Uniwersytet Gdański

Wydział Chemii

Katedra Technologii Środowiska

Rozprawa doktorska

Fotoaktywne materiały funkcjonalne na bazie szkieletu metalo-organicznego NH_2-MIL-125 (Ti)

mgr Mateusz Adam Baluk

Promotor:

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Aleksandra Pieczyńska

Gdańsk 2026

PODZIĘKOWANIA

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Pani prof. dr hab. inż. Adrianie Zaleskiej-Medynskiej, Promotorce niniejszej pracy, za cenne wskazówki, wsparcie merytoryczne, życzliwość oraz poświęcony czas na każdym etapie jej powstawania. Dziękuję za inspirację naukową, motywację do pogłębiania wiedzy oraz stworzenie warunków sprzyjających rozwojowi naukowemu. Szczególne podziękowania kieruję również do Pani dr inż. Aleksandry Pieczyńskiej, Promotorki pomocniczej, za nieocenioną pomoc, zaangażowanie, cierpliwość oraz liczne uwagi i sugestie, które miały istotny wpływ na ostateczny kształt tej pracy.

Serdecznie dziękuję także dr. inż. Pawłowi Mazierskiemu, dr Magdalenie Miodyńskiej-Melzer, dr Joannie Drzeżdżon, mgr. Damianowi Makowskiemu oraz dr inż. Emilii Gontarek-Castro za okazaną pomoc, życzliwość, cenne rozmowy oraz wsparcie w trakcie realizacji badań i przygotowywania niniejszej pracy. Również dziękuję Annie Czaji, Marcie Makowskiej i Patrycji Laszuk za wszelkie wsparcie w trakcie studiów i doktoratu.

Wyrazy wdzięczności składam również wszystkim innym niewymienionym współpracownikom, koleżankom i kolegom z pracy, którzy swoją pomocą, życzliwością i wsparciem przyczynili się do powstania tej pracy.

Pracę tę dedykuję moim nauczycielkom chemii, które rozbudziły we mnie pasję do tej dziedziny i zainspirowały mnie do podjęcia studiów chemicznych. Szczególnie dedykuję ją Pani Danucie Karpisz, nauczycielce z Gimnazjum nr 3 w Płocku, która rozpaliła moją miłość do chemii oraz Pani Wandzie Bieńkowskiej, nauczycielce chemii z L.O. im. Małachowskiego w Płocku, której zaangażowanie, wiedza i pasja miały ogromny wpływ na wybór mojej drogi naukowej.

Ponadto dedykuję tę pracę mojej Mamie, Elżbiecie Baluk, za jej troskę, siłę, cierpliwość i wiarę we mnie, które były dla mnie ogromnym oparciem. Dedykację tę kieruję również do mojej siostrzenicy, Gabrieli Jankowskiej, z życzeniem, aby zawsze z odwagą podążała za swoimi marzeniami i pasjami

Badania zostały sfinansowane w ramach projektów Narodowego Centrum Nauki, OPUS 21 pt. *Rola cieczy jonowych w fotokonwersji CO_2* nr UMO-2021/41/B/ST4/00849 oraz PRELUDIUM 49 pt. *Nowe kompozyty modyfikowanych TiO_2 NTs z nano-MOFs do fotokonwersji CO_2 do paliw słonecznych* nr UMO-2023/49/N/ST5/01046.

NARODOWE CENTRUM NAUKI

SPIS TREŚCI

Skróty 6

Streszczenie 8

Abstract 9

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA 10

I.1. Szkielety metalo-organiczne 10

I.1.1. Budowa i skład 10

I.1.2. Historia MOF-ów 11

I.1.3. Właściwości materiałów typu MOF 12

I.1.4. Synteza materiałów typu MOF 13

I.2. Fotokataliza heterogeniczna 17

I.2.1. Informacje ogólne 17

I.2. MOF-y wykorzystywane w fotokatalizie 19

I.3. NH_2-MIL-125 (Ti) 22

I.3.1. Historia i właściwości materiałów typu MIL-125 (Ti) 22

I.3.2 Zastosowanie NH_2``-MIL-125 (Ti) w fotokatalizie 26

I.3.3. Inne wybrane materiały typu MOF na bazie tytanu 35

I.4. Podsumowanie 38

II. CEL I ZAKRES PRACY 39

III. METODYKA BADAWCZA 42

III.1. Preparatyka materiałów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) 42

III.2. Charakterystyka właściwości materiałów 42

IV. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA 45

IV.1. Artykuł A1 45

IV.2. Artykuł A2 51

IV.2. Artykuł A3 56

IV.2. Artykuł A4 60

V. WNIOSKI 66
VI. LITERATURA 69
VII. DOROBEK NAUKOWY I DZIAŁALNOŚĆ POZANAUKOWA 91
VII.1. Publikacje z listy filadelfijskiej 91
VII.2. Inne teksty naukowe 95
VII.3. Patenty i zgłoszenia patentowe 96
VII.4. Kierowanie projektami naukowymi 97
VII.5. Uczestnictwo w projektach i grantach 98
VII.6. Nagrody i osiągnięcia 99
VII.6.1. Nagrody i wyróżnienia 99
VII.6.2. Stypendia 102
VII.7. Wystąpienia konferencyjne (referaty i postery) 103
VII.8. Działalność popularyzacyjna i pozanaukowa 114
9. ZAŁĄCZNIKI ARTYKUŁÓW A1-A4 118
9.1. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A1) z materiałami uzupełniającymi 118
9.2. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A2) z materiałami uzupełniającymi 160
9.3. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A3) z materiałami uzupełniającymi 210
9.4. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A4) z materiałami uzupełniającymi 238
10. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A1 296
11. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A2 304
12. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A3 313
12. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A4 321

Skróty

- AM 1.5G: filtr optyczny emitujące standardowe widmo promieniowania słonecznego (ang. Air Mass 1.5 Global)
- BET: metoda Brunauera–Emmetta–Tellera stosowana do wyznaczania powierzchni właściwej
- BK7: filtr optyczny ograniczający zakres promieniowania (λ >300 nm)
- CB: pasmo przewodnictwa (ang. *conduction band*)
- CBM: krawędź pasma przewodnictwaa (ang. *conduction band minimum*)
- DMF: N,N-dimetyloformamid
- DRS: spektroskopia rozproszonego odbicia (ang. *diffuse reflectance spectroscopy*)
- EDS: spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*)
- FTIR: spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *fourier-transform infrared spectroscopy*)
- GC-MS: chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (ang. *gas chromatography–mass spectrometry*)
- Headspace-GC-MS: analiza fazy nadpowierzchniowej metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas
- HOCO: najwyżej obsadzony orbital krystaliczny (ang. Highest Occupied Crystal Orbital)
- HOMO: najwyżej obsadzony orbital molekularny (ang. Highest Occupied Molecular Orbital)
- ICP: spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ang. *inductively coupled plasma spectroscopy*)
- IUPAC: Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
- LED: dioda elektroluminescencyjna (ang. *light-emitting diode*)
- LUCO: najniżej nieobsadzony orbital krystaliczny (ang. Lowest Unoccupied Crystal Orbital)
- LUMO: najniżej nieobsadzony orbital molekularny (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
- MeOH: metanol

- MIL: skrót używany dla grupy materiałów/szkieletów metaloorganicznych opracowanych przez Instytut Lavoisiera we Francji (ang. Materials of Institut Lavoisier)
- HKUST: skrót używany dla grupy materiałów / szkieletów metaloorganicznych opracowanych przez Uniwersytet Nauki i Technologii w Hongkongu (ang. Hong Kong University of Science and Technology)
- WSU: skrót używany dla grupy materiałów/szkieletów metaloorganicznych opracowanych przez Uniwersytet Stanowy Waszyngtonu (ang. Washington State University)
- MOF: szkielet metalo-organiczny (ang. *metal–organic framework*)
- NPs: nanocząstki (ang. *nanoparticles*)
- PL: fotoluminescencja / spektroskopia fotoluminescencji (ang. *photoluminescence*)
- SEM: skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*)
- SBU: drugorzędowa jednostka budulcowa (ang. *secondary building unit*)
- TEM: transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *transmission electron microscopy*)
- TEA: trietyloamina
- TEOA: trietanoloamina
- TGA: analiza termograwimetryczna (ang. *thermogravimetric analysis*)
- TPOT: tetraizopropanolan tytanu(IV)
- TBOT: tetrabutanolan tytanu(IV)
- UV: promieniowanie ultrafioletowe
- UV-Vis: zakres promieniowania ultrafioletowego i widzialnego
- VB: pasmo walencyjne (ang. *valence band*)
- VBM: krawędź pasma walencyjnego (ang. *valence band edge*)
- Vis: zakres promieniowania widzialnego
- XPS: spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*)
- XRD: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (ang. *X-ray diffraction*)

Streszczenie

Do globalnych wyzwań, przed którymi stoi współczesny świat, należą zanieczyszczenie środowiska, nasilający się efekt cieplarniany oraz kurczące się zasoby paliw kopalnych jako konwencjonalnych źródeł energii. Dlatego konieczne jest podjęcie działań umożliwiających ograniczenie emisji zanieczyszczeń lub zmniejszenie ich negatywnego wpływu. W niniejszej pracy skupiono uwagę na otrzymaniu nowych fotokatalizatorów, które wykorzystano jako potencjalne materiały do fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych, fotogenerowaniu wodoru jako zielonego paliwa, jak również fotokonwersji dwutlenku węgla do użytecznych paliw.

Przeprowadzone prace badawcze obejmowały otrzymanie i charakterystykę czterech serii fotokatalizatorów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti). W pierwszej serii otrzymano 2 typy materiałów - hybrydowe złożone z szkieletu metalo-organicznego, TiO_2 i nanocząstek metali szlachetnych oraz pochodne szkieletów modyfikowane nanocząstkami metali szlachetnych. Materiały te zostały przetestowane w modelowych reakcjach fotokatalitycznych degradacji fenolu, jak również w fotogenerowaniu wodoru. Druga seria materiałów była związana z opracowaniem metody modyfikacji NH_2-MIL-125 (Ti) miedzią i/lub srebrem poprzez metalację, fotoosadzanie lub inkorporację. Otrzymane materiały wykorzystano w reakcji fotokonwersji CO_2 do kwasu mrówkowego pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. W trzeciej serii materiałów znalazły się szkielety metalo-organiczne, które zostały otrzymane w wyniku opracowanej nowej metody wtrysku na gorąco i przetestowane w reakcji fotodegradacji fenolu. Otrzymane tą metodą proszki zostały również porównane do materiałów otrzymanych klasyczną metodą solwotermalną. Na podstawie nowej procedury syntezy otrzymano materiały do czwartej serii badań, które zawierały pochodne tlenkowe NH_2-MIL-125 (Ti) modyfikowane Cu, Ni lub Co. Fotokatalizatory z tej serii zostały zbadane w reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń z jednoczesnym generowaniem wodoru z wykorzystaniem naturalnych wód morskich jako medium reakcyjnego. Ponadto wszystkie otrzymane materiały z czterech serii kompleksowo scharakteryzowano pod względem fizykochemicznym oraz w każdej z serii badań zaproponowano mechanizm fotoreakcji.

W wyniku przeprowadzonych licznych badań zaproponowano stabilne fotokatalizatory oraz układy do reakcji fotokatalitycznych. Dzięki badaniom zwiększono wkład naukowy w dziedzinę szkieletów metalo-organicznych – a zwłaszcza w chemię NH_2-MIL-125 (Ti), oraz przedstawiono aplikacyjny potencjał tego materiału.

Abstract

The global challenges facing the modern world include environmental pollution, the intensifying greenhouse effect, and the dwindling resources of fossil fuels as conventional energy sources. Therefore, it is necessary to take measures to reduce pollutant emissions or mitigate their negative impact. This work focuses on the development of new photocatalysts that can be used as potential materials for the photodegradation of organic pollutants, the photogeneration of hydrogen as a green fuel, and the photoconversion of carbon dioxide into useful fuels.

The research involved the preparation and characterization of four series of photocatalysts based on NH_2-MIL-125 (Ti). The first series yielded two types of materials: hybrids composed of a metal-organic framework, TiO_2, and noble metal nanoparticles, and framework derivatives modified with noble metal nanoparticles. These materials were tested in model photocatalytic reactions of phenol degradation and hydrogen photogeneration. The second series of materials involved developing a method to modify NH_2-MIL-125 (Ti) with copper and/or silver via metallation, photodeposition, or incorporation. The resulting materials were used for the photoconversion of CO_2 to formic acid under visible-light irradiation. The third series of materials included metal-organic frameworks obtained using a new hot injection molding method and tested for photodegradation of phenol. The powders obtained by this method were also compared to materials obtained by the classical solvothermal method. Based on the new synthetic procedure, materials for the fourth series of studies were obtained, which contained NH_2-MIL-125 (Ti) oxide derivatives modified with Cu, Ni, or Co. The photocatalysts from this series were tested in the photodegradation of pollutants with simultaneous hydrogen generation using natural seawater as the reaction medium. Furthermore, all materials obtained from the four series were comprehensively characterized in terms of their physicochemical properties, and a photoreaction mechanism was proposed.

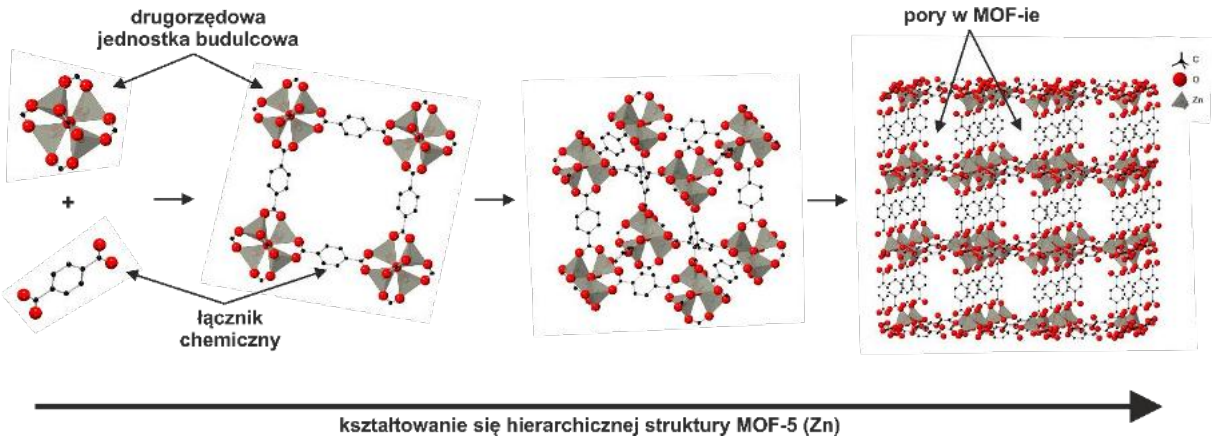
Based on numerous studies, stable photocatalysts and photocatalytic reaction systems have been proposed. This research has increased the scientific contribution to the field of metal-organic frameworks – particularly to the chemistry of NH_2-MIL-125 (Ti) and demonstrated the application potential of this material.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

I.1. Szkielety metalo-organiczne

I.1.1. Budowa i skład

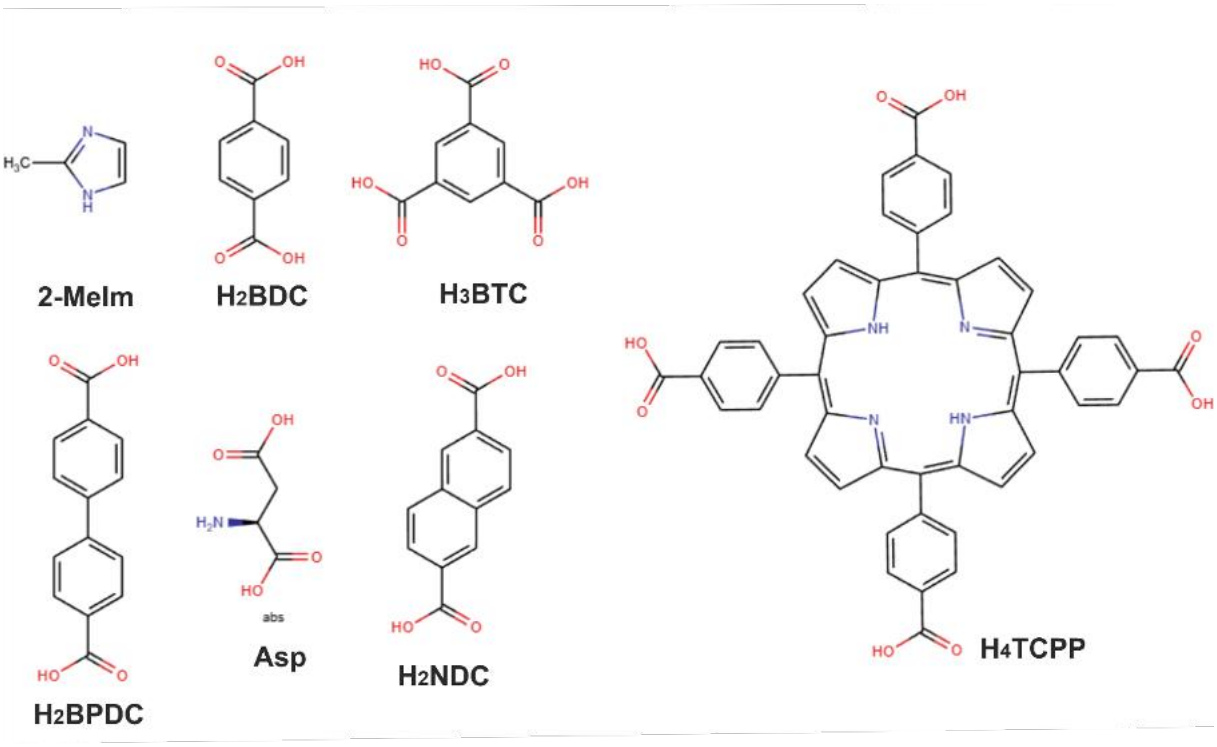
Szkielety metalo-organiczne (MOF-y) zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) to sieć koordynacyjna złożona z ligandów organicznych zawierających potencjalne puste przestrzenie [1]. Są to materiały porowate złożone z drugorzędowych jednostek budulcowych (ang. *secondary building units*, SBUs), które łączą się łącznikiem chemicznych (**Rysunek 1**).



