



Rola żelazowych szkieletów metaloorganicznych w procesach fotokonwersji dwutlenku węgla

Szymon Zdybel | Uniwersytet Gdański
<https://orcid.org/0000-0002-9640-3810>

Streszczenie

Słowa kluczowe:
żelazowe szkielety metaloorganiczne, fotoredukcja dwutlenku węgla, fotokataliza, fotokonwersja, MOF

W niniejszej pracy przedstawione zostały dane dotyczące szkieletów metaloorganicznych (ang. *metal-organic frameworks*, MOF-y), ze szczegółowym opisem związków należących do grupy żelazowych szkieletów metaloorganicznych (Fe-MOF). Przedstawiona została charakterystyka struktury materiałów wraz z wynikającymi z niej specyficznymi właściwościami, jakie posiadają Fe-MOF-y. Omówione zostały również metody otrzymywania opisywanych związków chemicznych z uwzględnieniem podziału na metody konwencjonalne oraz niekonwencjonalne. W kolejnych częściach artykułu przedstawione zostały techniki wykorzystywane w procesie charakterystyki fizykochemicznej tych materiałów chemicznych, takie jak dyfraktometria rentgenowska, spektroskopia Fourierowska w podczerwieni, Skaningowa Mikroskopia Elektronowa i inne. W końcowej części zostało przedstawione pojęcie fotoredukcji dwutlenku węgla do bardziej użytecznych produktów, takich jak kwas mrówkowy, metan czy metanol. Proces ten został opisany jako innowacyjne rozwiązanie jednego z najważniejszych problemów cywilizacyjnych, jakim jest krytyczna emisja gazów cieplarnianych, w szczególności CO₂, których wynikiem jest globalne ocieplenie klimatu. Zestawione zostały potencjalne korzyści wynikające z wykorzystywania żelazowych szkieletów metaloorganicznych jako fotokatalizatorów, na których powierzchni może zachodzić konwersja zaadsorbowanego dwutlenku węgla pod wpływem promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego.

The role of iron-based metal-organic frameworks in carbon dioxide photoconversion processes (Summary)

Keywords:
iron-based metal-organic frameworks, photoconversion, photocatalysis, photoreduction of carbon dioxide, MOF

This paper presents data on metal-organic frameworks (MOFs) with a detailed description of compounds belonging to the group of iron-based metal-organic frameworks (Fe-MOFs). The characteristics of the materials' structure and the resulting specific properties of Fe-MOFs are presented. The techniques of preparation of the described compounds are also discussed, including the division into conventional and unconventional methods. The following chapters present the techniques used in the process of physicochemical characterization of these chemical materials, including X-ray diffractometry, Fourier-transform spectroscopy in infrared, Scanning Electron Microscopy and others. In the final part of this paper, the concept of photoreduction of carbon dioxide to more valuable products such as formic acid, methane or methanol is presented. This process

is described as an innovative solution to one of the most important problems of civilization: the critical emission of greenhouse gases, especially CO₂, resulting in global warming. The potential benefits of using iron-based metal-organic frameworks as photocatalysts, on whose surface conversion of adsorbed carbon dioxide can occur under the influence of ultraviolet or visible radiation, are summarized.

1. Globalny problem środowiskowy

Spalanie paliw kopalnych przez człowieka powoduje nadmierną emisję gazów cieplarnianych, przede wszystkim dwutlenku węgla, do atmosfery. Skutkuje to wystąpieniem poważnych problemów środowiskowych i energetycznych (Li 2019: 1). Globalne ocieplenie stanowi jeden z największych problemów XXI wieku. Rokrocznie emisje gazów cieplarnianych utrzymują się na poziomie, który powoduje pogłębianie się zmian klimatycznych. Gazem cieplarnianym, którego emisja jest najwyższa, jest dwutlenek węgla – 80% całej emisji w 2019 roku (Parlament Europejski 2018). Emisje pozostałych gazów, takich jak metan, podtlenek azotu i innych, są często przedstawiane w postaci ekwiwalentu CO₂. Ilości emitowanego dwutlenku węgla w 2019 roku wraz z ekwiwalentami osiągnęły wartość ponad 400 mln ton (Parlament Europejski 2018).

