Wpływ na to ma hydrofilowość kolejnych grup. W celu jej sprawdzenia zmierzono izotermy adsorpcji wody poszczególnych związków (Rys. 6a). Na tej podstawie można wnioskować, iż przewodność rośnie wraz ze wzrostem hydrofilowości wprowadzonego kationu. (Rys. 6b) [14]. Na przykład, związek zawierający najbardziej hydrofilowy

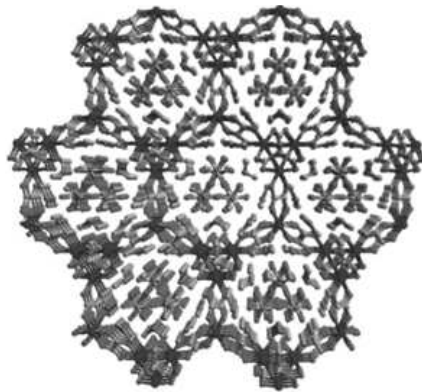
kation,  $[N(CH_3)_3(CH_2COOH)][FeCr(ox)_3]$ , wykazuje wysoką przewodność protonową nawet przy niskiej RH (65%), równe  $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ .



Rysunek 6. a) Izoterma adsorpcji pary wodnej dla MOF-ów w 298 K. Niebieskie, czerwone, zielone i fioletowe symbole odnoszą się odpowiednio do Me-FeCr, Et-MnCr, Bu-FeCr i NBu<sub>4</sub>; b) Schemat zależności przewodności protonowej od hydrofilowości cząsteczek. Rysunek zaczerpnięty z J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 5472 za zgodą American Chemical Society [14]

Figure 6. a) Water vapor adsorption isotherms of the MOFs at 298 K. The blue, red, green, and purple symbols correspond to Me-FeCr, Et-MnCr, Bu-FeCr, and NBu<sub>4</sub>, respectively. b) Scheme of dependence of proton conduction on hydrophilicity. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 5472. Copyright 2012 American Chemical Society [14]

Spśród struktur trójwymiarowych, warta uwagi jest sieć otrzymana przez grupę Ghosha,  $[(Me_2NH_2)_3(SO_4)]_2[Zn_2(ox)_3]$  (Rys. 7) [15].



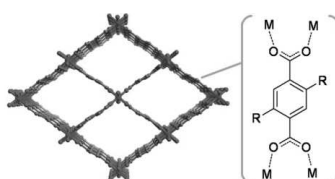
Rysunek 7. Struktura krystaliczna związku  $[(Me_2NH_2)_3(SO_4)]_2[Zn_2(ox)_3]$ . Rysunek zaczerpnięty z Angew. Chem. Int. Ed., 2014, **53**, 2638 za zgodą Wiley Online Library [15]

Figure 7. Crystal structure of  $[(Me_2NH_2)_3(SO_4)]_2[Zn_2(ox)_3]$ . Reproduced from Angew. Chem. Int. Ed., 2014, **53**, 2638 with permission from the Wiley Online Library [15]

Szkielet związku tworzony jest przez  $[Zn_2(ox)_3]^{2-}$ , natomiast funkcję cząsteczek gości pełnią jony  $[(Me_2NH_2)_3(SO_4)]^{2+}$ . Obecność cząsteczek wody nie jest potwierdzona, natomiast pomiary adsorpcji wskazują na pochłanianie dużej ilości wody przy wysokiej wilgotności. Uważa się że przewodnictwo protonowe występuje dzięki obecności jonów  $(Me_2NH_2)^+$ , które dostarczają protony. W temperaturze

25°C oraz 98% RH zmierzona przewodność protonowa wynosi  $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , co jest wartością porównywalną z przewodnością powszechnie stosowanego polimeru – Nafionu.

Wśród struktur trójwymiarowych, warta uwagi jest także rodzina izostrukturalnych związków, zgłoszonych przez grupę Kitagawy i współpracowników. Badania przez nich wykonane miały na celu kontrolę przewodności protonowej poprzez wprowadzenie różnych grup funkcyjnych do ligandów tworzących szkielet MOF-u. Związki te, oparte na strukturze sieci metalo-organicznej MIL-53 (Rys. 8) [16], o wzorze  $M(\text{OH})(\text{bdc-R})$ , gdzie  $M = \text{Al}$  dla  $R = \text{H}, \text{NH}_2$  lub  $\text{OH}$  oraz  $M = \text{Fe}$  dla  $R = (\text{COOH})_2$  wykazywały zmienną przewodność w zależności od grupy  $R$  [17].