Rysunek 1. Schemat budowy i wzrostu struktury MOF na przykładzie MOF-5 (Zn) (rysunek autorski, struktury MOF-5 zostały wygenerowane za pomocą programu CrystalMaker, z wykorzystaniem danych krystalograficznych karty nr 4340008 pobranych z Crystallography Open Database, rozmiar i kolor atomów umowny).

Łączniki chemiczne to związki organiczne, które mają grupy wiążące – grupę karboksylową, fosforanową, imidazolową lub inną – zdolne do oddziaływania z centrum metalicznym poprzez wiązania koordynacyjne [2]. Liczba związków chemicznych, które mogą służyć jako łączniki w MOF-ach, jest duża. Związki łączące drugorzędowe jednostki budulcowe charakteryzują się sztywnością i zazwyczaj ditopową, tritopową, tetratopową, hexatopową, oktatopową lub dodekatopową geometrią kształtu. Najprostszym i najpopularniejszym związkiem organicznym stosowanym jako łącznik w MOF-ach jest kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy – zwyczajowo kwas tereftalowy (w MOF-2 [3], MOF-5 [3], MIL-125 [4]) oraz kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy – zwyczajowo kwas trimesowy (w HKUST-1 [5], MIL-100 [6], MIL-96 [7]). Bardziej złożonymi związkami mogą być kwas mezo-tetra(4-karboksyfenylo)porfirynowy (w

PCN-222 [8], MOF-808 [9]) czy kwas 4′,4″,4‴,4⁗-(eten-1,1,2,2-tetrail)-tetrabifenyl-4-karboksylowy (w WSU-5 [10], Hf-ETCC [11]). Wzory półstrukturalne przykładowych łączników chemicznych zostały przedstawione na **Rysunku 2**.

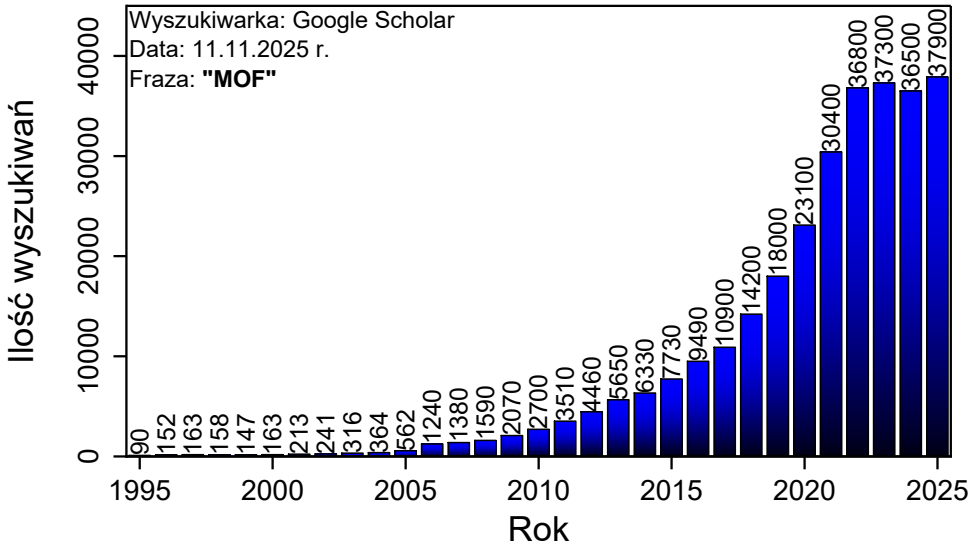


Rysunek 2. Wzory półstrukturalne przykładowych łączników chemicznych mogących tworzyć MOF-y: 2-methyloimidazol (2-MeIm), kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy (zwyczajowo kwas tereftalowy, H_2BDC), kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy (zwyczajowo kwas trimesowy, H_3BTC), kwas 4,4'-bifenylodikarboksylowy (H_2BPDC), kwas asparaginowy (Asp), kwas 2,6-naftalenodikarboksylowy (H_2NDC), kwas mezo-tetra(4-karboksyfenylo)porfirynowy (H_4TCPP) (rysunek autorski, wzory strukturalne zostały utworzone w programie Reaxys Elsevier z wykorzystaniem edytora MarvinJS)

I.1.2. Historia MOF-ów

Historycznie za pierwsze szkielety metalo-organiczne, które wykazywały wysoką porowatość, uznaje się cząstki typu MOF-5 opracowane i opublikowane przez grupę profesora Omara Yaghiego w 1999 r. w czasopiśmie „Nature" [12]. Wprawdzie wcześniej ta grupa badawcza opisywała również podobne materiały min.: MOF-2 oraz MOF-3 [13], ale nie charakteryzowały się one wysokimi właściwościami sorpcyjnymi jak MOF-5. Trzeba zauważyć, że już w 1995 r. Yaghi opublikował pracę [14], w której po raz pierwszy pojawił się termin „szkielety metalo-organiczne". Określał on jednak skład i strukturę związku - szkielet zbudowany z jonu

miedzi oraz 4,4′-bipirydyny. Dopiero później termin „szkielet metalo-organicznego” używany był do nazywania materiałów, które charakteryzowały się nie tylko odpowiednim składem i strukturą, ale również sztywnością i porowatością [2]. Na podstawie liczby wyszukiwań frazy „MOF” (**Rysunek 3**) można zauważyć, że od 1995 r. nastąpił dynamiczny wzrost zainteresowania szkieletami metalo-organicznymi, co bezpośrednio koreluje z gwałtowanym przyrostem liczby publikacji i innych tekstów naukowych. Po roku 2022 widoczna jest stabilizacja wartości wyszukiwań na bardzo wysokim poziomie, co roku ukazuje się ponad 35 tys. publikacji na powyższy temat. Dodatkowo w 2025 r. Szwedzka Królewska Akademia Nauk ogłosiła, że laureatami Nagrody Nobla w dziedzinie chemii zostali profesor Susumu Kitagawa z Uniwersytetu w Kioto w Japonii, profesor Richard Robson z Uniwersytetu w Melbourne w Australii oraz profesor Omar Yaghi z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Berkley w Stanach Zjednoczonych za rozwój struktur metaliczno-organicznych.



Rysunek 3. Liczba wyszukiwań frazy „MOF” w wyszukiwarce Google Scholar, dane z 11.11.2025 r.

I.1.3. Właściwości materiałów typu MOF

MOF-y ze względu na swoją klatkową i porowatą strukturę mają wyjątkowe właściwości sorpcyjne. Mogą charakteryzować się bardzo wysoką powierzchnią właściwą sięgającą kilku tysięcy m^2/g – np. NU-110 otrzymany przez Omara K. Farha i jego zespół [15] osiąga wartość 7140 m^2/g powierzchni właściwej, podczas gdy badania teoretyczne dowodzą, że możliwe jest otrzymanie materiału nawet o powierzchni > 10 tys. m^2/g. Dlatego MOF-y są dobrymi

sorbentami gazów (np.: CO_2, H_2, CH_4, H_2S, NO), związków organicznych oraz kationów i anionów soli z fazy wodnej [16,17].

Niektóre materiały wykazują wysokie właściwości sorpcyjne i wysoką selektywność względem CO_2, co wzbudza wielkie zainteresowanie wśród badawczy w celu wykorzystania tych materiałów do separacji tego gazu ze strumieni CO_2/N_2 (elektrownie ciepłownicze) lub CO_2/CH_4 (biogaz). Wysoka efektywność sorpcji, która może osiągać od kilku do kilkunastu mmolCO_2/g, oraz selektywność wychwytu CO_2 wiąże się z budową i/lub modyfikacją tych sorbentów. Ditlenek węgla może oddziaływać na kilka sposobów ze szkieletami metalo-organicznymi, m.in. poprzez odziaływania z tzw. otwartymi miejscami metalicznymi (np. MOF-74 (Mg) [18], grupami aminowymi (np. IRMOF-3) [19], aminami alifatycznymi (np. TEPA-MOF-74) [20], a także poprzez odziaływania z heteroatomi (np. ZJNU-44) [21] oraz interakcje z SBUs (np. SIFSIX-1-Cu)[22]. Ponadto ze względu na obecność otwartych miejsc metalicznych oraz możliwości modyfikacji łączników chemicznych metalami, a także możliwość projektowania porów o określonej wielkości MOF-y mogą być wykorzystane do sorpcji i przechowywania wodoru oraz metanu [2].

Ze względu na swoje właściwości strukturalne MOF-y wykazują wysoką aktywność katalityczną w różnych reakcjach chemicznych. Jako miejsca aktywne katalityczne mogą działać miejsca metaliczne, łączniki chemiczne i/lub defekty występujące w szkielecie [23]. Właściwości katalityczne MOF-ów potwierdzono m.in. w reakcjach: utleniania metanu do metanolu (modyfikowany aminokwasami i miedzią MOF-808 [24]), cykloaddycji CO_2 do epoksydów (ZIF-95 [Zn] [25]), polimeryzacji (ZIF-8 [Zn] [26]) i depolimeryzacji (MOF-74 [Mg/Mn] [27], MAF-6 [Zn] [28]), reakcji kondensacji Knoevenagela (NH_2-CAU-1 [Al]) [29]), acetalizowanie (Ln-O_x MOF [30]), elektroredukcji dwutlenku węgla (MOF-74 [Mg/Zn] [31] oraz wielu innych.

Oprócz właściwości sorpcyjnych i katalitycznych MOF-y mogą wykazywać właściwości magnetyczne [32], luminescencyjne (tzw. L-MOFs) [33], a także mają możliwość zmiany wielkości i kształtu porów pod wpływem bodźców zewnętrznych (np. ciśnienie lub naświetlanie promieniowaniem z zakresu UV-Vis) – to tzw. MOF-y oddychające [34]. Ponadto MOF-y wykazują właściwości fotokatalityczne, które szczegółowo opisano w rozdziale I.2.

I.1.4. Synteza materiałów typu MOF

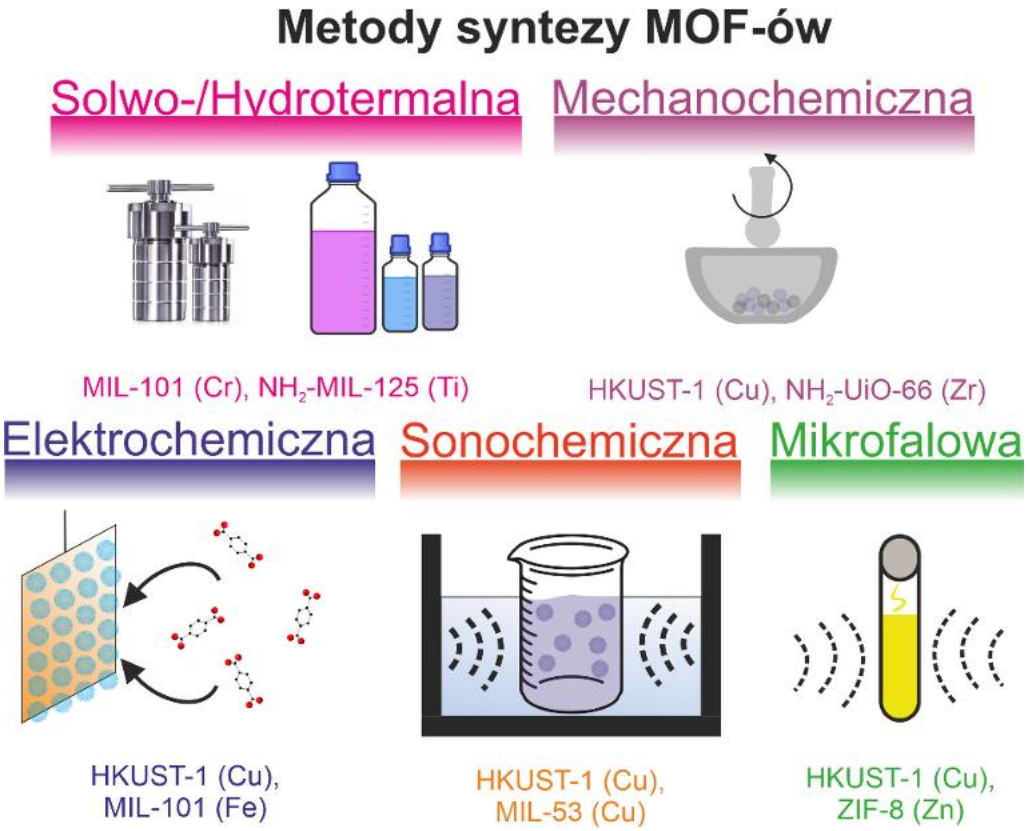
Od zastosowanej metody syntezy może zależeć szereg właściwości szkieletów metalo-organicznych, takich jak: kształt i wielkość cząstek, porowatość, powierzchnia

właściwa, pojemność sorpcyjna, krystaliczność, stabilność, jak i ogólna wydajność syntezy. Wybrane metody syntezy MOF-ów zostały przedstawione na **Rysunku 4**.

Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania MOF-ów jest synteza solwotermalna (lub hydrotermalna), w której reakcja jonów metali i łączników organicznych zachodzi w środowisku polarnych rozpuszczalników, takich jak N,N-dimetyloformamid, alkohole niskocząsteczkowe, kwasy karboksylowe czy woda. Kluczowymi parametrami tej metody są temperatura, czas reakcji, stężenie reagentów oraz obecność modulatorów, które wpływają na proces nukleacji i wzrostu kryształów. Metoda ta umożliwia otrzymanie materiałów o wysokiej krystaliczności, dobrze zdefiniowanej strukturze porów oraz wysokiej powierzchni właściwej, a także jest często wykorzystywana do syntezy monokryształów niezbędnych do pełnej charakteryzacji strukturalnej nowych MOF-ów [35].