Ze względu na nieustannie pogarszającą się globalnie jakość powietrza naukowcy na całym świecie prowadzą badania mające na celu wynalezienie metod ograniczania emisji gazów cieplarnianych lub swobodnego recyklingu tych lotnych odpadów (Parlament Europejski 2018). Jedną z metod posiadających potencjał w redukcji stężenia CO₂ w atmosferze jest jego fotoredukcja w obecności fotokatalizatorów i promieniowania słonecznego. W tym procesie dwutlenek węgla jest konwertowany do węglowodorów lub innych bardziej wartościowych produktów w środowisku wodnym lub gazowym. Fotokonwersja tym samym ma przypominać naturalną fotosyntezę, dzięki której szanse na zredukowanie stężenia CO₂ w atmosferze są wysokie (Li 2019: 1). Jednakże warto podkreślić znaczenie obojętnego charakteru cząsteczek dwutlenku węgla. Ta właściwość utrudnia jego aktywację oraz przekształcanie do przydatnych produktów, dlatego wymagana jest obecność wydajnych fotokatalizatorów, które biorąc udział w procesie, umożliwiają zajście redukcji i otrzymanie pożądaných efektów. Ponadto konkurencyjna reakcja generowania wodoru (ang. *hydrogen evolution reaction*), w wyniku której wytwarzany jest wodór, zmniejszając selektywność i wydajność fotokatalitycznej konwersji CO₂. Dlatego właśnie istotnym aspektem jest zaprojektowanie wydajnych fotokatalizatorów redukcyjnych, które przez wzgląd na swoją wysoką selektywność będą wydajnie przekształcać dwutlenek węgla (Li 2019: 1).

2. Szkielety metaloorganiczne – nowoczesne materiały z wielkim potencjałem

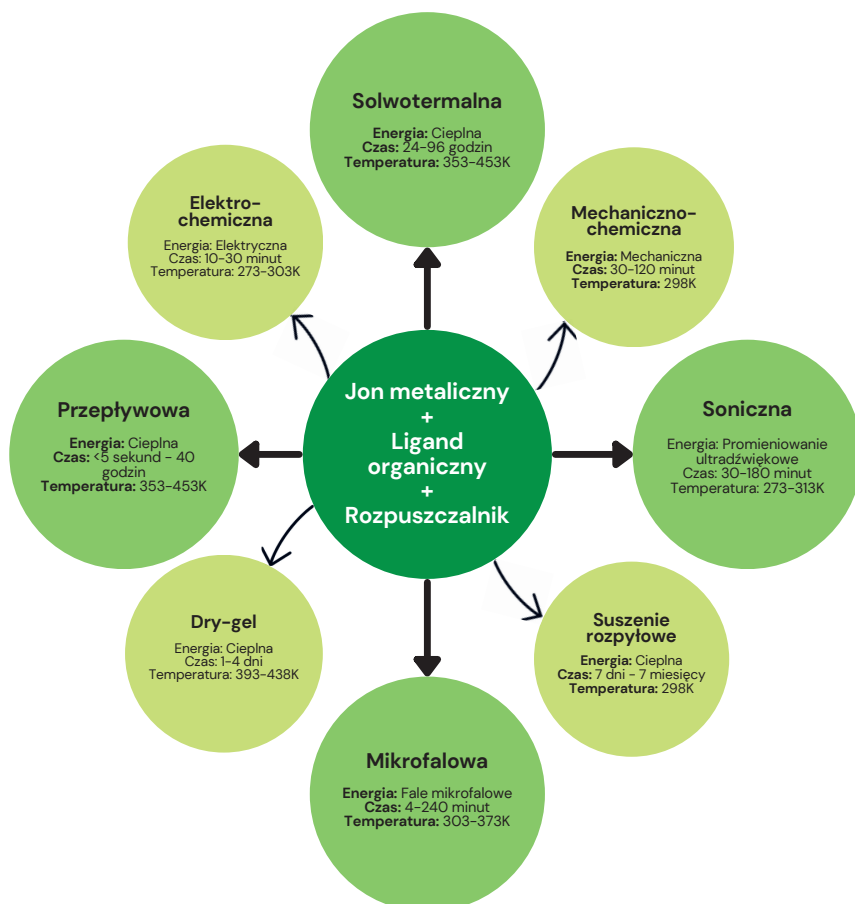
Szkielety metaloorganiczne (ang. *metal-organic frameworks*, MOF-y) to krystaliczne porowate materiały, których budowa składa się z dwóch zasadniczych elementów. Pierwszym z nich jest centrum składające się z jonu metalicznego, drugim zaś jest ligand organiczny łączący ze sobą poszczególne centra. Materiały te mogą posiadać budowę jedno-, dwu- albo trójwymiarową (Chmielewski 2020). Materiały należące do tej grupy chemicznej cieszą się dużym zainteresowaniem wśród naukowców. Jest to między innymi związane z tym, iż poprzez dobór odpowiedniej soli nieorganicznej lub organicznego ligandu na etapie projektowania syntezy możliwe jest uzyskanie materiału posiadającego odpowiednie właściwości. Tutaj możemy wyróżnić właściwości katalityczne, magnetyczne, optyczne oraz, przez wzgląd na ich wysoko rozwiniętą porowatą powierzchnię, zdolności sorpcyjne (Chmielewski 2020). Ostatnia z wymienionych cech powoduje, że materiały te są wykorzystywane w procesach magazynowania energii oraz gazów, w szczególności wodoru i metanu. Do innowacyjnych zastosowań, w których wykorzystywane są MOF-y, możemy zaliczyć również aplikacje medyczne (nośniki leków) oraz konwersję dwutlenku węgla z wykorzystaniem promieniowania słonecznego. Produktami procesu fotokonwersji może być tlenek węgla, metan, etanol, a także kwas mrówkowy i wiele innych (Chmielewski 2020).