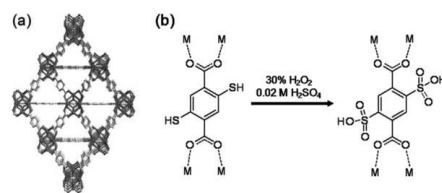


Rysunek 8. Schematyczny obraz struktury sieci MIL-53. Rysunek zaczerpnięto z ChemPlusChem, 2016, **81**, 691 za zgodą Wiley Online Library [9]

Figure 8. Schematic view of a framework structure of MIL-53. Reproduced from ChemPlusChem, 2016, **81**, 691 with permission from the Wiley Online Library [9]

Kluczowym czynnikiem była kwasowość grupy funkcyjnej – im mniejszym  $\text{pK}_a$  charakteryzowała się dana grupa, tym większą przewodnością cechował się związek. Uzyskane w temperaturze 25°C i 95% RH wartości przewodności wynosiły  $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  i  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  kolejno dla  $R = \text{NH}_2, \text{H}, \text{OH}$  i  $(\text{COOH})_2$ . W przypadku grup  $\text{OH}$  i  $(\text{COOH})_2$ , wartości energii aktywacji wynosiły 0,21 oraz 0,27 eV, co wskazuje na mechanizm przewodzenia Grotthussa, natomiast dla grupy  $\text{NH}_2$  oraz dla  $\text{H}$  wartości te przekraczały 0,4 eV, co świadczy o nośnikowym mechanizmie przewodzenia.

Jak już wcześniej wspomniano, silnie kwasowe ugrupowania w teorii Brønsteda są pożądaną strukturą MOF-u ze względu na możliwość zapewnienia protonów. Jednak rozumiejąc sieci metalo-organiczne jako kompleksy kwasu Lewisa (węzły) z zasadami (ligandy), możemy wnioskować, iż będą one niestabilne w silnych kwasach lub zasadach ze względu na protonowanie ligandów lub hydroksylowanie centrów metalicznych. Jednak metodą postsyntetycznych modyfikacji udało się uzyskać MOF oparty na cyrkonie oraz na ligandach zawierających grupy sulfonowe, UiO-66( $\text{SO}_3\text{H}$ ) [18].

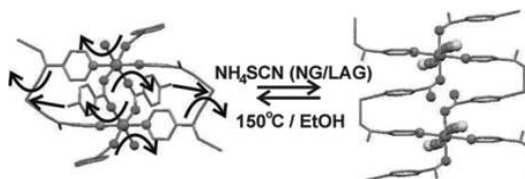


Rysunek 9. a) Struktura krystaliczna sieci UiO-66(SH)<sub>2</sub>; b) Schemat postsyntetycznej modyfikacji UiO-66(SH)<sub>2</sub>, przeprowadzonej w celu wprowadzenia kwaśnych grup sulfonowych. Rysunek zaczerpnięto z ChemPlusChem, 2016, **81**, 691 za zgodą Wiley Online Library [9]

Figure 9. a) Crystal structure of UiO-66(SH)<sub>2</sub>; b) Scheme of the postsynthetic modification of UiO-66(SH)<sub>2</sub> to introduce sulfonic acid groups. Reproduced from ChemPlusChem, 2016, 81, 691 with permission from the Wiley Online Library [9]

Wychodząc od związku UiO-66(SH)<sub>2</sub> (Rys. 9a) [19] i utleniając ugrupowania tiolowe za pomocą H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w środowisku kwaśnym [18], otrzymano związek UiO-66(SO<sub>3</sub>H), wykazujący wysoką przewodność protonową, równą 8,4·10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> w temperaturze 80°C i 90% RH. Jest to najwyższa otrzymana jak dotąd wartość wśród przewodzących protonowo MOF-ów.

Ciekawym przypadkiem wśród materiałów przewodzących protonowo jest otrzymany przez Matogę i współpracowników układ MOF oparty na centrach manganowych oraz anionach kwasu izonikotynowego (ina), zawierający jako gości jony NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i NCS<sup>-</sup> oraz cząsteczki wody: {(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Mn(ina)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]}<sub>n</sub>·xH<sub>2</sub>O (JUK-2) [20, 21]. Cechą wyróżniającą go spośród pozostałych materiałów jest sposób, w jaki został otrzymany – jest to pierwszy przypadek przewodzącego protonowo MOF-u, który został pozyskany dzięki reakcji w ciele stałym sieci MOF ze związkiem jonowym, obejmującej niezwykle przegrupowanie wiązań koordynacyjnych (Rys. 10). Mechanosynteza posiada niewątpliwe zalety – jest zazwyczaj szybka, ekonomiczna oraz przyjazna dla środowiska. JUK-2 został otrzymany poprzez ucieranie jego prekursora, JUK-1 [22] z solą amonową, NH<sub>4</sub>SCN w wariacie z dodatkiem bardzo małej ilości cieczy – LAG (ang. *liquid-assisted grinding*) lub bez – NG (ang. *neat grinding*) (Rys. 10) [21, 22]. Obydwa warianty prowadzą do powstania tego samego produktu.