Alternatywne metody syntezy MOF-ów obejmują m.in. syntezę mikrofalową, sonochemiczną, elektrochemiczną oraz mechanochemiczną, które różnią się sposobem dostarczania do układu reakcyjnego energii, niezbędnej do powstania wiązań między związkami budującymi MOF (**Rysunek 4**). Metoda mikrofalowa pozwala na kontrolę ciśnienia i temperatury wewnątrz naczynia za pomocą działania na próbkę mikrofalami o odpowiedniej mocy [36] (np. HKUST-1 [37]). Z wykorzystaniem niektórych reaktorów w sprzętach pozwala na sprawdzanie wizualnych postępów reakcji (zachodzących zmian koloru roztworów i krystalizacji MOF-ów) [38]. Z kolei metoda mechanochemiczna polega na reakcji reagentów w formie stałej z wykorzystaniem energii zderzeń, która inicjuje tworzenie wiązań (np. UiO-66 [Zr] i NH_2-UiO-66 [Zr] [39]). Produkcję materiałów tą metodą prowadzi się bez dodatku żadnych rozpuszczalników lub bardzo małej ilości, poprawiając szybkość reakcji i stopień krystaliczności otrzymanego produktu [40]. Synteza sonochemiczna opiera się na kawitacji indukowanej ultradźwiękami. Podczas tego procesu powstają pęcherzyki kawitacyjne, które akumulują energię, po czym po osiągnięciu określonego rozmiaru zapadają się, uwalniając zmagazynowaną energię tworząc miejscowy wzrost temperatury (do 5300°C) i ciśnienia (do 1000 atmosfer) [41]. Skutkiem tych zjawisk jest nie tylko ogrzewanie i efektywny transport masy, ale również tworzenie wiązań oraz rodników, które mogą inicjować powstawanie materiałów (np. MOF-177 (Zn) [41]). W metodzie elektrochemicznej można natomiast wyróżnić kilka strategii. Jedną z nich jest proces z wykorzystaniem płytki metalowej jako anody stanowiącej prekursor metalu w MOF-ie, który podczas procesu jest utleniany, a następnie reaguje z łącznikiem chemicznym zawartym w elektrolicie (np. HKUST-1 [Cu] na matrycy miedziowej [42]). Inną strategią jest utlenianie jonów metali zawartych w elektrolicie (np. Fe^{2+} do Fe^{3+}), a następnie ich reakcja w pobliżu tej elektrody ze związkami organicznymi,

co tworzący kryształy MOF-u (np. MIL-101 [Fe]) na szkle przewodzącym [43]). W innych doniesieniach literaturowych przedstawiono przykład stopniowej syntezy, w której pierwszy etap polegał na elektrodepozycji jonów metali (z elektrolitu) na powierzchni elektrody, a następnie ich utlenianiu i reagowaniu z łącznikami chemicznymi, co tworzyło porowaty materiał (np. HKUST-1 [Cu] na powierzchni szkła przewodzącego [44]).

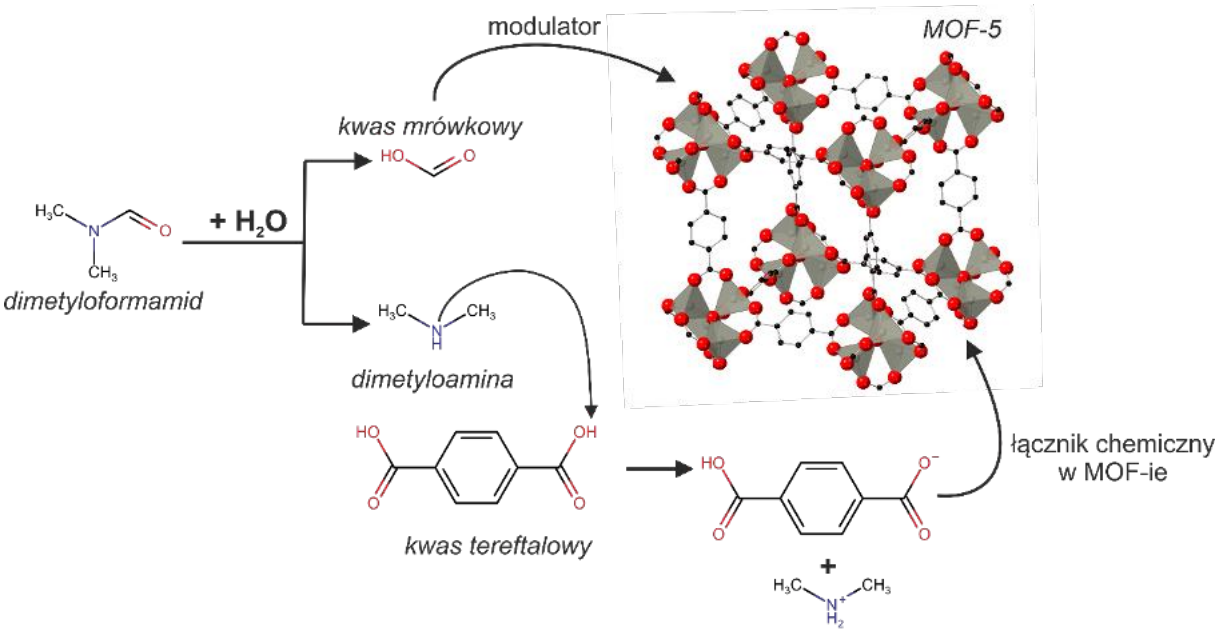


Rysunek 4. Najpopularniejsze metody syntezy MOF-ów (z podaniem przykładów materiałów otrzymanych danymi technikami) [37,39,43–50]

Istnieją również metody, które można przeprowadzać z wykorzystaniem podstawowego szkła laboratoryjnego, jedynie mieszając ze sobą rozpuszczone prekursory MOF-ów w temperaturze pokojowej. Choć istnieją materiały, które można bardzo łatwo otrzymać w temperaturze pokojowej, np. ZIF-8 (Zn) [51], ZIF-67 (Co) [52], i które wykazują wysokie właściwości sorpcyjne (porowatość, powierzchnie właściwą), to jednak jednack w przypadku wielu MOF-ów, otrzymanych tą metodą, obserwowano spadkek tych właściwości np. dla HKUST-1 [53].

W typowej reakcji otrzymywania MOF-ów jako reagenty wykorzystuje się sole jako prekursory metali i łączniki chemiczne będące związkami organicznymi oraz rozpuszczalnik. Na właściwości otrzymanych materiałów ma wpływ nie tylko metoda syntezy, jak opisano powyżej, ale również dobór odpowiedniego rozpuszczalnika, stężania reagentów i temperatury

oraz dodatku innych składników [54]. Na **Rysunku 5** został przedstawiony mechanizm syntezy na przykładzie syntezy MOF-5. W typowej reakcji solwotermalnej, w której jednym z rozpuszczalników jest N,N'-dimetyloformamid, zostaje on podczas ogrzewania mieszaniny rozkładany na dimetyloaminę oraz kwas mrówkowy. Powstała dimetyloamina powoduje deprotonację łącznika organicznego, tworząc aniony karboksylowe, które reagują z jonami metalu, prowadząc do powstania SBUs i na dalszym etapie tworząc strukturę MOF-u. Otrzymany kwas mrówkowy pełni funkcję modulatora – ma tą samą grupę funkcyjną co łącznik chemiczny, co skutkuje konkurowaniem z łącznikiem chemicznym o połączenia z SBUs. To sprawia, że powstaje cząstka o zdefiniowanym kształcie [2]. Do syntezy można dodawać różne modulatory, takie jak wspomniany kwas mrówkowy czy kwas octowy [55], benzoesowy, trifluorooctowy, proste kwasy nieorganiczne [56] i zasady nieorganiczne oraz aminy, kontrolując stopień deprotonacji łączników chemicznych [57], ilość defektów [58] czy krystalizację w odpowiednim kierunku płaszczyzn sieci kryształu [55].



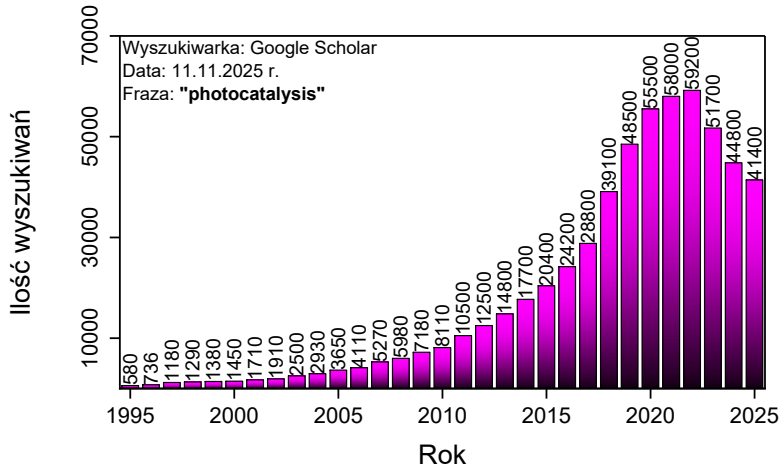
Rysunek 5. Schemat syntezy szkieletu metalo-organicznego z użyciem N,N'-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika na przykładzie syntezy MOF-5 – na podstawie *O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, Introduction to Reticular Chemistry, Wiley, 2019* [2] (rysunek autorski, struktury MOF-5 zostały wygenerowane za pomocą programu CrystalMaker z użyciem danych krystalograficznych karty nr 4340008, pobrane z Crystallography Open Database, rozmiar i kolor atomów umowny, wzory strukturalne zostały utworzone w programie Reaxys Elsevier z wykorzystaniem edytora MarvinJS)

Podsumowując, wybór metody syntezy MOF-ów ma kluczowe znaczenie dla właściwości otrzymanych materiałów i determinuje typ powstającego szkieletu. Synteza solwotermalna, uznawana za uniwersalną metodę, umożliwia otrzymanie materiałów o wysokiej czystości i krystaliczności, jednak jej ograniczeniem jest długi czas reakcji oraz limitowana objętość reaktora utrudniająca skalowanie procesu.

I.2. Fotokataliza heterogeniczna

I.2.1. Informacje ogólne

Fotokataliza według IUPAC to reakcja polegająca na przyśpieszeniu albo (lub oraz) inicjacji reakcji chemicznej w obecności fotokatalizatora wzbudzonego kwantami promieniowania elektromagnetycznego [59], [60]. Największe zainteresowanie fotokatalizą miało miejsce w latach 2018–2023 (powyżej 45 tys. publikacji i innych tekstów), co przedstawia **Rysunek 6**. Fotokataliza najczęściej jest wykorzystywana w układzie heterogenicznym, w którym fotokatalizatorem jest ciało stałe, a substraty reakcji są w stanie gazowym lub ciekłym. Pojęcie „fotokatalizator" nie jest jednoznaczne z pojęciem „katalizator". Katalizator to materiał, który bierze udział w reakcji chemicznej, tworząc produkty przejściowe z substratami, co prowadzi do niskokosztowej energetycznie drogi reakcji (zmniejszenie energii aktywacji) [61]. Natomiast fotokatalizator po absorbcji promieniowania o odpowiedniej energii generuje reaktywne pary elektron–dziura, które reagują z zaadsorbowanymi substratami, odpowiednio je redukując lub utleniając [62].



Rysunek 6. Liczba wyszukiwań frazy „photocatalysis" w wyszukiwarce Google Scholar, dane z 11.11.2025 r.

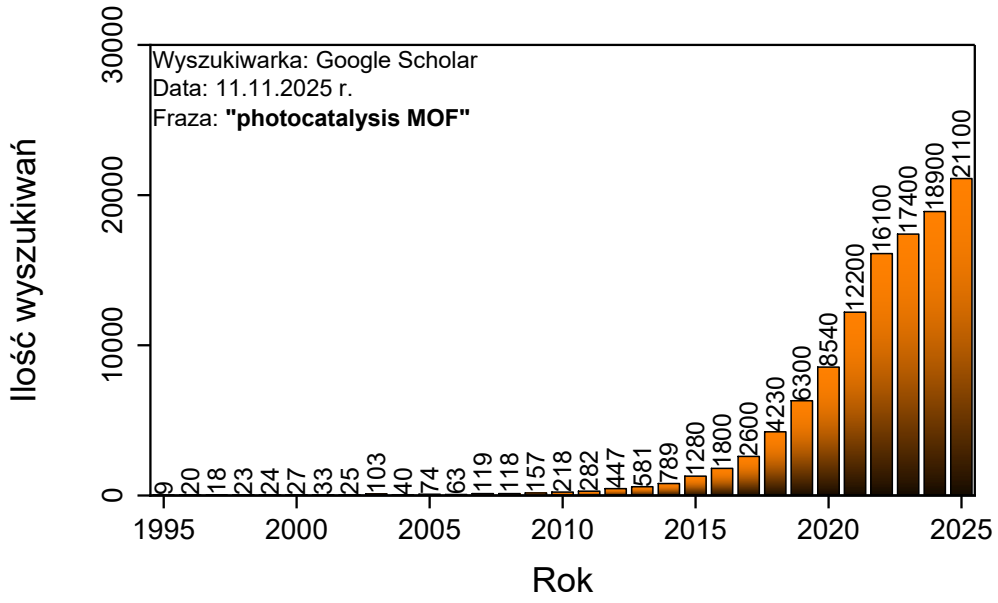
Największą grupą fotokatalizatorów stanowią półprzewodniki nieorganiczne. Według IUPAC półprzewodniki to materiały o budowie i właściwościach pośrednich pomiędzy przewodnikiem a izolatorem – charakteryzują się optyczną przerwą pasmową (przerwą wzbronioną) i dlatego nie są tradycyjnymi przewodnikami, a wartość tej optycznej przerwy pasmowej nie jest wystarczająca duża, aby być odpowiednim izolatorem [63,64]. W półprzewodnikach występuje przerwa wzbroniona (ang. *band gap,* E_g) pomiędzy pasmem walencyjnym (ang. *valence band*, VB) a pasmem przewodzenia (ang. *conduction band,* CB), podczas gdy w przewodnikach CB i VB nakładają się na siebie lub VB jest częściowo wypełnione elektronami, a w izolatorach występuje wysoka energia przerwy wzbronionej [63]. Wartość przerwy wzbronionej jako główny czynnik determinujący przewodnictwo, decyduje, co jest półprzewodnikiem, a co izolatorem. Wartość przerwy wzbronionej, od której materiał możemy nazywać izolatorem, najczęściej mieści się w zakresie od 3 do 5 eV, choć w literaturze spotyka się półprzewodniki o wartości $E_g > 5$ eV [65–67]. W fotokatalizie z użyciem półprzewodników można wyróżnić kilka etapów reakcji i przemian. Na pierwszym etapie zachodzi adsorpcja substratów na powierzchni fotokatalizatora. Następnie, w wyniku absorbcji promieniowania o energii równej lub większej E_g, następuje wzbudzenie elektronów (e^-) z pasma VB do CB, po czym w VB pozostaje dodani ładunek – dziura (h^+). Reaktywne pary e^-–h^+ mogą reagować z zaadsorbowanymi związkami lub ulegać rekombinacji (utrata energii przez elektron i powrót do stanu podstawowego – co skutkuje emisją ciepła lub promieniowania przez materiał).

Reakcje fotokatalityczne są najczęściej stosowane do fotodegradacji zanieczyszczeń, generowania wodoru, redukcji tlenku węgla(IV) do produkcji użytecznych paliw czy transformacji związków organicznych na inne, bardziej energetyczne lub pożądane substancje. Duże znaczenie ma położenie krawędzi pasm półprzewodnika, ponieważ potencjał redox fotogenerowanych ładunków (e^-–h^+) zależy odpowiednio od położenia krawędzi pasma przewodnictwa oraz walencyjnego, a to determinuje efektywność fotokatalizatora w danej reakcji fotokatalitycznej. Potencjał VB (utworzonej dziury) powinien być większy (bardziej dodatni) niż potencjał reakcji utlenienia, natomiast potencjał CB (wzbudzonego elektronu) powinien być mniejszy (bardziej ujemny) niż potencjał reakcji redukcji, w której fotokatalizator będzie brał udział. W reakcji fotoredukcji CO_2 na powierzchni wzbudzonego fotokatalizatora zachodzą reakcje: i) utleniania cząsteczek wody (lub innych związków), co prowadzi do powstania cząsteczkowego tlenu i kationów wodorowych; ii) redukcji cząsteczki dtlenku węgla(IV) przez wzbudzone elektrony do inny związków chemicznych o niższym stopniu utlenienia węgla (w tej reakcji biorą udział powstałe protony w wyniku utlenienia wody). Produkowanymi substancjami mogą być m.in.: tlenek węgla(II), kwas mrówkowy, metanol,

metan. W reakcji generowania wodoru, jak we wcześniej opisanym procesie, następuje utworzenie cząsteczkowego tlenu, natomiast kation wodorowy jest bezpośrednio redukowany do cząsteczkowego wodoru. Ze względu na fakt, że może zachodzić reakcja wtórna pomiędzy wodorem a tlenem, co w efekcie zmniejsza wydajność reakcji, wykorzystuje się reagenty, które ulegają utlenieniu zamiast wody, nie generując tlenu. W takich układach zachodzi jednoczesna redukcja kationów wodorowych z łatwiejszym do utlenienia donorem elektronów (zamiast z trudnym utlenieniem wody do tlenu), co obniża energię Gibbsa całego procesu [68]. Takimi związkami są zazwyczaj alkohole: metanol (MeOH), etanol, glikol; aminy: trietyloamina, trietanoloamina (TEOA) czy sole: mrówczany, siarczki, siarczany(IV) [69, 70].