Żelazowe szkielety metaloorganiczne (ang. *iron-based metal-organic frameworks*, Fe-MOF-y), zgodnie z wcześniej podaną definicją, w swojej budowie posiadają różnego rodzaju organiczne ligandy, natomiast centrum metaliczne składa się z jonów żelazowych na drugim (Fe^{2+}) lub trzecim stopniu utlenienia (Fe^{3+}). Niezwykłą zaletą Fe-MOF-ów są duże nienasycone centra metaliczne o bardzo wysokiej aktywności katalitycznej. Dzięki tej właściwości są one wykorzystywane w zaawansowanych procesach utleniania (ang. *advanced oxidation processes*, AOP), w szczególności w procesach degradacji zanieczyszczeń metodą Fentona oraz pokrewnych i innych (Joseph 2021: 2). Fe-MOF-y charakteryzują się międzyfazowym przeniesieniem elektronu, co w połączeniu z układem redoks Fe (III)/Fe (II) stanowi znakomitą recepturę na wydajny katalizator. Ze względu na obecność układu Fe-O w strukturze omawianych materiałów przeprowadzanie procesów degradacji fotokatalitycznej jest również bardziej ekonomicznie opłacalne względem innych szkieletów metaloorganicznych (Joseph 2021: 2).

2.1. Metody syntezy żelazowych szkieletów metaloorganicznych

Istnieje wiele metod, dzięki którym możliwa jest synteza żelazowych szkieletów metaloorganicznych. Większość z nich można zakwalifikować do jednej z dwóch grup. Pierwsza to metody konwencjonalne, druga to metody niekonwencjonalne (Joseph

2021: 3). Większość z omawianych w dalszym tekście metod została schematycznie przedstawiona na rysunku 1.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie wybranych metod syntezy Fe-MOF-ów

Źródło: Opracowanie własne na podstawie (Joseph 2021: 4).

2.1.1. Droga konwencjonalnej syntezy Fe-MOF-ów

Pierwsza z omawianych dróg syntezy żelazowych szkieletów metaloorganicznych opiera się na otrzymywaniu tych materiałów metodą solwotermalną lub hydrotermalną (Joseph 2021: 3). Zasada działania obydwu metod jest podobna, różnią się one jedynie wykorzystywanym rozpuszczalnikiem. W metodzie hydrotermalnej rozpuszczalnikiem jest woda, natomiast w metodzie solwotermalnej wykorzystywany jest dowolny rozpuszczalnik organiczny (Gecgel 2019: 1). W pierwszym etapie obu metod otrzymywane są prekursorzy szkieletów metaloorganicznych poprzez

uzyskanie mieszaniny żelazowej soli nieorganicznej z organicznym linkerem w środowisku rozpuszczalnika. Roztwór prekursora następnie umieszczany jest w szczelnym wkładzie zazwyczaj wykonanym z teflonu. Ten następnie zamykany jest w stalowym autoklawie (Gecgel 2019: 2). Mieszanina reakcyjna pod ciśnieniem autogenicznym następnie poddawana jest gradientowi temperatur do osiągnięcia temperatury bliskiej temperaturze wrzenia wykorzystanego rozpuszczalnika. Doprowadza to do uzyskania ciągłych zmian stężeń w równowadze produkt/prekursor. W chwili osiągnięcia poziomu krytycznego stężenia następuje samoczynne zarodkowanie i wzrost kryształów. Wynikiem tego zjawiska jest powstawanie krystalicznych porowatych szkieletów metaloorganicznych (Joseph 2021: 2).