Rysunek 10. Szczegóły strukturalne molekularnego przegrupowania pomiędzy związkami JUK-1 a JUK-2, wskazane przez czarne strzałki (atomy H pominięto, Mn – fioletowy, O – czerwony, N – niebieski, S – żółta, C – szary). Rysunek zaczerpnięto z Chem. Commun., 2015, **51**, 7637 za zgodą Royal Society of Chemistry [20]

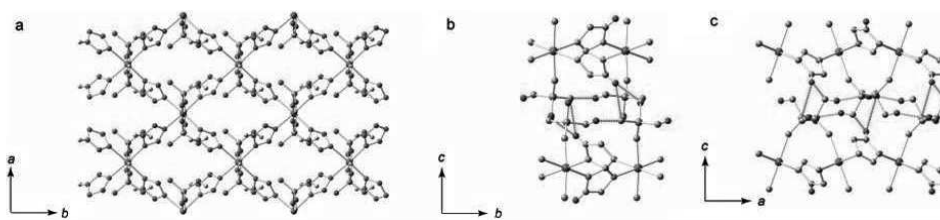
Figure 10. Structural details of molecular rearrangement between JUK-1 and JUK-2 indicated by black arrows (H atoms omitted, Mn – purple, O – red, N – blue, S – yellow, C – grey). Reproduced from Chem. Commun., 2015, 51, 7637 with permission from the Royal Society of Chemistry [20]

W zależności od wilgotności otoczenia, dla JUK-2 możliwe jest wyróżnienie dwu obszarów przewodności – niska przewodność ( $< 4 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) w  $25^\circ\text{C}$  i przy niskiej wilgotności względnej oraz wysoka przewodność protonowa ( $> 4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) w  $25^\circ\text{C}$  przy wysokiej wilgotności. W obszarze niskiej przewodności obserwuje się wysokie energie aktywacji (0,73 eV), wskazujące na nośnikowy mechanizm przewodzenia, natomiast w przypadku wysokiej przewodności energie aktywacji są niskie (0,15 eV), świadczące o przewodnictwie zgodnym z mechanizmem Grotthussa.

### 3.3. MOF-Y PRZEWODZĄCE W TEMPERATURZE POWYŻEJ $100^\circ\text{C}$

Mimo że większość zgłoszonych do tej pory MOF-ów wykazuje przewodność protonową w zależności od wilgotności, podobnie jak Nafion, poszukuje się materiału, którego przewodność nie będzie powiązana z obecnością wody. Warunki bezwodne stosowanej membrany oferują szerszy zakres temperaturowy pracy ogniwa ( $100\text{--}250^\circ\text{C}$ ) oraz nie zmniejszają wydajności jego pracy przy mniejszej wilgotności. Otrzymanie takiej właściwości jest trudne, gdyż to właśnie woda jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za przewodzenie protonowe. Jednak osiągnięcie tego celu jest możliwe poprzez dokowanie w kanałach materiałów nielotnych cząsteczek organicznych, takich jak imidazol, 1,2,4-triazol, pirazol czy histamina, posiadających potencjalne miejsca donorowe i akceptorowe wiązania wodorowego [23–25]. Co więcej, istnieje też możliwość uniezależnienia transportu protonów od cząsteczek gości poprzez funkcjonalizację szkieletu odpowiednimi grupami funkcyjnymi.

Pierwszy przypadek sieci metalo-organicznej, przewodzącej bez udziału cząsteczek gości został zgłoszony przez grupę Kitagawy. Zbudowana przez nich sieć oparta była na cynku, fosforanie oraz triazolu (TzH),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$  [26]. (Rys. 11a).