I.2. MOF-y wykorzystywane w fotokatalizie

MOF-y w procesach fotokatalitycznych zaczęły być używane dość niedawno. Od 2020 r. widać wyraźny wzrost liczby prac na ten temat (**Rysunek 7**), czyli od czasu, kiedy zainteresowanie fotokatalizą osiągało swoje apogeum (**Rysunek 6**). Tak jak półprzewodnikowe fotokatalizatory MOF-y mogą być wykorzystywane w różnych reakcjach fotokatalitycznych. Analogicznie do półprzewodników w budowie pasmowej w MOF-ach możemy wyróżnić najwyższej obsadzony orbital krystaliczny (HOCO, ang. *Highest Occupied Crystal Orbital*) oraz najniżej nieobsadzony orbital krystaliczny (LUCO, ang. *Lowest Unoccupied Crystal Orbital*), co można odnieść odpowiednio do pasma walencyjnego (VB, ang. *Valence Band*) oraz pasma przewodzenia (CB, ang. *Conduction Band*) w klasycznych fotokatalizatorach. W niektórych pracach badawczych stosowane jest określenie pasm energetycznych w MOF-ach jako najwyżej obsadzonym orbitalem molekularnym (HOMO, ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) oraz najniżej nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO, ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), różnice w nomenklaturze są wynikiem rozwijanej dopiero od niedawna chemii MOF-ów. Najnowsze prace sugerują posługiwanie się określeniami HOCO/LUCO w przypadku kryształów i szkieletów metalo-organicznych, natomiast HOMO/LUMO w układach będących indywidualną molekułą (np. ligand) lub w badaniach teoretycznych, gdzie modeluje się cząsteczkę skończoną [71, 72].



Rysunek 7. Liczba wyszukiwań frazy „photocatalysis MOF" w wyszukiwarce Google Scholar, dane z 11.11.2025 r.

Stosowanie MOF-ów w procesach fotokatalitycznych było przedmiotem kilkunastu prac przeglądowych na temat zarówno ich ogólnego wykorzystania w fotokatalizie [73, 74], jak i wykorzystania w poszczególnych procesach takich jak: fotodegradacja zanieczyszczeń [75–77], fotogenerowanie wodoru [78, 79], fotokonwersja CO_2 [80–82] oraz fototransformacja związków chemicznych [83, 84]. Wybrane przykłady MOF-ów, które są wykorzystywane w procesach fotokatalitycznych, przedstawia zamieszczona dalej **Tabela 1**.

Trzeba zaznaczyć, że duża część fotokatalitycznie aktywnych MOF-ów to materiały na bazie cyrkonu, żelaza, cynku, ceru i tytanu (MOF-y na bazie tytanu zostały przedstawione w późniejszych rozdziałach). Duża liczba MOF-ów może być wzbudzana promieniowaniem z zakresu widzialnego, są też materiały, do których wzbudzenia potrzebne jest promieniowanie o większej energii, tj. z zakresu UV.

Jednym z cyrkonowych MOF-ów jest PCN-222 (Zr), który jako linker ma TCPP. Grupa N. Sharma [85] zbadała jego właściwości w reakcji redukcji jonów Cr(IV) do Cr(III) pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletowego i widzialnego (UV-Vis). Stwierdzono, że po 25 min naświetlania następuje całkowita redukcja Cr(VI), ze stałą szybkości reakcji wynoszącą 0,1289 1/min. J. Jin [86] natomiast przedstawił jego wykorzystanie w fotokonwersji CO_2 do kwasu mrówkowego z wydajnością 28,65 µmol/g/h, co więcej, stwierdzono że modyfikacja łącznika chemicznego cynkiem w PCN-222 (Zr) zwiększa produkcję do 354,14 µmol/g/h w tych samych warunkach. Wykazano również, że PCN-222 (Zr) może zostać

zastosowany do fotodegradacji związków organicznych (chlorofenoli) pod wpływem promieniowania z zakresu Vis [87].

Popularnym MOF-em w procesach fotokatalitycznych jest NH_2-UiO-66 (Zr) – materiał na bazie cyrkonu oraz kwasu 2-aminotereftalowego jako łącznika chemicznego. Grupa Y.L. Wanga [88] wykorzystała go do fotodegradacji paracetamolu pod wpływem sztucznego promieniowania słonecznego w czasie 360 min. Materiał ten wykazywał wysoką aktywność, wynoszącą powyżej 90% usuwania tego farmaceutyku, podczas gdy jego odpowiednik bez grup aminowych pozwalał na usuwanie jedynie 10% wartości początkowej paracetamolu. Ponadto NH_2-UiO-66 (Zr) otrzymany przez tę grupę badawczą wykazywał aż 30 godz. pracy w strumieniu zanieczyszczeń bez spadku wydajności. Ponadto MOF ten wykorzystywany był w reakcji fotokonwersji CO_2 do kwasu mrówkowego pod wpływem promieniowania z zakresu Vis, której wydajność wynosiła 26,4 μmol/g/h.

NH_2-MIL-101 (Fe) jest również materiałem na bazie kwasu 2-aminotereftalowego, ale z żelazem jako centrum metalicznym. Grupa Z. Zhang [89] kompleksowo scharakteryzowała ten materiał, udowodniając jego właściwości fotokatalityczne w usuwaniu toluenu pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego. Materiał ten usuwał 80% toluenu w ciągu 6 godz., podczas gdy TiO_2, wykazywał znikomą aktywność.

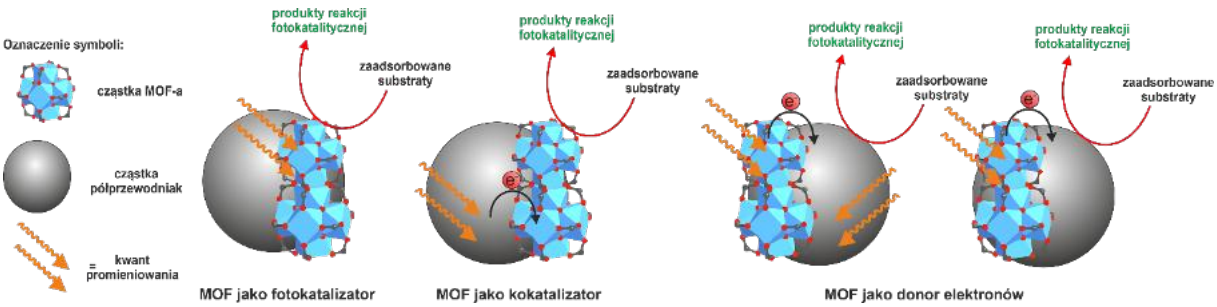
Tabela 1. Charakterystyka pasmowa dla wybranych MOF-ów wykorzystywanych w procesach fotokatalitycznych

Akronim MOF-u	Łącznik chemiczny	Optyczna przerwa pasmowa (eV)	Potencjał HOCO*	Potencjał LUCO*	Ref.
UiO-66 (Zr)	kwas tereftalowy	3,85	3,31	-0,54	[90]
NH_2-UiO-66 (Zr)	kwas 2-aminotereftalowy	2,92	2,53	-0,39	[90]
MIL-100 (Fe)	kwas trimesowy	2,68	1,75	-0,93	[91]
NH_2-MIL-101 (Fe)	kwas 2-aminotereftalowy	2,39	2,19	-0,20	[92]
ZIF-8 (Zn)	2-metyloimidazol	3,3	2,1	-1,2	[93]
MOF-5 (Zn)	kwas tereftalowy	3,84	2,43	-1,41	[94]
MIL-88A (Fe)	kwas fumarowy	2,59	1,99	-0,60	[95]
MIL-53 (Fe)	kwas tereftalowy	2,72	2,31	-0,41	[96]
MIL-68 (In)	kwas tereftalowy	3,98	3,7	-0,28	[97]

*potencjał (V) vs. NHE

Aby zwiększyć aktywność fotokatalityczną MOF-ów, modyfikuje się je zazwyczaj półprzewodnikami lub nanocząstkami metali. Otrzymane w ten sposób hybrydy wykazują nie tylko podwyższoną aktywność fotokatalityczną, ale także stabilność, co zwiększa ich potencjał

w zastosowaniach fotokatalitycznych. Połączenie innych materiałów z MOF-ami może zwiększyć ich funkcjonalność np. poprzez zwiększenie porowatości i tym samym efektywności sorpcji względem CO_2 lub zanieczyszczeń, otrzymany fotokatalizator hybrydowy może efektywniej sorbować reagenty i dzięki temu wykazywać wyższą aktywność w reakcji fotokatalitycznej. Jak pokazano na **Rysunku 8**, podczas wzbudzenia fotokatalizatora zbudowanego z półprzewodnika i MOF-u szkielet metalo-organiczny może pułapkować fotogenerowane ładunki, wydłużając czas życia generowanych ładunków i pełniąc funkcję ko-katalizatora, lub też może sam ulegać wzbudzeniu, działając jako fotokatalizator [2, 98].



Rysunek 8. Fotokatalityczne role MOF-u w kompozycie składającym się z półprzewodnika oraz szkieletu metalo-organicznego (rysunek autorski)

Jednym z MOF-ów (i jego kompozytów) wykazującym właściwości fotokatalityczne pod wpływem promieniowania z zakresu UV i/lub widzialnego jest NH_2-MIL-125 (Ti) stanowiący tematykę niniejszych dysertacji. Informację o tym materiale i jego zastosowaniach w fotoprocesach zostały przedstawione w rozdziale I.3.

I.3. NH_2-MIL-125 (Ti)

I.3.1. Historia i właściwości materiałów typu MIL-125 (Ti)

MIL-125 (Ti) jest szkieletem metaloorganicznym zbudowanym z jonów Ti^{4+} oraz anionów kwasu tereftalowego. Materiał typu MIL-125 został po raz pierwszy otrzymany przez grupę Meenakshi Dan-Hardi i opisany w pracy pt. *A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate*, a jego nazwa pochodzi od jednostki naukowej autorów: **M**aterials from **I**nstitut **L**avoisier (MIL) [99]. **Rysunek 9** przedstawia schematycznie mapę najważniejszych dalszych odkryć związanych z MIL-125 (Ti). Za najważniejsze pracę, które posłużyły rozwojowi chemii MIL-125 (Ti), uważane są:

(1) praca opublikowana w 2009 r. pt. *A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate* (Meenakshi Dan-Hardi i in. [99]) na temat syntezy nowego materiału: MIL-125 (Ti) wykazującego wysoką krystaliczność i porowatość (1550 m^2/g), który wykazuje zachowanie fotochromowe, pod wpływem promieniowania UV, w atmosferze azotu;

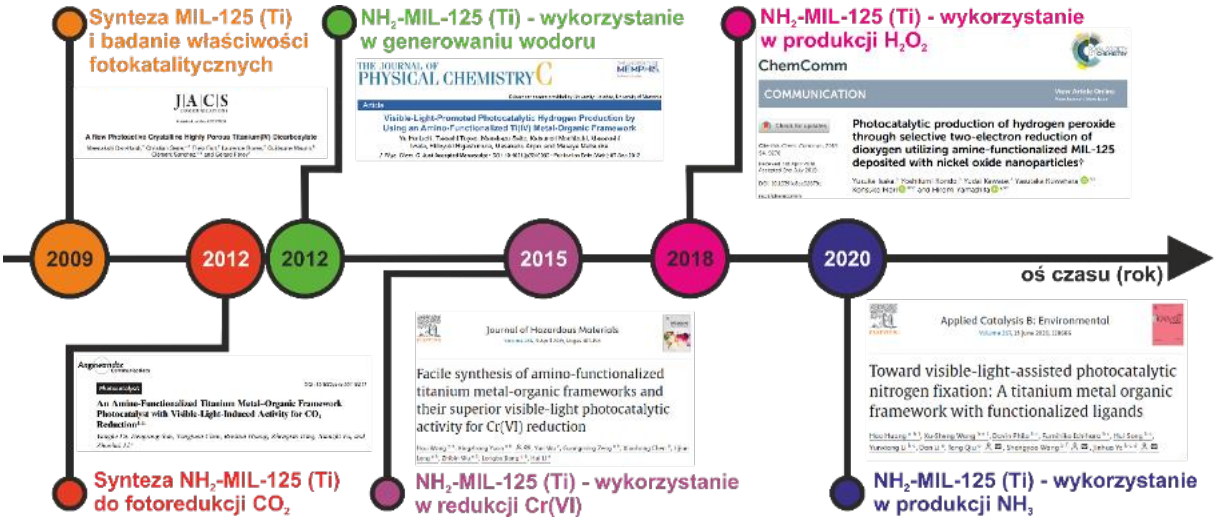
(2) praca opublikowana w 2012 r. pt. *An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO_2 Reduction* (Yanghe Fu i in. [100]) na temat syntezy i fotokatalitcznego zastosowania NH_2-MIL-125 (Ti) w reakcji redukcji CO_2 pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego;

(3) praca opublikowana w 2012 r. pt. *Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework* (Yu Horiuchi i in. [101]) na temat wykorzystania NH_2-MIL-125 (Ti) w produkcji wodoru pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego;

(4) praca opublikowana w 2015 r. pt. *Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction* (Hou Wang i in. [102]) na temat wykorzystania NH_2-MIL-125 (Ti) w fotoredukcji związków chromu(VI) pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego;

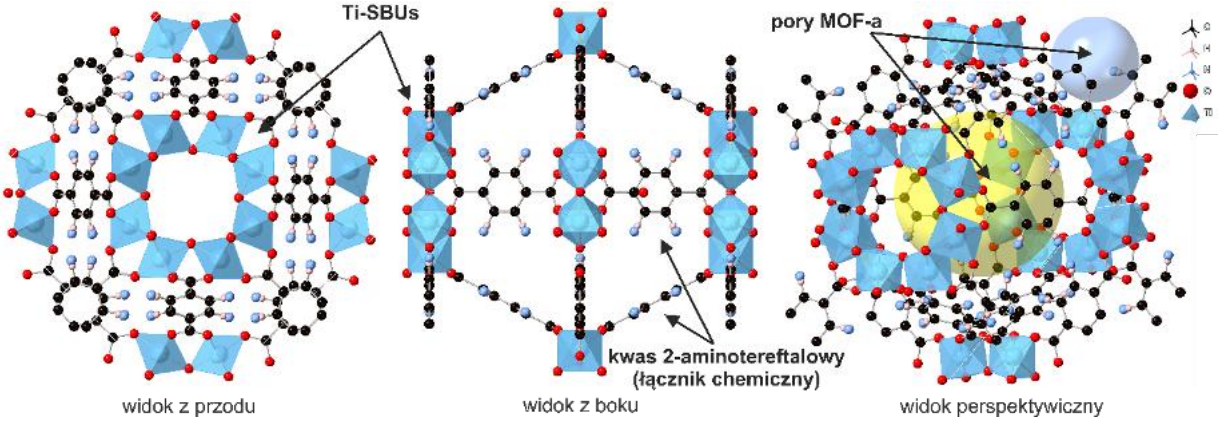
(5) praca opublikowana w 2018 r. pt. *Photocatalytic production of hydrogen peroxide through selective two-electron reduction of dioxygen utilizing amine-functionalized MIL-125 deposited with nickel oxide nanoparticles* (Yusuke Isaka i in. [103]) na temat wykorzystania NH_2-MIL-125 (Ti) w generowaniu H_2O_2 pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego;

(6) praca opublikowana w 2020 r. pt. *Toward visible-light-assisted photocatalytic nitrogen fixation: A titanium metal organic framework with functionalized ligands* (Hoo Huang i in. [104]) na temat wykorzystania różnych analogów MIL-125 (Ti) do redukcji N_2 do amoniaku.