2.1.2. Droga niekonwencjonalnej syntezy Fe-MOF-ów

Opisane w poprzednim podpunkcie metody konwencjonalne syntezy szkieletów metaloorganicznych posiadają liczne wady. Wynikają one z potrzeby wykorzystywania dużych ilości niebezpiecznych, często toksycznych rozpuszczalników organicznych, a także wykorzystywania dużych nakładów energetycznych wynikających z potrzeby stosowania wysokich temperatur. Te aspekty wykluczają komercyjne wykorzystywanie konwencjonalnych metod w przemyśle na dużą skalę (Lee 2013: 5).

W celu zredukowania niebezpiecznych dla środowiska odpadów badacze opracowali bardziej korzystne ekonomicznie niekonwencjonalne metody syntezy MOF-ów. Do tej grupy zaliczyć można między innymi syntezę mechaniczno-chemiczną, elektrochemiczną, dyfuzyjną oraz plazmową, a także metodę sucho-żelową (ang. *dry-gel*) (Joseph 2021: 5). Wszystkie wymienione metody posiadają potencjalną możliwość wykorzystania w dużej skali wynikających z nich korzyści, takich jak zmniejszenie ilości odpadów, obniżenie kosztów energetycznych prowadzenia procesu, a także zwiększenie wydajności otrzymywanych materiałów.

2.2. Techniki analityczne wykorzystywane w analizie jakościowej Fe-MOF-ów

Kontrola analityczna produktów otrzymanych w wyniku przeprowadzanej syntezy stanowi nieodzowny element procesów technologicznych. Przeprowadza się ją w celu potwierdzenia tożsamości otrzymanego związku, ale także w celu określenia morfologii powierzchni w przypadku materiałów chemicznych (ciał stałych) oraz właściwości strukturalnych, fizykochemicznych. Dodatkowym aspektem, jaki można określić podczas przeprowadzania kontroli analitycznej procesu, jest określenie wydajności oraz selektywności zachodzącej przemiany chemicznej lub fizycznej. W poniższym podpunkcie zaprezentowane zostały najpopularniejsze techniki analityczne wykorzystywane w laboratorium.

2.2.1. Dyfraktometria rentgenowska

Pierwszą z omawianych metod wykorzystywanych w kontroli analitycznej otrzymywania materiałów chemicznych jest dyfraktometria rentgenowska (ang. *X-ray diffraction*, XRD). Jest to technika wykorzystująca promieniowanie Röntgena w analizach krystalograficznych, dzięki którym możliwe jest określenie budowy wewnętrznej sieci krystalicznej (Uniwersytet Wrocławski 2022). Procesy wykorzystywane w dyfraktometrii rentgenowskiej zasadniczo opierają się na oddziaływaniu promieniowania X z elektronami znajdującymi się w próbce. W momencie zderzenia się fotonów z elektronami analizowanej próbki dochodzi do ich rozproszenia lub absorpcji (Uniwersytet Wrocławski 2022). W kontroli analitycznej otrzymywanych materiałów za pomocą techniki XRD możemy potwierdzić otrzymanie właściwych związków poprzez potwierdzenie ich struktury krystalicznej, a także możemy określić ich czystość. Zazwyczaj do tego celu wykorzystuje się dyfraktogramy substancji wzorcowych lub otrzymane wcześniej wyniki zamieszczone w publikacjach naukowych, w których omawiane są syntezy konkretnych materiałów. W czasie badania rejestruje się położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych grup płaszczyzn sieciowych (Uniwersytet Wrocławski 2022). Na dyfraktogramie, który stanowi wynik przeprowadzonej analizy, znajdują się położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych. Znaczny wpływ na postać dyfraktogramu mają wielkości analizowanych kryształitów (Uniwersytet Wrocławski 2022).

2.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Drugą z omawianych technik jest Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). Ideą SEM jest skanowanie powierzchni próbki analizowanej nanometrową wiązką elektronów generowaną w układzie elektrooptycznym mikroskopu. Jednym z ważniejszych parametrów SEM jest zdolność rozdzielczą (Grabowska 2015). Parametrami bezpośrednio wpływającymi na zdolność rozdzielczą są przede wszystkim rodzaj sygnału wykorzystywanego do wytworzenia obrazu, a także wykorzystana konstrukcja mikroskopu. Wspomniany sygnał z powierzchni próbki przekazywany jest do detektora, a wylatujący z niego sygnał determinuje jasność obrazu, który zaś wyświetlany jest na monitorze. Najważniejszym z sygnałów docierających do monitora jest niskoenergetyczny sygnał elektronów wtórnych. Liczba wyemitowanych elektronów wtórnych zawiera w sobie informacje o topografii powierzchni próbki. Większość elektronów opuszcza wypukłości, natomiast niewiele z nich zostaje, co skutkuje powstaniem kontrastu topograficznego (Grabowska 2015).