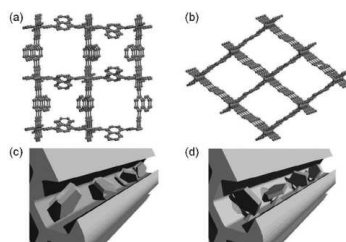


Rysunek 11. a) Struktura krystaliczna dwuwymiarowej sieci  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$ . (b, c) Sieć wiązań wodorowych w  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$ , ukazana wzdłuż (b) kierunku  $[100]$  i (c) kierunku  $[010]$ . Zn – fioletowe, H – czerwone, inne atomy szare. Wiązania wodorowe  $\text{POH}\cdots\text{OP}$  (wewnątrz- i międzywarstwowe) i  $\text{NH}\cdots\text{OP}$  (międzywarstwowe) zaznaczone kolejno jako czerwone, pomarańczowe i niebieskie przerywane linie. Rysunek zaczerpnięto z J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 12780 za zgodą American Chemical Society [26]

Figure 11. a) Crystal structure of a 2D coordination sheet of  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$ ; (b, c) Hydrogen-bonding network of  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$  viewed from the (b) direction  $[100]$  and (c) direction  $[010]$ . Zn purple, H red, respectively, and the other atoms are grey.  $\text{POH}\cdots\text{OP}$  (intra- and interlayer) and  $\text{NH}\cdots\text{OP}$  (interlayer) hydrogen bonds are represented by red, orange, and blue dashed lines, respectively. Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc., 2012, **134**, 12780. Copyright 2012 American Chemical Society [26]

Pomiędzy warstwami oraz wewnątrz warstw danego MOF-u zostały utworzone wiązania wodorowe (Rys. 11 b,c), co spowodowało pojawienie się ścieżki transportu dla protonów. Zmierzona przewodność wyniosła  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  w  $150^\circ\text{C}$  z energią aktywacji równą  $0,6 \text{ eV}$ , co wskazuje na nośnikowy mechanizm przewodzenia.

Jak zostało wspomniane, imidazol może być wykorzystany jako nośnik protonów i wbudowany do materiału w celu uzyskania wysokiej przewodności protonowej. Ze względu na występowanie w dwóch formach tautomerycznych, może uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych przy międzycząsteczkowym transporcie protonów. Zostało to wykorzystane przy projektowaniu MOF-u opartego na glinie, anionie kwasu 1,4-naftalenodikarboksylowego, (1,4-ndc), lub kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego (1,4-bdc), kolejno  $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$  [16], [27] i  $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$  (Rys. 12 a,b) [28], średnica kanałów w obydwu sieciach jest porównywalna.



Rysunek 12. a) Struktura krystaliczna  $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$ , widok wzdłuż osi c; b) Struktura krystaliczna  $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$ , widok wzdłuż osi a; c) Uwzględnienie cząsteczek imidazolu w kanałach  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$  bez silnych oddziaływań gospodarz-gość; d) Uwzględnienie cząsteczek imidazolu w kanałach  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$  z silnymi oddziaływaniami gospodarz-gość. Rysunek zaczerpnięto z Nat. Mater., 2009, 8, 831 za zgodą Nature Publishing Group [28]

Figure 12. a) Crystal structure of  $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$  viewed along the c axis; b) Crystal structure of  $\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$  viewed along the a axis; c) Included imidazole in a channel of  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$  without strong host-guest interaction; d) Included imidazole in a channel of  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$  with strong host-guest interaction. Reproduced from Nat. Mater., 2009, 8, 831 with permission from the Nature Publishing Group [28]

Do obydwu związków zostały wprowadzone cząsteczki imidazolu. Materiały te w temperaturze pokojowej wykazywały niską przewodność ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , podobnie jak sam imidazol), natomiast wzrastała ona znacznie w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  – do  $2,2 \cdot 10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$  dla  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$  i do  $1,0 \cdot 10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$   $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$ . Energie aktywacji wynosiły odpowiednio 0,6 eV i 0,9 eV. Różnice te najprawdopodobniej wynikają z różnej hydrofilowości kanałów. Bardziej hydrofobowe kanały sieci  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-ndc})$  oddziałują słabiej z cząsteczkami gości, dzięki czemu mają one większą swobodę poruszania się i przekaz protonu jest ułatwiony. Natomiast w przypadku związku  $\text{Im@Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-bdc})$  potencjalne ścieżki przewodzenia tworzone są przez bardziej hydrofilowe elementy szkieletu, co wpływa na występowanie silniejszych interakcji pomiędzy szkieletem a cząsteczkami imidazolu (Rys. 12 c,d). Pociąga to za sobą występowanie niższej przewodności. Nie trudno zauważyć, iż w tym przypadku sytuacja przedstawia się odwrotnie niż dla MOF-ów przewodzących w zależności od wilgotności, gdzie większa hydrofilowość kanałów była czynnikiem pożądanym dla zwiększenia przewodności protonowej.