Rysunek 9. Chronologia wybranych odkryć dotycząca chemii MIL-125 (Ti) [105]

Autorzy pierwszej pracy o MIL-125 (Ti) zbadali właściwości strukturalne tego materiału, przypisując mu wzór chemiczny $Ti^{IV}O_8(OH)_4(O_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_6$ [99]. **Rysunek 10** przedstawia schemat budowy cząstki typu MIL-125. Struktura MIL-125 (Ti) składa się cyklicznych oktamerów złożonych z ośmiu okatedrycznych jednostek $TiO_5(OH)$ dzielących krawędzie i wierzchołki, natomiast aniony kwasu tereftalowego łączą oktamery i zapewniają strukturę 3D. Struktura MIL-125 (Ti) charakteryzuje się dwoma rodzajami porów o średnicy porów 6,13 i 12,55 Å [99].

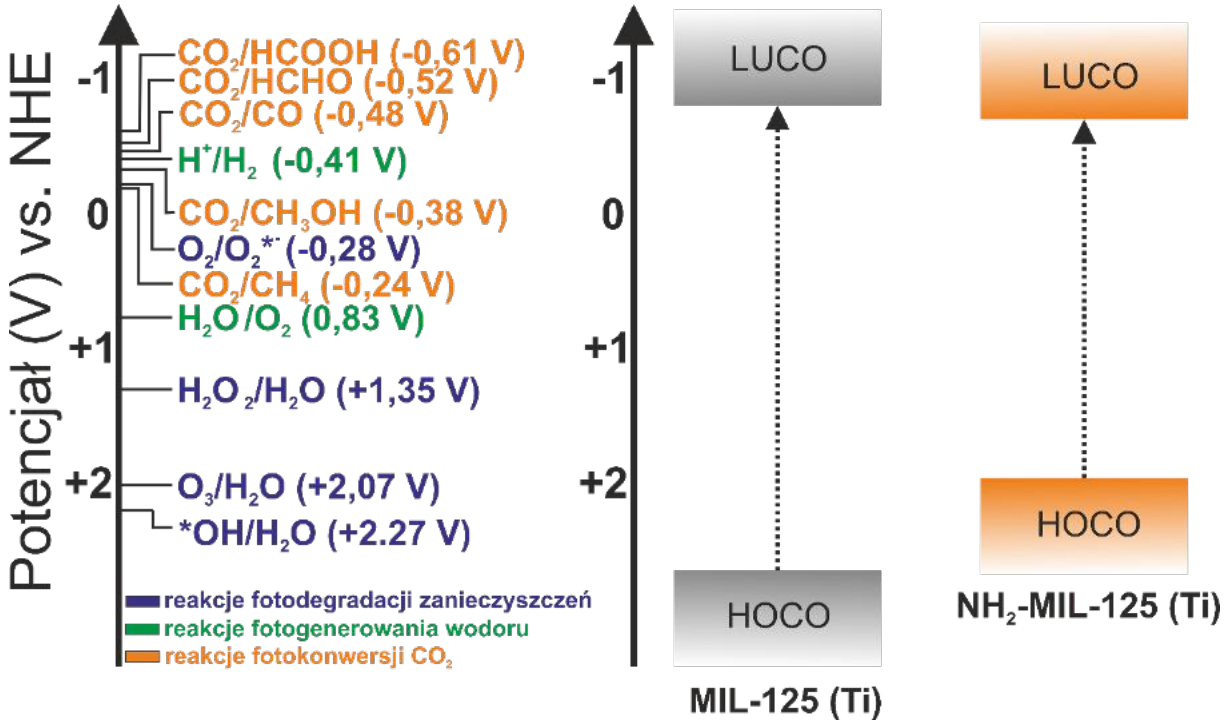


Rysunek 10. Schemat budowy struktury cząstek typu MIL-125 na przykładzie NH_2-MIL-125 (Ti) (rysunek autorski, struktury NH_2-MIL-125 (Ti) zostały wygenerowane za pomocą programu CrystalMaker z użyciem danych krystalograficznych karty nr 7211159, pobrane z Crystallography Open Database, rozmiar i kolor atomów umowny)

Otrzymywanie MIL-125 (Ti) i jego analogów jest problematyczne ze względu na łatwo zachodzącą hydrolizę prekursorów tytanu. Jako prekursorów zazwyczaj używa się

alkoholanów tytanu ($Ti[OR]_4$, gdzie R jest grupą alkilową) z racji zawady przestrzennej, która utrudnia hydrolizę tego związku [106]. Jeżeli w takiej reakcji jest obecna woda – wynikająca z zanieczyszczenia rozpuszczalnika, celowo dodana lub wytwarzana w reakcji – to zazwyczaj powoduje powstawanie tlenku tytanu(IV), który ze względu na swoją niską elektroujemność i wysoką polaryzowalność może częściowo blokować pory oraz utrudniać tworzenie struktury MOF [107].

MIL-125 (Ti) to materiał o białym kolorze, który ulega wzbudzeniu poprzez absorbcję kwantu promieniowania z zakresu UV i przy tym jony tytanu Ti^{4+} zostają częściowo zredukowane do jonów Ti^{3+}, tworząc $Ti^{IV}Ti^{III}O_7(OH)_5(O_2C\text{-}C_6H_4\text{-}CO_2)_6$ (kolor filetowoszary), który w reakcji z tlenem szybko powraca do wcześniejszego stanu chemicznego [99]. W analogiczny sposób kolor zmienia NH_2-MIL-125 (Ti) z żółtego na zielony w formie zredukowanej [108]. MIL-125 (Ti) charakteryzuje się przerwą optyczną około 3,6 eV [109], podczas gdy NH_2-MIL-125 (Ti) – ok. 2,6 eV [109]. Budowa pasmowa MIL-125 (Ti) i NH_2-MIL-125 (Ti) przedstawiona na **Rysunku 11** wskazuje, że te dwa materiały wzbudzone kwantem promieniowania o odpowiedniej energii (większej lub równej energii przerwy optycznej) mogą być zastosowane w wielu reakcjach fotokatalitycznych (do redukcji CO_2 i generowania wodoru czy tworzenia reaktywnych form tlenu do degradacji zanieczyszczeń).



Rysunek 11. Budowa pasmowa MIL-125 (Ti) i NH_2-MIL-125 (Ti) z podaniem potencjałów fotoutleniania i fotoredukcji w reakcjach fotokatalitycznych [110, 111]

I.3.2 Zastosowanie NH_2``-MIL-125 (Ti) w fotokatalizie

Choć materiały na bazie MIL-125 (Ti) na tle MOF-ów można porównać z TiO_2 na tle półprzewodników, to jednak liczba prac związanych z tą grupą materiałów jest wciąż mała. Na podstawie danych z wyszukiwarki Google Scholar (z dnia 11.11.2025 r.) hasło „TiO_2" zwracało ok. 2,52 mln wyników przy ok. 6,3 mln wyników dla „*semiconductor*", podczas gdy dla hasła „MIL-125" było jedynie 15,4 tys. wyników przy ok. 1,83 mln wyników dla „MOF", co wskazuje na istotny potencjał badawczy tego materiału do rozwijania nowych analogów czy aplikacji.

Ze względu na wąską przerwę optyczną NH_2-MIL-125 (Ti) ma on szerokie zastosowanie w procesach fotokatalitycznych z użyciem promieniowania z zakresu widzialnego. W pierwszej części **Tabeli 2** (pozycje 1–41) przedstawiono przegląd literatury dotyczącej wybranych materiałów na bazie danego szkieletu metalo-organicznego, które były wykorzystane w procesach fotokatalitycznych. Choć NH_2-MIL-125 (Ti) ulega wzbudzeniu promieniowaniem z zakresu widzialnego, to efektywność reakcji fotokatalitycznej z wykorzystaniem tego materiału jest niska, co jest skutkiem szybkiej rekombinacji wytworzonych reaktywnych par elektron–dziura [112]. Na podstawie przeglądu literatury można wyróżnić kilka strategii, które są realizowane w celu zwiększenia aktywności tego MOF-u. Jednym ze sposobów jest modyfikacja NH_2-MIL-125 (Ti) nanocząstkami (NPs, ang. *nanoparticles*) metali szlachetnych takich jak: Ag [113], Pt [114], Pd [115], Au [114], których funkcją jest pułapkowanie generowanych elektronów, co zwiększa żywotność wzbudzonych ładunków fotokatalizatora, a także zwiększenie absorbcji promieniowania. Ładunki zgromadzone na NPs w efektywniejszy sposób reagują z zaadsorbowanymi na powierzchni materiału reagentami. Kolejną metodą jest włączenie metali przejściowych w strukturę szkieletu metalo-organicznego poprzez inkorporacje jonów dodatkowego metalu podczas procesu syntezy np. jonów Ni^{2+} [116] lub modyfikację postsyntetyczną z wykorzystaniem wcześniej utworzonego MOF-u, np. wbudowanie lub koordynację jonów Co^{2+}[117]. Takie strategie umożliwiają zmianę szerokości przerwy optycznej oraz zmianę potencjałów HOCO i LUCO, co pozwala na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej. Największą grupą materiałów są hybrydy otrzymane poprzez modyfikację NH_2-MIL-125 (Ti) półprzewodnikami tlenkowymi, np.: TiO_2 [118], Cu_2O [119], Bi_3O_4Br [120], $LaFeO_3$ [121], lub siarczkowymi, np.: Bi_2S_3 [122], ZnS [123], MoS_2 [124], $CdIn_2S_4$ [125]. Takie materiały kompozytowe wykazują o wiele wyższą aktywność niż ich pojedyncze składniki, co jest spowodowane efektywną separacją ładunków oraz zwiększeniem i zmianą zakresu absorbcji promieniowania. Ponadto

naukowcy modyfikują NH_2-MIL-125 (Ti) materiałami węglowymi takimi jak zredukowany tlenek grafenu (rGO), grafitowy azotek węgla (g-C_3N_4), MXenesami (Ti_3C_2) czy też związkami organicznymi, np. aldehydem pirydynokarboksylowym (PA). Modyfikacja tymi związkami może zwiększać absorbcję promieniowania, ograniczając rekombinację par elektron–dziura, i tym samym wydłużyć czas życia nośników ładunku. Dość nowym podejściem jest również otrzymywanie kompozytów typu MOF–MOF. Na obecnym etapie rozwoju metod syntezy MOF-ów trudno jest otrzymać kompozyty typu MOF–MOF, które charakteryzują się stabilnością w warunkach prowadzenia procesu fotokatalitcznego. Przykładem takiego materiału są hybrydy zbudowane z NH_2-MIL-125 (Ti) i NH_2-MIL-88, które zastosowano do fotokatalitycznego usuwania zanieczyszczeń – tetracykliny (TC) [126] i błękitu metylowego (MB) [127] z fazy wodnej.

Niemodyfikowane i modyfikowane materiały na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) są szeroko wykorzystywane w procesach fotokonwersji CO_2, fotoprodukcji H_2 i fotodegradacji zanieczyszczeń. W reakcjach fotoredukcji CO_2 używanymi mediami reakcyjnymi są zazwyczaj mieszaniny reakcyjne zawierające głównie acetotnitryl (AcN) [117] i niewielki dodatek wody. W reakcji fotogenerowania wodoru używa się zazwyczaj roztworów wodnych [115], również opartych na związkach organicznych [128]. Tak samo jak w klasycznych reakcjach fotokalitycznych do fotoprocesów z NH_2-MIL-125 (Ti) używa się związków chemicznych, które ulegają fotoutlenieniu, zamiast wody – w celu zwiększenia reakcji fotoredukcji. Są to takie substancje jak: metanol (MeOH) [112], trietanolamina (TEOA) [117], rzadziej trietyloamina (TEA) [129] oraz siarczki i siarczany(IV) sodu [125]. W reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń używa się niskich stężeń modelowego zanieczyszczenia (5-75 mg/L), którymi są zazwyczaj leki–TC [126], diklofenak (DCF) [130], paracetamol (ACN) [131], ketoprofen (KP) [132], karbamazepina (KB) [121], kofeina (KF) [121] czy barwniki organiczne – zieleń malachitowa (MG) [133], MB [127], rodamina B (RhB) [134].

Chemia NH_2-MIL-125 (Ti) jest prężnie rozwijającą się dziedziną chemii materiałowej – ze względu na wysoki potencjał w reakcjach fotokatalitycznych. Istnieje kilka alternatywnych metod otrzymywania NH_2-MIL-125 (Ti) poza metodą solwotermalną, jednak te metody syntezy są czasochłonne. Ponadto brakuje badań nad kilkuskładnikowymi hybrydami na bazie NH_2-MIL-125 (Ti), a także kompleksowych prac badających wpływ rodzaju metody modyfikacji na właściwości fotokatalityczne tych materiałów. Mimo że związki miedzi są szeroko stosowane w fotoredukcji [135], to NH_2-MIL-125 (Ti) modyfikowany miedzią nie został do tej pory użyty w procesach fotoredukcji CO_2, co stanowi lukę badawczą w tym obszarze.

W wyniku obróbki termicznej MOF-ów na bazie Ti możliwe jest otrzymanie cząstek porowatego TiO_2, który może być wykorzystany w procesach fotokatalitycznych. W drugiej części **Tabeli 2** (pozycje 42–56) zestawiono przegląd literatury dotyczącej materiałów na bazie pochodnych cząstek typu MIL-125 (Ti) lub NH_2-MIL-125 (Ti) wykorzystywanych w reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń organicznych, fotogenerowania wodoru lub fotokonwersji dwutlenku węgla. W zaprezentowanych pracach widać znaczącą przewagę otrzymania MOF-ów metodą solwotermalną z wykorzystaniem TBOT lub TPOT jako prekursora Ti. W wyniku obróbki termicznej autorzy przeważnie otrzymują materiały w postaci ditlenku tytanu, których faza krystaliczna wykazuje strukturę anatazu (A) lub mieszaną anatazu i rutylu (AR). Rzadziej spotykamy materiały jedynie na bazie rutylu (R) lub otrzymywanego podczas pirolizy fazy γ-Ti_2O_2 (Y). Otrzymywane materiały to nie tylko czysty krystalicznie ditlenek tytanu [136], są to głównie materiały modyfikowane węglem [137] i/lub azotem [138] pochodzącym ze szkieletu metalo-organicznego lub innymi półprzewodnikami, których prekursorami są sole metalu, np. CeO_x@C-TiO_2 [139] lub nawet inne szkielety metalo-organiczne, np. Co_3O_4/ TiO_2 [140]. Związkami modelowymi najczęściej wykorzystywanymi do testów aktywności fotokatalitycznej tych materiałów są barwniki organiczne takie jak MB, RhB, barwnik orange II oraz farmeceutyki takie jak: TC, chlorowodorek tetracykliny (CTC) lub sulfadiazyna (SDZ). W mniejszym stopniu widać wykorzystanie tego materiału przez badaczy w fotogenerowaniu wodoru lub fotokonwersji dwutlenku węgla.

Choć zakres dotychczasowych prac nad pochodnymi cząstek typu MIL-125 (Ti) jest bardzo obszerny, widać zdecydowany brak badań w układach zawierające rzeczywiste lub symulowane rzeczywiste warunki (obecność innych związków organicznych lub nieorganicznych), a także badań nad mechanizmem i korelacji fotoaktywności z wybranymi właściwościami fotokatalizatora. Większość prac przedstawia wykorzystanie materiałów na bazie pochodnych MIL-125 (Ti) (lub NH_2-MIL-125 [Ti]) w jednej reakcji fotokatalitycznej, podczas gdy obecnie istnieje trend otrzymywania takich materiałów, które nadają się do kilku typu reakcji (osobno lub jednocześnie). Istnieje dość mało doniesień badań nad materiałami pochodnymi cząstek typu MIL-125 (Ti), które już są zmodyfikowane i mogą służyć do otrzymania wieloskładnikowych hybryd fotokatalizatorów. Ponadto większość prac koncertuje się na charakteryzacji głównego produktu końcowego oraz jego właściwościach w zależności od temperatury termicznej obróbki, pomijając mechanizm rozpadu szkieletu metalo-organicznego zachodzącego podczas procesu ogrzewania.