Technika ta wykorzystywana jest zazwyczaj do określenia topologii oraz morfologii powierzchni analizowanych próbek otrzymanego materiału. W badaniu tym możliwe jest określenie kształtu, a także wyznaczenie wymiarów obserwowanych kryształów.

2.2.3. Analiza izoterm adsorpcji

Następną z opisywanych metod wykorzystywanych w kontroli analitycznej po syntezie materiałów chemicznych jest analiza izoterm adsorpcji z fazy gazowej. Proces adsorpcji może zachodzić na drodze chemicznej – chemisorpcja – lub fizycznej – fizysorpcja. Adsorpcja opiera się na oddziaływaniach zachodzących na granicy powierzchni stykających się ze sobą faz, np. ciało stałe – ciecz (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej 2011). W celu wyróżnienia, czy w danym przypadku zachodzi adsorpcja fizyczna czy chemiczna należy zwrócić uwagę, poprzez jakie oddziaływania zachodzi wiązanie adsorbentu na powierzchni adsorbentu (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej 2011). W przypadku adsorpcji fizycznej wykorzystywane są oddziaływania międzycząsteczkowe, takie jak wiązania wodorowe oraz oddziaływanie sił Van der Waalsa, zaś jeżeli cząsteczki adsorbentu wiązane są na powierzchni w wyniku zajścia przemiany chemicznej, mamy wówczas do czynienia z adsorpcją chemiczną (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej 2011).

W kontroli analitycznej otrzymywanych szkieletów metaloorganicznych technika ta wykorzystywana jest w celu określenia zdolności sorpcyjnych badanego materiału. Po przeprowadzeniu analizy otrzymywane są między innymi informacje dotyczące powierzchni właściwej oraz średnicy porów wewnątrz struktury krystalicznej.

2.2.4. Spektroskopia Fourierska w podczerwieni – FTIR

Ostatnią ze szczegółowo omawianych wybranych technik wykorzystywanych w kontroli analitycznej procesu otrzymywania materiałów chemicznych jest spektroskopia Fourierska w podczerwieni (ang. *Fourier transform infrared*, FTIR). Zasada wykorzystywanego spektrometru w tej metodzie polega na tym, że generowane ze źródła światło pada na interferometr. W kolejnym etapie transformata Fouriera interferogramu odtwarza spektrum podczerwieni źródła światła. Widmo nie jest obserwowane bezpośrednio, lecz jest ono otrzymywane przez dokonanie transformaty Fouriera sygnału mierzonego w funkcji czasu (Starobrat 2020: 54). Wykorzystywanie FTIR pozwala na określenie charakterystycznych drgań dla grup, które są obecne w strukturze analizowanego związku. Widmo FTIR jest widmem charakterystycznym dla danej substancji, dlatego też analiza spektrofotometryczna Fouriera w podczerwieni w głównej mierze jest wykorzystywana do badań jakościowych. Warto zwrócić również uwagę na sporą zaletę opisywanej metody, którą jest możliwość analizy obecności dodatkowych substancji oraz ich oddziaływania z poszczególnymi grupami związku pierwotnego (Starobrat 2020: 54).

2.2.5. Pozostałe techniki analityczne

Wyżej opisane metody kontroli analitycznej otrzymanych materiałów stanowią jedynie niewielką część wszystkich technik wykorzystywanych w analizie ilościowej i jakościowej. Są to natomiast bardzo powszechnie stosowane metody, które cechują się dokładnością i uniwersalnością.

Pozostałymi technikami, na które również warto zwrócić uwagę podczas planowania syntezy szkieletów metaloorganicznych, są między innymi spektroskopia Ramana, wykorzystywana do potwierdzenia struktury krystalicznej badanego związku, oraz spektroskopia UV-VIS. Jedną z bardziej dokładnych technik jest Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (ang. Transmission Electron Microscopy, TEM). Jest to metoda bardzo kosztowna w użytkowaniu, natomiast rozdzielczość pozyskiwanych obrazów jest zdecydowanie wyższa niż w przypadku SEM, co jest konsekwencją technologii wytwarzania obrazu analizowanej próbki. W metodzie TEM wiązka elektronowa częściowo wnika do wnętrza obserwowanego materiału (Grabowska 2015).