Przykładem przewodzącego protonowo MOF-u, zawierającego jako cząsteczki gości 1,2,4-triazol, można podać sieć opartą na sodzie oraz anionie kwasu 2,4,6-trihydroksy-1,3,5-benzenosulfonowego,  $\beta\text{-PCMOF-2}(\text{TzH})_x$  [29] Wprowadzono do niej różne ilości TzH:  $x = 0,3; 0,45$  i  $0,6$ . Niezależnie od ilości wbudowanego 1,2,4-triazolu, przewodność protonowa mieściła się w zakresie  $1\text{--}5 \cdot 10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , w temperaturze  $150^\circ\text{C}$ , w warunkach bezwodnych, natomiast energie aktywacji dla poszczególnych ilości TzH były różne. Co więcej, przeprowadzono eksperyment polegający na skonstruowaniu wodorowego ogniwa paliwowego z  $\beta\text{-PCMOF-2}(\text{TzH})_{0,45}$  jako membraną. Uzyskano napięcie obwodu otwartego równe 1,18 V, w temperaturze

100°C przez 72 h, co dowodzi użyteczności przewodzących protonowo sieci metalo-organicznych jako membran ogniwo paliwowych.

### UWAGI KOŃCOWE

W przeglądzie tym zostały przedstawione przykłady przewodzących protonowo sieci metalo-organicznych, ich zastosowania oraz cechy, które są potrzebne aby przewodnictwo mogło wystąpić. Co ważne dla zagadnienia ogniwo paliwowych, MOF-y dzieli się zazwyczaj na dwa typy – przewodzące w zależności od wilgotności oraz niezależnie od niej. Pierwszy rodzaj jest podobny do Nafionu, który nie jest materiałem idealnym, dlatego też rozwój tej tematyki powinien podążać w stronę konstruowania układów uniezależnionych od obecności wody. Chcąc stworzyć nowatorski materiał, który spełniałby wymogi niezbędne do powszechnego zastosowania, należy skupić się nie tylko na tym, by uniezależnić jego przewodność od wody, ale równie ważne jest to, by był on stabilny w warunkach pracy ogniwa oraz by jego wytwarzanie było korzystne ekonomicznie. Sieci MOF, jako grupa materiałów mogących stanowić membranę ogniwo wodorowych, są jeszcze słabo zbadane pod tym kątem, jednakże mają duży potencjał, który będzie rozwijany w ciągu następnych lat.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 2688.
- [2] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, *MRS Bull.*, 2008, **33**, 421.
- [3] A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkara, T. Muraligantha, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 621.
- [4] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *ChemPlusChem*, 2016, **81**, 691.
- [5] P. Ramaswamy, N.E. Wong, G.K.H. Shimizu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5913.
- [6] S. Batten, N. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715.
- [7] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 610.
- [8] W. Weppner, K.-D. Kreuer, A. Rabenau, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, **122**, 208.
- [9] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *ChemPlusChem*, 2016, **81**, 691.
- [10] S. Kanda, K. Yamashita, K. Ohkawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, **52**, 3296.
- [11] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3144.
- [12] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9906.
- [13] H. Okawa, A. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyagawa, K. Yoneda, M. Ohba, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13516.
- [14] M. Sadakiyo, H. Okawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 5472.
- [15] S.S. Nagarkar, S.M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot, S.K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2638; *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 2676.



- [16] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.
- [17] A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2034.
- [18] W. J. Phang, H. Jo, W. R. Lee, J. H. Song, K. Yoo, B. Kim, C. S. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5142; *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 5231.
- [19] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850.
- [20] D. Matoga, M. Oszejca, M. Molenda, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 7637.
- [21] D. Matoga, K. Roztocki, M. Wilke, F. Emmerling, M. Oszejca, M. Fitta, M. Bałanda, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 2987.
- [22] D. Matoga, B. Gil, W. Nitek, A.D. Todd, C.W. Bielawski, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 4959.
- [23] W. Munch, K.D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert, *Solid State Ionics*, 2001, **145**, 437.
- [24] K.-D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 1281.
- [25] M. Casciola, U. Costantino, A. Calevi, *Solid State Ionics*, 1993, **61**, 245.
- [26] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 12780.
- [27] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13664.
- [28] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 831.
- [29] J.A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C.I. Ratcliffe, I.L. Moudrakovski, G.K.H. Shimizu, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 705.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 marca 2018