Tabela 2. Zestawienie przeglądu literatury na temat materiałów na bazie cząstek typu NH_2-MIL-125 (Ti) i pochodnych tlenkowych cząstek typu MIL-125 (Ti) wykorzystywanych w reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń (kolor niebieski), fotogenerowaniu wodoru (kolor zielony) lub fotoredukcji dwutlenku węgla (kolor pomarańczowy)

Lp.	Sygnatura fotokatalizatora	Zakres i źródło promieniowania wzbudzającego	Warunki fotoreakcji	Efektywność	Ref.
		Materiały na bazie NH_2-MIL-125 (Ti)			
1.	NH_2-MIL-125[*b]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym AM 1.5G	Mieszanina 15 mL AcN, 1 mL H_2O, 3 mL TEOA	8,25 µmol/g/h generowania CO i 1,01 µmol/g/h generowania CH_4	[112]
2.	Co/NH_2-MIL-125[*b]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 50 mL AcN i 10 mL TEOA	38,4 µmol/g/h generowania HCOOH	[117]
3.	NH_2-MIL-125 (Ti/Ni)[*a]	Lampa Xe 300W z filtrem optycznym λ>350 nm	Mieszanina 3 mL AcN i 1 mL TEOA	5 µmol/g/h generowania CO, i 0,5 µmol/g/h generowania CH_4	[116]
4.	rGO@NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa Hg 300 W	30 mL MeOH	1116 µmol/g/h generowania $HCOOCH_3$	[141]
5.	NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa UV 365 nm	Mieszanina 50 mL AcN i 10 mL TEOA	16,28 µmol/g/h generowania HCOOH	[100]
6.	Bi_2S_3@NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa Xe 300 W	Mieszanina 4 mL AcN i 1 mL TEOA	12,46 µmol/g/h generowania CO	[122]
7.	Ag^{NPs}/NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym AM 1.5G	Mieszanina 15 mL AcN, 3 mL TEOA i 1 mL wody	26,7 µmol/g/h generowania CO i 63,3 µmol/g/h generowania CH_4	[113]
8.	NH_2-MIL-125 (Ti)[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 1,5 mL AcN i 2 mL TEOA	~28 µmol/g/h generowania CO i ~21 µmol/g/h generowania CH_4	[142]
9.	Pt/NH_2-MIL-125(Ti)[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 50 mL AcN i 10 mL TEOA	587.5 µmol/g/h generowania H_2 32,4 µmol/g/h generowania HCOOH	[114]

10	Au/NH_2-MIL-125(Ti)[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 50 mL AcN i 10 mL TEOA	100,5 µmol/g/h generowania H_2 22,7 µmol/g/h generowania HCOOH	[114]
11.	TiO_2@NH_2-MIL-125[*a]	Lampa Xe 300 W	materiał osadzony na włóknie szklanym, w atmosferze CO_2/CH_4 (1/1) p = 40 kPa	40,4 µmol/g/h generowania CO	[118]
12.	TiO_2/NH_2-MIL-125(Ti)[**a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	materiał osadzony na dnie reaktora, 0,6 MPa CO_2	1,18 µmol/g/h generowania CH_4	[143]
13.	Mn/Cu/NH_2-MIL-125(Ti)[*a]	Lampa Xe 300 W (lub 500 W) z filtrem optycznym AM 1.5G	50 mL H_2O	116,74 µmol/g/h generowania HCOOH, 0,06 µmol/g/h CO, 0,77 µmol/g/h CH_4 i 0,01 µmol/g/h H_2	[144]
14.	Cu_2O/Pt/NH_2-MIL-125 (Ti)[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>400 nm	100 mL H_2O	145 µmol/g/h generowania MeOH i 240 µmol/g/h generowania EtOH	[119]
15.	ZnS/NH_2-MIL-125 (Ti)[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	100 mL H_2O	167 µmol/g/h generowania MeOH i 188 µmol/g/h generowania EtOH	[123]
16.	MIL-125-NH_2@TiO_2[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>380 nm	Mieszanina 5 mL AcN, 1mL TEOA, 0,2 mL wody	496 µmol/g/h generowania H_2	[128]
17.	Pt/Ti-MOF-NH_2[*b]	Lampa Xe z filtrem optycznym λ>420 nm	2 mL roztworu TEOA (0,01 M)	~333 µmol/g/h generowania H_2	[101]
18.	Cu_2O/NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa imitująca promieniowanie słoneczne	50 mL roztworu TEOA (5%)	11056 µmol/g/h generowania H_2	[145]
19.	Ru-MIL-125-NH_2[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 18 mL AcN, 2 mL TEOA, 0,3 mL H_2O	426 µmol/g/h generowania H_2	[146]
20.	Pd/NH_2-MIL-125/$CdIn_2S_4$[*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 90 mL H_2O i 10 mL TEOA	4,60 mmol/g/h generowania H_2	[115]

21.	NH_2-MIL-125 (Ti)/Ti_3C_2 QDs /$ZnIn_2S_4$ *a	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	100 mL roztworu wodnego Na_2S (0,35 M) i Na_2SO_3 (0,25 M)	2931,9 µmol/g/h generowania H_2	[147]
22.	Pt/MIL-125-NH-CH_2OH*b	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	Mieszanina 16 mL AcN, 2 mL TEOA i 2 mL H_2O	4496,4 µmol/g/h generowania H_2	[148]
23.	$CuGaS_2$@NH_2-MIL-125 (Ti)*b	Lampa Xe 1000 W	Mieszanina 18 mL AcN, 2 mL TEOA i 0,3 mL H_2O	965,1 µmol/g/h generowania H_2	[149]
24.	NH_2-MIL-125 (Ti)/CdS*a	Lampa Xe 350 W z filtrem optycznym λ>420 nm	100 mL roztworu wodnego Na_2S (0,35 M) i Na_2SO_3 (0,25 M)	6,62 mmol/g/h generowania H_2	[150]
25.	Co@NH_2-MIL-125 (Ti)*b	Lampa Hg/Xe 500 W z filtrem optycznym λ>408 nm	Mieszanina 5 mL AcN, 1 mL TEA, 0,1 mL H_2O	TOF = 0,8 h^{-1}	[129]
26.	Co(II)@MIL-125-NH_2*b	Lampa 300 W z filtrem optycznym λ>380 nm	Mieszanina 27,6 mL AcN, 1,4 mL TEOA i 1 mL H_2O	553 µmol/g/h generowania H_2	[151]
27.	MoS_2/MIL-125-NH_2**b	Lampa 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	17 mL mieszaniny AcN, TEA, H_2O (79:16,1:4,9, v/v/v)	1454 µmol/g/h generowania H_2	[124]
28	$Mo_3S_{13}^{2-}$ /MIL-125-NH_2**b	Lampa 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	17 mL mieszaniny AcN, TEA, H_2O (79:16,1:4,9, v/v/v)	2094 µmol/g/h generowania H_2	[124]
29.	$CdIn_2S_4$@NH_2-MIL-125*b	Lampa 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	50 mL roztworu wodnego Na_2S (0.35 M) i Na_2SO_3 (0.25 M)	2550 µmol/g/h generowania H_2	[125]
30	NH_2-MIL-125 (Ti)/Pt/g-C_3N_4*a	Lampa 300 W z filtrem optycznym λ>380 nm	Mieszanina 18 mL AcN,2 mL TEOA i 0,3 mL H_2O	3986 µmol/g/h generowania H_2	[152]
31.	NH_2-MIL-125 (Ti)/Bi_2WO_6 *b	Lampa Xe 300W z filtrem optycznym λ>400 nm	c = 20 mg/L v = 100 mL roztwóru TC c = 10 mg/L v = 100 mL roztwóru RhB	95,85% degradacji RhB w 120 min 69,19% degradacji TC w 120 min	[153]

32.	NH_2-MIL-125 (Ti)/Ti_3C_2 QDs /$ZnIn_2S_4$ [*a]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	c = 20 mg/L v = 50 mL roztwóru TC	96% degradacji TC w 50 min	[147]
33.	PA/NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa Xe z filtrem optycznym λ>320 nm	c = 5 mg/L v = 150 mL roztwóru ACN	100 % degradacji ACN w 120 min	[131]
34.	Bi_3O_4Br/NH_2-MIL-125 (Ti)[*b]	Lampa Xe 300 W	c = 25 mg/L v = 50 mL roztwóru TC	88,5% degradacji TC w 90 min	[120]
35.	NH_2-MIL-125 (Ti)/g-C_3N_4[*b]	Lampa LED 384 nm	c = 10 mg/L v = 100 mL roztwóru DCF	~100% degradacji DCF w 120 min	[130]
36.	NH_2-MIL-125@MIL-88B[*b]	Lampa Xe 300 W	c = 20 mg/L v = 100 mL roztwóru TC	96,26% degradacji TC w 120 min	[126]
37.	MIL-125-NH_2/MIL-88-NH_2[**b]	Lampa Hg 6 W (promieniowanie UV-A) i fluorescencyjna 6 W (promieniowania z zakresu widzialnego)	c = 20 ppm, v = n.d. roztworu MB	89% degradacji MB przy promieniowaniu widzialnym i 94% degradacji MB przy promieniowania UV-A	[127]
38.	BNQDs/NH_2-MIL-125(Ti)[*]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	c = 30 mg/L, v = 50 mL. roztworu RhB	~100% degradacji RhB w 45 min	[134]
39.	Ag/NH_2-MIL-125(Ti)[*b]	Lampa Xe 350 W	c = 10 mg/L, v = 40 mL. roztworu KP	94,2% degradacji KP w 180 min	[132]
40.	$LaFeO_3$/ MIL-125-NH_2[*b]	Lampa Xe 150W	v = 100 mL. roztworu KB – c = 5 mg/L i KF- c = 1 mg/L	74% degradacji KB i 87% degradacji KF w ciągu 60 min	[121]
41.	$BiVO_4$/ NH_2-MIL-125(Ti)[*b]	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ>420 nm	c = 75 mg/L, v = 40 mL. roztworu MG	98,7% degradacji MG w 180 min	[133]

Materiały na bazie pochodnych tlenkowych MIL-125 (Ti)					
42.	N-TiO_2/C^{*aR}	symulator promieniowania widzialnego (HXF300)	c = 10 mg/L v = 50 mL roztwór TC	96% degradacji TC w 120 min	[137]
43	N-TiO_2@C^{*bA}	lampa Xe 300 W z filtrem AM 1.5G	c = 15 mg/L v = 30 mL roztwór fuksyny (Fk), RhB i CTC	99,7% degradacji fuksyny (Fk), 89,9% RhB i 93% CTC w 90 min.	[138]
44.	A/R-TiO_2^{*aAR}	lampa Xe 300 W z filtrem optycznym λ> 420 nm	c = 10 mg/L v = 100 mL roztwór TC lub chlorotetracykliny (CTC)	87,03 % degradacji TC i 78.91% degradacji CTC w 60 min	[154]
45	TiO_2/C^{*aA}	lampa Xe 500 W z filtrem optyczny λ>420 nm	c = 50 mg/L v = 50 mL roztwór TC	~90% degradacji TC w 120 min	[155]
46.	N-C/TiO_2-900^{*bR}	lampa fluorescencyjna 45 W z filtrem optycznym Contax L39UV	c = 50 mg/L v = 50 mL roztwór MB	~95% degradacji MB w 330 min	[156]
47.	CeO_x@C-TiO_2^{*bAR}	Lampa Xe 500 W z filtrem optyczny λ>400 nm	c = 40 mg/L v = 50 mL roztwór TC	83.5% degradacji TC w 180 min	[139]
48.	N-TiO_2/GO^{*bA}	Lampa Osram 300 W z filtrem optyczny λ>420 nm	c = 5 mg/L v = 30 mL roztwór barwnika Orange II	~100% degradacji Orange II w 240 min	[157]
49.	TiO_x/C^{*aY}	Lampa Hg 500 W	c = 20 ppm v = 100 mL roztwór MB	~39% degradacji MB w 60 min	[158]
50.	N-TiO_2^{*aAR}	b.d. (promieniowanie z zakresu widzialnego)	c = 10 mg/L v = 80 mL roztwór RhB	93% degradacji RhB w 240 min	[159]
51	TiO_2^{*aAR}	Lampa Xe 350 W	c = 20 mg/L v = 40 mL roztwór TC	~90% degradacji TC w 50 min	[136]

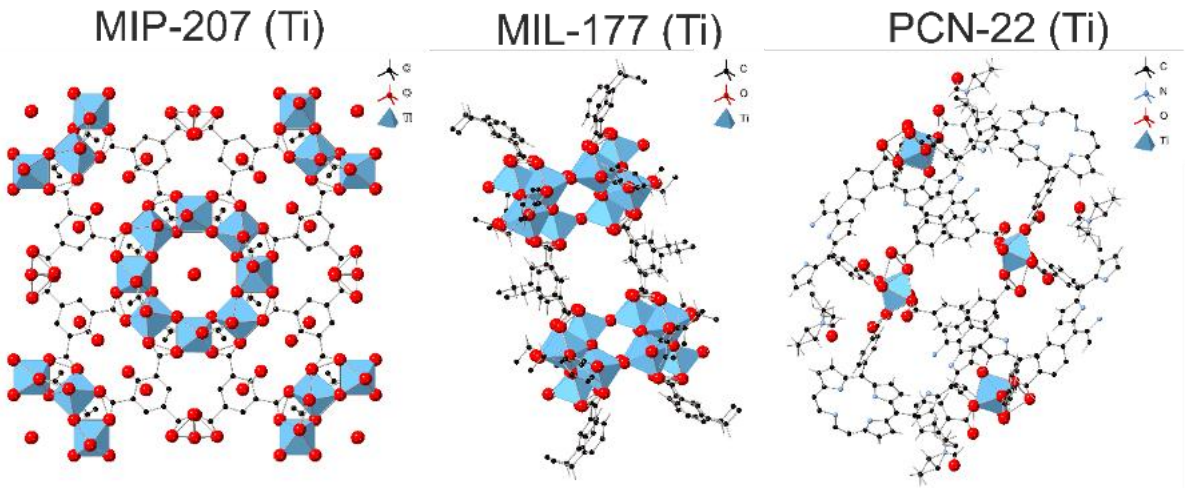
52.	Ti-MIL@g-C_3N_5 *bAR	b.d. (promieniowanie z zakresu widzialnego)	c = X mg/L v = 50 mL roztwór SDZ	95.6% degradacji SDZ w 15 min	[160]
53.	Co_3O_4/TiO_2-2 *aAR	Lampa Xe 300 W z filtrem optycznym AM 1.5G	mieszanina acetronitrylu (AcN, 20 mL), wody (5 mL) i trietanoloaminy (TEOA, 5 mL)	1256 µmol/h/g generowania CO ~500 µmol/h/g generowania H_2	[140]
54.	ZIS/TiO_2 *bA	Lampa Xe 300 W z filtrem optyczny λ>400 nm	120 mL roztworu wodnego TEOA (33% obj.)	2.15 mmol/g/h generowania wodoru	[161]
55.	TiO_2 **bAR	Lampa Xe 300 W	17 mL roztworu 20% MeOH w wodzie	1394 µmol/h generowania wodoru pod wpływem UV-Vis	[162]
56.	1.5%Pd/TiO_2 *bA	lampa Xe 300 W	100 mL roztworu 20% MeOH w wodzie	979,7 µmol/h generowania wodoru pod wpływem UV-Vis	[163]

* – NH_2-MIL-125 (Ti) został otrzymany metodą solwotermalną
** – NH_2-MIL-125 (Ti) został otrzymany metodą ogrzewania w szkle laboratoryjnym
[a] – TBOT użyty jako prekursor do syntezy NH_2-MIL-125 (Ti)
[b] – TPOT użyty jako prekursor do syntezy NH_2-MIL-125 (Ti)
[A] – materiał na bazie anatazu (TiO_2)
[R] – materiał na bazie rutylu (TiO_2)
[Y] – materiał na bazie γ-Ti_2O_2
b.d. – brak danych szczegółów danego parametru

I.3.3. Inne wybrane materiały typu MOF na bazie tytanu

Oprócz materiałów typu MIL-125 (Ti) istnieje wiele szkieletów metalo-organicznych zawierających tytan, jednakże ilość takich materiałów jest znacznie mniejsza niż w przypadku materiałów na bazie miedzi, cynku lub glinu (liczba wyników Ti-MOF w wyszukiwarce Google Scholar wynosi 3110, podczas gdy dla Cu-MOF: 16600, Zn-MOF: 12500, Al-MOF: 8080, Zr-MOF: 13200, Fe-MOF: 11900, Co-MOF: 18000, i Ni-MOF: 17800, dane z 11.11.2025 r.). Porównanie budowy i właściwości wybranych materiałów MOF na bazie tytanu zostało zaprezentowane w **Tabeli 3** oraz na **Rysunku 12**. W wielu przypadkach do syntezy MOF-ów na bazie tytanu jako prekursora metalu używa się TPOT [164–167], choć można spotkać się z używaniem dichlorku bis(cyklopentadienyl)tytanu (Cp_2TiCl_2) w przypadku COK-69 (Ti) [34]. W niektórych MOF-ach, takich jak MIL-100 (Ti) [168] czy PCN-22 (Ti) [169], istnieje konieczność zastosowania klastrów wcześniej przygotowanych. Ponadto istnieją nowe klasy materiałów, które w drugorzędowych jednostkach budulcowych oprócz atomów Ti mają również Zr (PCN-415 (Ti/Zr)[170]) lub i inne metale II-wartościowe: Fe, Mg, Co, Ni w MUV-101 (TiM_2) [167, 171] lub Mn, Cd, Ca, Sr. Ba w MUV-10 (TiM) [172].