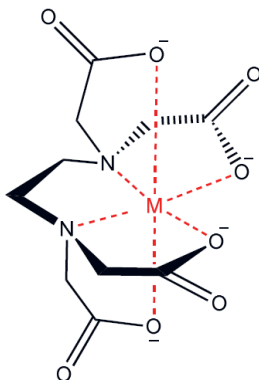
3. Zróżnicowana struktura żelazowych szkieletów metaloorganicznych

Wszeczhronne zastosowanie szkieletów metaloorganicznych, między innymi w procesach adsorpcji, separacji, magazynowania, katalizy oraz wielu innych, jest zależne w głównej mierze od porowatości, funkcjonalności ligandów, sposobów powstawania oddziaływań koordynacyjnych, wielkości i rodzajów metalicznych klastrów oraz integralności strukturalnej. Porowate związki koordynacyjne zawierające podobny rdzeń metaliczny mogą charakteryzować się zróżnicowanymi właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi przez wzgląd na obecność różnych ligandów organicznych. Tym samym w celu zaprojektowania odpowiedniego materiału konieczne jest posiadanie wiedzy o klastrach metalicznych, ligandach oraz środowisku chemicznym syntezy (Joseph 2021: 7). W tej części zostaną przedstawione informacje dotyczące przede wszystkim organicznych „linkerów”, ale również tworzenia się połączeń między jonami metalicznymi, a także klastrowych jednostek występujących w różnego rodzaju żelazowych szkieletach metaloorganicznych.

3.1. Fe-MOF-y dwukleszczowe (ditopiczne)

Ligandy kleszczowe (chelatowe) to związki chemiczne, które w swojej strukturze zawierają dwa lub więcej atomów posiadających wolne pary elektronowe umożliwiające koordynację atomu centralnego (Grubba 2015). Związki kompleksowe zawierające ligandy chelatowe cechują się wyższą trwałością niż związki kompleksowe, które zawierają ligandy koordynujące wyłącznie jedną wolną parą elektronową (Grubba 2015). Ligandy kleszczowe, które tworzą wiązanie koordynacyjne z jonem metalu,

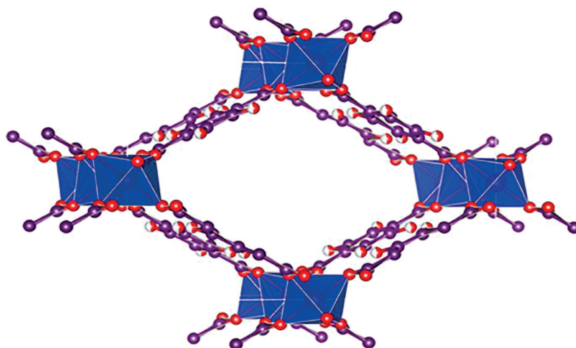
tworzą pierścienie. Schematyczne przedstawienie takiej struktury zostało przedstawione na rysunku 2. Takie układy przestrzenne powodują, iż powstałe kompleksy są wyjątkowo trwałe (Grubba 2015).



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie struktur pierścieniowych w kompleksach metali i ligandów chelatowych

Źródło: (Wikipedia 2005).

Typowymi przedstawicielami omawianej grupy ligandów są liniowe dikarboksylany. Przykładem takiego ligandu może być kwas 1,4-benzenodikarboksylowy (1,4-BDC), który powszechnie wykorzystywany jest do projektowania elastycznych struktur o wysokich właściwościach sorpcyjnych (Joseph 2021: 7). Żelazowym szkieletem metaloorganicznym, który w swojej strukturze posiada dwukleszczowy ligand, jest MIL-53(Fe). Jego centrami metalicznymi są oktaedryczne klastry FeO_6 , które koordynowane przez 1,4-BDC tworzą zygawkowate łańcuchy (ang. *zigzag chains*). Każda cząsteczka organicznego linkera koordynuje dwie różne cząsteczki FeO_6 , tworząc trójwymiarowy szkielet zawierający romboedryczne wolne przestrzenie, które możemy zaobserwować na rysunku 3.



Rysunek 3. Trójwymiarowa struktura MIL-53(Fe)

Źródło: (Joseph 2021).

3.2. Fe-MOF-y trójkleszczowe (tritopiczne)

Żelazowe szkielety metaloorganiczne utworzone w oparciu o ligandy dwukleszczowe są podatne na działanie wilgoci. Z tego powodu projektowanie struktur Fe-MOF-ów zostało wzbogacone o wykorzystanie organicznych ligandów trójkleszczowych (Joseph 2021: 8). W tej grupie ligandów największą popularnością cieszy się kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy (H_2BTC). Przykładowym szkieletem jest MIL-100(Fe) posiadający trójwymiarową strukturę tetraedralną. Tego rodzaju rozmieszczenie przestrzenne atomów jest typowe dla zeolitycznych szkieletów imidazolowych (ang. *zeolitic imidazolate frameworks*, ZIFs). Tetraedryczna struktura MIL-100(Fe) powstaje w wyniku koordynowania klastrów $[Fe_3(\mu_3-O)(COO)_6]$, określanych mianem drugorzędowych jednostek budulcowych (ang. *secondary building units*, SBU) poprzez H_2BTC (Joseph 2021: 8). Analogicznie do szkieletów ditopicznych organiczny ligand łączy ze sobą niezależne cząsteczki w przestrzeni, natomiast ze względu na poziom skomplikowania poszczególnych molekuł powstające kompleksy posiadają jeszcze większą trwałość (Joseph 2021: 8).