Jako łącznik chemiczny, oprócz kwasu tereftalowego jak w przypadku MIL-125 (Ti), można stosować proste związki organiczne – kwas trimesowy – lub bardziej rozbudowane związki, takie jak tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna [169], kwas trans-1,4-cykloheksano-dikarboksylowy [34], 3,3′,5,5′-tetrakarboksy-difenylometan [166]. Inne Ti-MOF-y są również wykorzystywane w fotokatalitycznych reakcjach, takich jak generowanie wodoru [168, 170], fotoutlenianie alkoholi [169, 172], fotopolimeryzacja metakrylanu metylu (MMA) [164], oraz w katalitycznych reakcjach transformacji organicznej [167, 171] i separacji gazów [165].



Rysunek 12. Struktury SBUs wybranych różnych MOF-ów na bazie Ti – MIP-207 (Ti) [165], MIL-177 (Ti) [166] i PCN-22 (Ti) [169] (rysunek autorski, struktury MOF-ów zostały wygenerowane za pomocą programu CrystalMaker przy użyciu danych krystalograficznych pobranych z Crystallography Open Database lub opublikowanych przez autorów; rozmiar i kolor atomów umowny)

Tabela 3. Porównanie wybranych MOF-ów na bazie tytanu innych niż materiały typu MIL-125 (Ti)

Akronim MOF-u	Prekursor Ti	Łącznik chemiczny	Metoda syntezy	Aplikacja	Ref.
MOF-901 (Ti)	TPOT	4-aminobenzoesowy kwas i aldehyd tereftalowy	ogrzewanie w probówce typu Pyrex	fotopolimeryzacja MMA	[164]
COK-69 (Ti)	Cp_2TiCl_2	kwas trans-1,4-cykloheksano-dikarboksylowy	ogrzewanie w bloku grzewczym	potencjalny fotokatalizator	[34]
PCN-22 (Ti)	$Ti_6O_6(OiPr)_6(abz)_6$	tetrakis(4-karboksyfenylo)porfiryna	ogrzewanie w probówce typu Pyrex	fotoutlenienia alkoholu benzylowego	[169]
MIP-207 (Ti)	TPOT	kwas trimesowy	solwotermalna lub pod chłodnicą zwrotną	separacja CO_2/N_2	[165]
MIP-100 (Ti)	$[Ti_6O_6(OiPr)_6(4\text{-tbbz})_6]$ (Ti_6)	kwas trimesowy	ogrzewanie w wialce	fotogenerowanie H_2	[168]
MIL-177 (Ti)	TPOT	3,3′,5,5′-tetrakarboksy-difenylometan	ogrzewanie pod chłodnicą	fotoprzewodnictwo	[166]
MUV-101 (TiM_2)*	TPOT	kwas trimesowy	ogrzewanie w butelce typu Schott	katalityczna synteza amino-alkoholi	[167,171]
MUV-10 (Ti/M)**	TPOT	kwas trimesowy	ogrzewanie w butelce typu Schott	fotoutlenianie alkoholi	[172]
PCN-415 (Ti/Zr)	$Ti_8Zr_2O_{12}(MeCOO)_{16}$	kwas tereftalowy	ogrzewanie w probówce typu Pyrex	fotogenerowanie H_2	[170]

*M=Fe, Mg, Co lub Ni
**M= Mn, Cd, Ca, Sr lub Ba

I.4. Podsumowanie

Szkielety metalo-organiczne są relatywnie nową grupą związków, które oprócz wykorzystywania w typowych procesach katalitycznych czy aplikacjach sorpcyjnych zaczynają być stosowane jako wydajne materiały w procesach fotokatalitycznych. Jednym z najpopularniejszych i najstabilniejszych materiałów z wysokim potencjałem do dalszych badań jest NH_2-MIL-125 (Ti). Wyzwaniem w badaniach podstawowych wciąż jest otrzymanie alternatywnych fotokatalizatorów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) charakteryzującego się wysoką stabilnością pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletu i/lub widzialnego, a jednocześnie otrzymywanego w prostej i taniej syntezie. Od pierwszych doniesień dotyczących uzyskania aktywnego fotokatalitycznie NH_2-MIL-125 (Ti) w 2012 r. widać znaczący wzrost zainteresowania tym materiałem ze strony naukowców z całego świata. W celu lepszego poznania charakteru materiału przeprowadzono dotychczas szereg badań dotyczących wpływu modyfikacji struktury, różnych typów i form metali oraz obecności innych materiałów na właściwości omawianego MOF-u. Pomimo otrzymania wielu materiałów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) (lub MIL-125 [Ti]) oraz przeprowadzenia licznych badań wciąż istnieją luki badawcze, które uzasadniają podjęcie dodatkowych badań i stanowią podstawę niniejszej pracy. Są to: brak szybkiej i wydajnej syntezy MOF-u, brak kompleksowych badań wpływu miedzi na właściwości NH_2-MIL-125 [Ti] w fotokonwersji CO_2, brak badań zawierających rzeczywiste lub symulowane warunki, otrzymanie fotokatalizatorów, które są aktywne w wielu procesach fotokatalitycznych.

W związku z powyższym tematyka niniejszej dysertacji jest skupiona na poszukiwaniu alternatywnych metod syntezy materiałów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) oraz ich modyfikacji w celu uzyskania materiałów, które wykazują wysoką aktywność fotokatalityczną. Równocześnie dysertacja obejmuje opracowanie pełnej charakterystyki właściwości otrzymanych materiałów, ich korelacji z aktywnością fotokatalityczną oraz wyjaśnienie mechanizmów procesów fotokatalitycznych z udziałem MOF-ów. Dodatkowo badania eksperymentalne były wspomagane modelowaniem teoretycznym. Wykonane badania, obejmujące opracowanie czterech serii materiałów, potwierdzają wysoki potencjał i użyteczność materiałów opartych na NH_2-MIL-125 (Ti). To daje nadzieję na ich przyszłe zastosowania w praktyce.

II. CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem pracy doktorskiej jest opracowanie nowych materiałów z wykorzystaniem cząstek typu NH_2-MIL-125 (Ti) wykazujących wysoką aktywność w procesach fotokatalitycznych.

Cele szczegółowe:

(i) opracowanie metody otrzymywania materiału hybrydowego zbudowanego z NH_2-MIL-125 (Ti), TiO_2 oraz nanocząstek metali szlachetnych oraz pochodnych tlenkowych tego materiału, w tym:

- opracowanie metody otrzymywania materiału hybrydowego złożonego z NH_2-MIL-125 (Ti), TiO_2 za pomocą hydrotermalnej hydrolizy, a następnie modyfikowanego za pomocą nanocząstek metali szlachetnych (Au, Pt, Ag, Pd),
- opracowanie metody otrzymywania materiału hybrydowego złożonego z TiO_2, będącego pochodną tlenkową materiału kompozytowego NH_2-MIL-125 (Ti) i TiO_2, dekorowanymi nanocząstkami metali szlachetnych (Au, Pt, Ag, Pd),
- zbadanie wpływu rodzaju i ilości osadzonych nanocząstek metali szlachetnych na otrzymanych materiałach na aktywność fotokatalityczną w reakcji fotodegradacji fenolu oraz fotogenerowania wodoru,
- opracowanie mechanizmu fotodegradacji zanieczyszczeń oraz fotogenerowania wodoru z użyciem otrzymanych fotokatalizatorów;

(ii) opracowanie metody efektywnej modyfikacji NH_2-MIL-125 (Ti) miedzią i/lub srebrem, w tym:

- opracowanie metod modyfikacji NH_2-MIL-125 (Ti) miedzią i/lub srebrem – wiązania jonów, fotoosadzania i modyfikacji *in-situ*,
- zbadanie wpływu metody modyfikacji i ilości miedzi na aktywność fotokatalityczną w modelowej reakcji redukcji dwutlenku węgla,
- opracowanie mechanizmu fotokonwersji CO_2 z użyciem wybranego fotokatalizatora;

(iii) opracowanie metody otrzymywania NH_2-MIL-125 (Ti) metodą wtrysku na gorącą, w tym

- opracowanie metody syntezy NH_2-MIL-125 (Ti) – wtrysku na gorąco,

- zbadanie wpływu czasu i warunków syntezy na wybrane właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów,
- porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych NH_2-MIL-125 (Ti) otrzymanych metodą wtrysku na gorąco oraz klasyczną metodą solwotermalną,
- porównanie aktywności fotokatalitycznej w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu materiałów otrzymanych metodą wtrysku na gorąco oraz klasyczną metodą solwotermalną;

(iv) opracowanie metody otrzymywania tlenkowych pochodnych modyfikowanych kobaltem, miedzią lub niklem NH_2-MIL-125 (Ti), w tym:

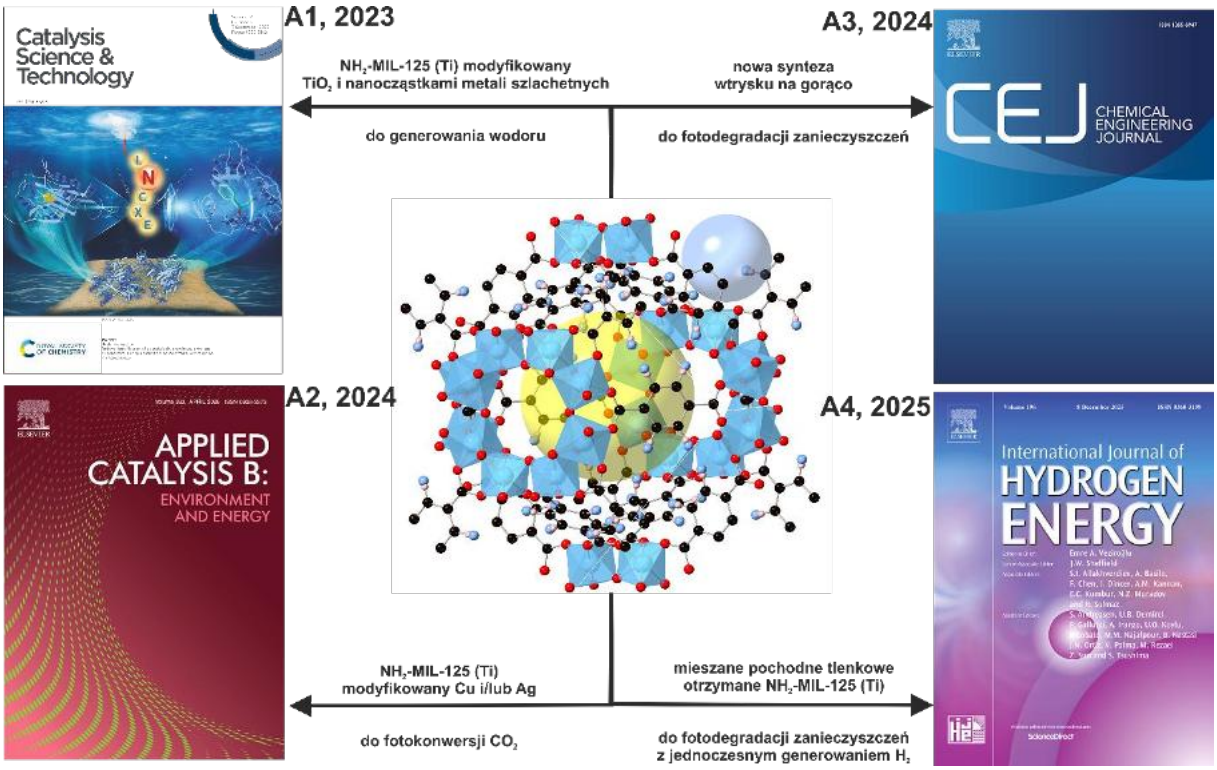
- opracowanie metody syntezy tlenkowych pochodnych modyfikowanych Co, Cu lub Ni NH_2-MIL-125 (Ti),
- zbadanie mechanizmu formowania się pochodnych tlenkowych z modyfikowanego NH_2-MIL-125 (Ti) w wyniku obróbki termicznej,
- zbadanie wpływu rodzaju i ilości wybranych metali na aktywność fotokatalityczną w modelowej reakcji fotodegradacji 5-fluorouracylu oraz reakcji fotodegradacji 5-fluorouracylu z jednoczesnym fotogenerowania wodoru,
- zbadanie mechanizmu fotodegradacji 5-fluorouracylu z jednoczesnym fotogenerowania wodoru z użyciem wybranego fotokatalizatora.

Każda otrzymana seria fotokatalizatorów została kompleksowo scharakteryzowana pod kątem wybranych właściwości fizykochemicznych, a otrzymane wyniki odniesiono do właściwości fotokatalitycznych w celu poszukiwania zależności i ewentualnych korelacji, co stanowiło dodatkowy cel badań.

Badania eksperymentalne stanowią cztery serie badań nad materiałami na bazie NH_2-MIL-125 (Ti), które zostały opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Reports (**Rysunek 13**), tj.

- **A1** w czasopiśmie „Catalysis Science and Technology", pt. *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation* (**Mateusz A. Baluk**, Paweł Mazierski, Aleksandra Pieczyńska, Kostiantyn Nikiforow, Grzegorz Trykowski, Tomasz Klimczuk, Adriana Zaleska-Medynska),

- **A2** w czasopiśmie „Applied Catalysis B: Environment and Energy”, pt. *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation* (**Mateusz A. Baluk**, Aleksandra Pieczyńska, Paweł Mazierski, Malwina Kroczewska, Kostiantyn Nikiforow, Alicja Mikołajczyk, Joanna Dołżonek, Justyna Łuczak, Adriana Zaleska-Medynska),
- **A3** w czasopiśmie „Chemical Engineering Journal”, pt. *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions* (**Mateusz A. Baluk**, Aleksandra Pieczyńska, Malwina Kroczewska, Justyna Łuczak, Krzysztof Matus, Kostiantyn Nikiforow, Adriana Zaleska-Medynska),
- **A4** w czasopiśmie „International Journal of Hydrogen Energy”, pt. *Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater* (**Mateusz A. Baluk**, Damian Makowski, Aleksandra Pieczyńska, Kostiantyn Nikiforow, Justyna Łuczak, Alicja Mikołajczyk, Khang Hoang, Nicola Pinna, Adriana Zaleska-Medynska).



Rysunek 13. Schemat koncepcji i ewolucji badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej, obejmujących syntezę i modyfikację materiałów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) oraz ich zastosowanie w procesach fotokatalitycznych

III. METODYKA BADAWCZA

III.1. Preparatyka materiałów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti)

Preparatyka materiałów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) została szczegółowo omówiona w odpowiednich rozdziałach załączonych publikacji A1–A4. W **Tabeli 4** przedstawiono zbiorczo podsumowanie użytych metod syntezy i modyfikacji do otrzymania 49 różnych materiałów przedstawionych w artykułach A1–A4.

Tabela 4. Zestawienie metod preparatyki fotokatalizatorów opisanych w publikacjach A1–A4

Artykuł	**Nazwa serii (liczba próbek w serii)**	**Metoda syntezy MOF-u**	**Metoda modyfikacji**
A1	MOFs (2)	solwotermalna	-
	h-MOFs (6)	solwotermalna	hydrotermalna hydroliza MOF-u, fotoosadzanie NPs metali szlachetnych (Ag, Au, Pd, Pt)
	ch-MOFs (5)	solwotermalna	hydrotermalna hydroliza MOF-u, kalcynacja, fotoosadzanie NPs metali szlachetnych (Ag, Au, Pd, Pt)
A2	MOF (1)	solwotermalna	-
	MOF_met (5)	solwotermalna	metalacja miedzią i/lub srebrem
	MOF_inc (3)	solwotermalna	inkorporacja miedzi i/lub srebra
	MOF_pho (3)	solwotermalna	fotoosadzanie związków miedzi i/lub srebra
A3	MOF_solwothermal_24 (4)	solwotermalna	-
	MOF_hotinj (9)	wtrysku na gorąco	-
A4	MOF (4) c-MOF (7)	wtrysku na gorąco	inkorporacja jonów miedzi, niklu lub kobaltu oraz kalcynacja

III.2. Charakterystyka właściwości materiałów

W **Tabeli 5** przedstawiono stosowane techniki badawcze w celu określenia wybranych cech fizykochemicznych otrzymanych materiałów. Szczegółowa metodyka badawcza, stosowana aparatura, odczynniki i opisy wyników z przeprowadzonych pomiarów zostały opisane w poszczególnych artykułach A1–A4.