3.3. Fe-MOF-y czterokleszczowe (tetraptopiczne)

Ostatnią z omawianych grup żelazowych szkieletów metaloorganicznych są te materiały, które w swojej strukturze posiadają najbardziej rozbudowane czterokleszczowe ligandy organiczne. Wykazano, że zasadowość oraz liczba grup koordynujących, obecnych w linkerach należących do tej grupy, mają znaczny wpływ na stabilność otrzymywanych Fe-MOF-ów. Tym samym kompleksy otrzymywane w oparciu o ligandy tetraptopiczne wykazują bardzo dużą stabilność, zarówno w pH kwaśnym, jak i zasadowym (Joseph 2021: 9). Przykładem materiału należącego do tej grupy jest MIL-127(Fe), który wykazuje jeszcze większą stabilność niż opisywany wcześniej MIL-100(Fe). Ligandem czterokleszczowym obecnym w strukturze MIL-127(Fe) jest (TazBz), czyli azobenzeno-3,3',5,5'-tetrakarboksylan, który koordynuje oktaedryczne trimery jonów żelaza (Fe^{3+}) (Joseph 2021: 9).

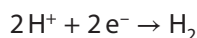
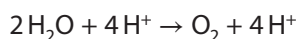
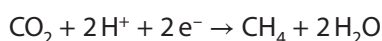
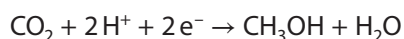
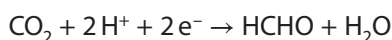
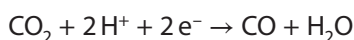
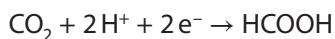
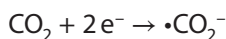
4. Rola żelazowych szkieletów metaloorganicznych w procesach fotokonwersji dwutlenku węgla

Fotokataliza jest to proces polegający na inicjowaniu przemiany chemicznej przez obniżenie energii aktywacji lub zmianę szybkości reakcji poprzez działania promieniowaniem z zakresu ultrafioletowego oraz widzialnego (Sadeghi 2018: 1). W zależności od sposobu oddziaływania kwantu promieniowania słonecznego z układem wyróżnić można reakcję sensybilizowaną oraz katalizowaną fotoreakcję. W przypadku pierwszego mechanizmu padający kwant promieniowania świetlnego powoduje wzbudzenie elektronu w paśmie podstawowym, a w następstwie przeniesienie

ładunku w kierunku reagentów. Natomiast drugi mechanizm zachodzi w kierunku odwrotnym, czyli dochodzi do wzbudzenia substratów, a następnie do dalszej reakcji z fotokatalizatorem (Politechnika Wrocławska 2020).

4.1. Fotokatalityczna redukcja dwutlenku węgla

W ciągu ostatnich dekad opracowywano liczne programy polityki zarządzania ochroną środowiska, wśród nich wyróżnić można proces fotokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla, który jest popularną technologią stosowaną do przetwarzania CO₂ w bardziej korzystne produkty. Fotoredukcja dwutlenku węgla stanowi złożony proces, który składa się ze skomplikowanych reakcji łańcuchowych przedstawionych w poniższych równaniach (Li 2014: 2).



Wyżej wspomniane reakcje wchodzące w skład fotokatalizy heterogenicznej zachodzą pomiędzy fotokatalizatorami obecnymi w fazie stałej a reagentami znajdującymi się w fazie gazowej oraz ciekłej (Politechnika Wrocławska 2020). Przykładowymi procesami zachodzącymi w trakcie opisywanej przemiany są, między innymi, utlenianie, odwodornienie, osadzanie metali i wiele innych (Politechnika Wrocławska 2020).

4.2. Fe-MOF-y w procesach fotokonwersji CO₂

Żelazowe szkielety metaloorganiczne, które można opisać jako krystaliczne porowate materiały, ze względu na swoje właściwości strukturalne są w procesach fotokonwersji dwutlenku węgla obiecującymi materiałami. Ich różnorodność oraz uniwersalność powodują, że stają się one coraz popularniejszym obiektem rozważań w środowisku badaczy.

Ze względu na swoją rozwiniętą porowatą powierzchnię właściwą, której wymiary, stabilność oraz kształty struktury przestrzennej mogą być modyfikowane w zależności od wykorzystanego ligandu organicznego, mogą z wysoką wydajnością adsorbować CO₂ z powietrza. W kolejnym etapie następuje działanie promieniowaniem

słonecznym, co powoduje zajście kaskady przemian chemicznych prowadzących do pozyskiwania bardziej korzystnych produktów (Sadeghi 2018: 10).

Perspektywa otrzymywania prostych węglowodorów, np. metanu oraz ich pochodnych, takich jak kwas mrówkowy, aldehyd mrówkowy czy etanol z zanieczyszczonego powietrza, potęguje zainteresowanie wobec nie tylko Fe-MOFs, ale szkieletów metaloorganicznych w pojęciu ogólnym (Sadeghi 2018: 10).

Bibliografia

Chmielewski M.J., 2020, *Chemia MOF-ów (z ang. Metal-Organic Framework)*, Badania. Uniwersytet Warszawski, <https://www.mchmielewski.pl/badnia/> [dostęp: 31.05.2022].

Gecgel C., 2019, *Comparison of MIL-101(Fe) and amine-functionalized MIL-101(Fe) as photocatalysts for the removal of imidacloprid in aqueous solution*, „Journal of the Iranian Chemical Society”, Vol. 16.

Grabowska B., 2015, *Metody mikroskopowe w inżynierii materiałowej. Mikroskopia elektronowa*, 14.04.2015, <http://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/NTBwIM-cw5-instrukcja.pdf> [dostęp: 31.05.2022].

Grubba R., 2015, *Związki kompleksowe*, 2.10.2015, <http://www.kchn.pg.gda.pl/didactics/nanolab/cw2.pdf> [dostęp: 31.05.2022].

Joseph J., 2021, *Iron based metal organic framework: Synthesis, structure and current technologies for water reclamation with deep insight into framework integrity*, „Chemosphere”, Vol. 284, No. 131171.

Lee, Y.R., 2013, *Synthesis of metal-organic frameworks: a mini review*, „Korean Journal of Chemical Engineering”, Vol. 30.

Li X., 2019, *Hydrophobic Polyoxometalate-Based Metal-Organic Framework for Efficient CO₂ Photoconversion*, „ACS Applied Materials & Interfaces”, Vol. 11, No. 29.

Li K., 2014, *A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors*, „Catalysis Today”, Vol. 224.

Parlament Europejski, 2018, *Infografika: Emisje gazów cieplarnianych w Unii Europejskiej*, 7.03.2018, <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20180301STO98928/infografika-emisje-gazow-cieplarnianych-w-unii-europejskiej> [dostęp: 31.05.2022].

Politechnika Wrocławska, 2020, *Analiza właściwości fotokatalizatorów.*, 28.06.2020, http://www.paliwa.pwr.wroc.pl/files/AM_-_cwiczenie_N3.pdf [dostęp: 31.05.2022].

Sadeghi N., 2018, *Optimization and modeling of CO₂ photoconversion using a response surface methodology with porphyrin-based metal organic framework*, „Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis”, Vol. 125.

Starobrat A., 2020, *Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne*, Warszawa.

Uniwersytet Wrocławski, 2022, *Dyfraktometr proszkowy i bazy proszkowe. Identyfikacja substancji na podstawie dyfraktogramów proszkowych*, https://profile.chem.uni.wroc.pl/uploads/units_files/111/XRDpowders_instrukcja_final.pdf [dostęp: 31.05.2022].

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 2011, *Opis teoretyczny izoterm adsorpcji z fazy gazowej*, 28.02.2011, <https://phavi.umcs.pl/at/attachments/2017/0324/150645-cwiczenie1.pdf> [dostęp: 31.05.2022].

Wikipedia, 2005, *EDTA*, 22.04.2005, <https://pl.wikipedia.org/wiki/EDTA> [dostęp: 31.05.2022].

Biogram

Szymon Zdybel – inżynier, chemik, student drugiego stopnia kierunku Biznes Chemiczny na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego zainteresowania naukowe obejmują technologię środowiskową, materiały chemiczne, nanocząstki oraz metody chemii komputerowej.

Szymon Zdybel – engineer, chemist, master's degree student in Chemical Business at the Faculty of Chemistry, University of Gdańsk. His research interests include environmental technologies, chemical materials, nanoparticles and chemometrics.