Tabela 5. Wykorzystane techniki badawcze zastosowane do charakterystyki materiałów otrzymanych w artykułach A1–A4 z opisem otrzymanych informacji

Technika badawcza	Badane właściwości materiałów	Artykuł
skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	określenie kształtu, rozmiaru cząstek oraz stopnia jednorodności i obecność zanieczyszczeń	A1, A2, A3, A4
transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	określenie kształtu i rozmiaru cząstek, zbadanie szczegółowe morfologii, zbadanie jednorodności pierwiastków na powierzchni cząstek	A1, A2, A3, A4
spektroskopia rozproszonego odbicia (DRS)	określenie absorpcji promieniowania przez materiał, możliwość wyznaczenia przerwy pasmowej HOCO-LUCO	A1, A2, A3, A4
spektroskopia fluorescencyjna (PL)	określenie właściwości fotoluminescencyjnych materiału	A1, A2, A4
proszkowa dyfrakcja rentgenowska (pXRD)	określenie fazy krystalicznej materiałów	A1, A2, A3, A4
spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS)	określenie składu chemicznego materiałów, w tym identyfikacja wiązań i stopnia utlenienia atomów	A1, A2, A3, A4
spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	określenie charakterystycznych pasm wibracyjnych związanych grupami funkcyjnymi materiału	A1, A2, A4
spektroskopia Ramana (SR)	określenie struktury molekularnej i fazowej otrzymanych materiałów	A1, A4
analiza indukcyjnie wzbudzonej plazmy (ICP)	określenie stężenia pierwiastków zawartych w materiale	A1, A2
analiza termograwimetryczna (TGA)	analiza stabilności termicznej badanego materiału – zmiana masy w funkcji temperatury	A3, A4
analiza powierzchni obliczana metodą Brunauera, Emmetta i Tellera (BET)	analiza powierzchni właściwej, w tym zbadanie objętości i rozmiarów porów, rejestracja izoterm adsorpcji-desorpcji N_2	A1, A2, A3, A4
analiza sorpcji względem CO_2	określenie pojemności sorpcyjnej względem CO_2 w określonej temperaturze i ciśnieniu, rejestracja izoterm adsorpcji-desorpcji CO_2, obliczenie ciepła adsorpcji CO_2	A2, A3

Aktywność fotokatalityczna otrzymanych próbek została oceniona w modelowych reakcjach fotodegradacji zanieczyszczeń, generowania wodoru czy fotokonwersji CO_2. Procesy fotokatalityczne prowadzono w szklanych fotoreaktorach, okno kwarcowe – przejrzyste dla promieniowania z zakresu UV-Vis emitowanego przez lampę ksenonową. W wybranych pomiarach stosowano filtry optyczne w celu emitowania promieniowania z zakresu Vis: filtr GG420 (odcinający promieniowania o $\lambda > 420$ nm) lub emitowania promieniowania o niższej energii: filtr szklany (odcinający promieniowania o $\lambda > 355$ nm) lub BK7 (odcinający

promieniowania o $\lambda > 355$ nm). Rodzaj reaktora fotokatalitycznego, rodzaj medium reakcyjnego oraz kroki przygotowawcze zostały odpowiednio dobierane do każdego otrzymanego materiału i szczegółowo opisane w sekcji eksperymentalne w każdym artykule. W **Tabeli 6** przedstawiono najważniejsze informacje na temat przeprowadzanych testów fotokatalitycznych w danych seriach materiałów. Metodologia oznaczania poszczególnych substancji (tj. substancji degradowanej, produktów reakcji redukcji CO_2, wodoru) została przedstawiona w każdym załączonym artykule.

Tabela 6. Zestawienie metod analiz aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów

Artykuł	Rodzaj reakcji fotokatalitycznej	Rodzaj medium reakcyjnego
A1	1) fotodegradacja zanieczyszczeń 2) fotogenerowanie wodoru	1) Roztwór fenolu w wodzie (C_0 = 20 mg/L) 2) 10-procentowy roztwór trietanoloaminy w wodzie jako medium reakcyjne
A2	fotokonwersja CO_2	10% trietanoloaminy w acetonitrylu jako medium reakcyjne
A3	fotodegradacja zanieczyszczeń	roztwór fenolu w wodzie (C_0 = 20 mg/L)
A4	1) fotodegradacja zanieczyszczeń 2) fotodegradacja zanieczyszczeń z jednoczesnym fotogenerowaniem wodoru	1) roztwór 5-fluorouracylu (5-FU) w wodzie (C_0 = 20 mg/L) 2) roztwór 5-fluorouracylu (C_0 = 20 mg/L) z dodatkiem 0,456 M gliceryny w sztucznej wodzie morskiej lub naturalnej wodzie morskiej

W celu zbadania mechanizmu reakcji fotokatalitycznych dla wybranych materiałów przeprowadzono dodatkowe eksperymenty:

- w artykule A1 opisano analizę produktów w fazie ciekłej po procesie fotogenerowania wodoru w celu identyfikacji półproduktów utlenienia trietanoloaminy,
- w artykule A3 opisano analizę produktów w fazie ciekłej po procesie fotokonwersji CO_2 oraz izotopowo znakowanego C-13 $^{13}CO_2$ za pomocą techniki ^{1}H NMR, ^{13}C NMR oraz Headspace-GC-MS,
- w artykule A4 opisano analizę półproduktów fotodegradacji 5-fluorouracylu z jednoczesnym generowaniem wodoru za pomocą analizy Headspace-GC-MS oraz eksperyment z zastosowaniem wody ciężkiej (D_2O) i analizę generowanej cząstki D_2,
- w artykule A2 i A4 opisano analizę wydajności fotokatalitycznej z wykorzystaniem promieniowania monochromatycznego w celu wyznaczenia względnej wydajności

kwantowej dla poszczególnej długości fali promieniowania użytego do wzbudzenia materiałów.

Dodatkowo prace badawcze opisane w artykule A2 zostały uzupełnione o badania chemometryczne w celu porównania poszczególnych cech otrzymanych materiałów oraz korelacji wybranych właściwości z aktywnością fotokatalityczną. Ponadto w artykule A4 opisano badania związane z badaniem, jakie związki chemiczne powstają w wyniku obróbki termicznej modyfikowanego NH_2-MIL-125 (Ti) do tlenkowej pochodnej, oraz przeprowadzono badania teoretyczne związane z wyznaczeniem pasm walencyjnych i przewodzenia kompozytu, który wykazywał największą aktywność fotokatalityczną.

IV. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

IV.1. Artykuł A1

Celem prac podjętych w artykule A1 było opracowanie i kompleksowe porównanie dwóch serii fotokatalizatorów hybrydowych otrzymanych poprzez hydrolizę NH_2-MIL-125 (Ti) oraz tlenkowych pochodnych, obie były modyfikowane nanocząstkami metali szlachetnych. Badania miały umożliwić uzyskanie materiałów o wysokiej efektywności fotokatalitycznej w degradacji zanieczyszczeń i fotogenerowaniu wodoru. Lista próbek, które zostały otrzymane (wraz z przedstawieniem wybranych warunków syntezy), została przedstawiona w **Tabeli 7**. Wszystkie materiały zostały wykonane z wykorzystaniem NH_2-MIL-125 (Ti), który syntezowano za pomocą metody solwotermalnej. Następnie materiał ten zmodyfikowano poprzez hydrolizę hydrotermalną, z wykorzystaniem kwasu taninowego jako środka ochronnego w celu uniknięcia całkowitej hydrolizy MOF-u do TiO_2 (seria h-MOFs). Selektywność trawienia w wyniku hydrolizy hydrotermalnej jest związana z kierunkową adsorpcją kwasu taninowego na powierzchni NH_2-MIL-125 (Ti). Kwas taninowy przyłącza się chętniej do powierzchni {100} z większą liczbą atomów Ti niż do powierzchni {001}, która ma więcej atomów C i O, przez co krawędzie cząstek tego materiału są chronione przez kwas tanninowy, a centralna część cząstek ulega hydrolizie. Następnie w wyniku kalcynacji h-MOFs otrzymano tlenkowe pochodne tego materiału (ch-MOFs). Na ostatnim etapie h-MOFs lub ch-MOFs modyfikowano nanocząstkami metali szlachetnych (Au, Ag, Pd lub Pt) metodą fotoosadzania.

Tabela 7. Zestawienie listy materiałów otrzymanych w artykule A1

Nazwa próbki	Etap hydrolizy[a]	Etap kalcynacji[a]	Fotoosadzanie (ilość i rodzaj metalu) [a]	Główny charakter chemiczny kompozytu (bez metali szlachetnych)
MOFs	-	-	-	NH_2-MIL-125 (Ti)
MOFs/Au	-	-	Au (1% wag.)	
h-MOFs	✓	-		NH_2-MIL-125 (Ti) z amorficznym TiO_2 (anataz)
h-MOFs/Au	✓	-	Au (1% wag.)	
h-MOFs/Au0.5%	✓	-	Au (0,5% wag.)	
h-MOFs/Au2.0%	✓	-	Au (2% wag.)	
h-MOFs/Ag	✓		Ag (1% wag.)	
h-MOFs/Pt	✓		Pt (1% wag.)	
h-MOFs/Pd	✓		Pd (1% wag.)	
h-MOFs (total)	✓		-	TiO_2 o niskiej krystaliczności (anataz)
ch-MOFs	✓	✓	-	TiO_2 krystaliczny (anataz)
ch-MOFs/Au	✓	✓	Au (1% wag.)	
ch-MOFs/Ag	✓	✓	Ag (1% wag.)	
ch-MOFs/Pt	✓	✓	Pt (1% wag.)	
ch-MOFs/Pd	✓	✓	Pd (1% wag.)	

[a] symbol „✓” oznacza, że etap został wykonany, a symbol „-” oznacza, że etap nie został wykonany

Analiza SEM wykazała, że próbki otrzymane w wyniku syntezy hydrotermalnej NH_2-MIL-125 (Ti) tworzyły płaskie koliste płytki, natomiast w wyniku hydrolizy tego materiału otrzymano materiał charakteryzujący się unikalną morfologią w kształcie dwuwklęsłych pastylek (o kształcie przypominającym cząstki erytrocytowe obecnie we krwi). W wyniku kalcynacji tych hydrolizowanych materiałów kształt pozostał prawie niezmienny. Rozmiar cząstek przed obróbką termiczną (MOFs) osiągał średnio wartość 738 nm, podczas gdy proces częściowej hydrolizy spowodował wyraźne zwiększenie rozmiaru do prawie 1 μm, a natomiast proces kalcynacji materiału spowodował zmniejszenie rozmiaru cząstek o około połowę. Obecność nanocząstek metali szlachetnych na powierzchni materiałów została potwierdzona za pomocą

SEM. W przypadku serii ch-MOFs NPs charakteryzowały się one większą jednorodnością i zmniejszonym rozmiarem w porównaniu do serii h-MOFs.

Analiza TEM-EDX wykazała niejednorodny skład próbek otrzymanych w wyniku hydrolizy NH_2-MIL-125(Ti) – tzn. w obszarze centralnym cząstek stwierdzono większy udział procentowy tlenku, natomiast w części peryferyjnej cząstek (na krawędzi) strukturę MOF-u, co potwierdziło mechanizm selektywnej ochrony przez kwas taninowy podczas hydrolizy.

Właściwości strukturalne zostały zbadane za pomocą XRD i spektroskopii Ramana, co wykazało wysoką krystaliczność otrzymanego MOF-u. W wyniku hydrolizy obserwowano spadek intensywności sygnałów, co jest związane z powstaniem amorficznego TiO_2 na powierzchni MOF-u. Dla referencji wykonano również hydrolizę bez środka ochronnego, co skutkowało otrzymaniem nieregularnych cząstek TiO_2 o niskiej krystaliczności i o charakterystycznych refleksach związanych z fazą anatazu. Materiały poddane kalcynacji wykazywały wysoką krystaliczność, wykazując refleksy (analiza XRD), oraz pasma (spektroskopia Ramana), które są charakterystyczne dla formy anatazu. Ponadto modyfikacja metalami szlachetnymi nie wpłynęła na krystaliczność materiałów przy jednoczesnym wykryciu tylko refleksów od Au NPs w próbkach, gdzie jego stężenie było wysokie.

Analiza XPS potwierdziła, że istnieją wyraźne zmiany ilościowe pomiędzy wyjściowym materiałem – NH_2-MIL-125 (Ti) (6,6% at. Ti, 31,8% at. C, 7,3% at N i 54,5% at. C) – a materiałem po hydrolizie (2,4 %at Ti, 35,1 %at. O, 1,7% at. N i 60,9 %at C), co jest wynikiem częściowej zamiany tego MOF-u do TiO_2. W wyniku kalcynacji materiał charakteryzował się wyłącznie jednym stanem chemicznym Ti^{4+}, co potwierdza całkowitą transformację h-MOFs do TiO_2 w wyniku obróbki termicznego (25,3% at. Ti, 63,4% at O, 0,46% at. N i 10,8% at C). Ze względu na powierzchniowy charakter analizy XPS (głębokość analizy rzędu kilku nanometrów) oraz ograniczony obszar pomiarowy badania to nie pozwoliło na wiarygodne określenie całkowitej zawartości NPs metali szlachetnych w materiale. W związku z tym została zastosowana analiza ICP do określenia całkowitej ilości NPs metali szlachetnych w badanych materiałach. Analiza ta wykazała największą wydajność fotoosadzania w przypadku złota, a najmniejsza w przypadku platyny, co może być związane z różnymi właściwościami redoks tych metali oraz złożonym wieloetapowym mechanizmem redukcji prekursora platyny.

Ponadto analiza BET wykazała, że wyjściowy materiał ma dużą powierzchnię właściwą (868 m^2/g) z izotermą adsorpcji-desorpcji azotu I-typu, podczas gdy hydrolizowane i hydrolizowano-kalcynowane odpowiedniki charakteryzują się powierzchnią właściwą wynoszącą odpowiednio 136 i 94 m^2/g oraz izotermą sorpcji N_2 III-typu. Analiza FTIR

wykazała obecność charakterystycznych grup funkcyjnych w MOF-ie (-CO: 1400-1670 cm^{-1}, -NH_2: 2930-3620 cm^{-1}, Ti-O: 450-770 cm^{-1}). Dla próbki hydrolizowanej, oprócz sygnałów pochodzących od MOF-u, zaobserwowano pasma pochodzące od wiązań w kwasie taninowym (1000-1710 cm^{-1}). W przypadku próbek typu ch-MOFs na widmach FTIR widoczne były natomiast jedynie pasma charakterystyczne dla wiązań od TiO_2 (400-900 cm^{-1}, 1625 cm^{-1} oraz 3222 cm^{-1}), co ostatecznie potwierdza całkowitą przemianę MOF-u w tlenek. Analiza właściwości optycznych wykazała, że modyfikacja h-MOFs i ch-MOFs poprzez osadzenie nanocząstek Au, Ag, Pd lub Pt wyraźnie obniża intensywność luminescencji, co może świadczyć o efektywniejszej separacji wzbudzonych par elektron–dziura. Analiza DRS wykazała, że NH_2-MIL-125(Ti) absorbuje promieniowania główne w zakresie UV (~300-420 nm), a materiał po hydrolizie wykazuje zwiększoną absorpcję w zakresie promieniowania Vis (efekt batochromowy). Materiały po kalcynacji wykazują charakterystyczną dla TiO_2 absorpcję w zakresie UV. Dodatkowo zauważono, że w przypadku próbek typu ch-MOFs modyfikowanych nanocząstkami Ag i Au widoczne są charakterystyczne pasma absorpcji związane z rezonansem plazmonowym NPs (450 nm dla materiałów modyfikowanych Ag, 550 nm dla Au).

Materiał przebadano w dwóch typach reakcji fotokatalitycznych – reakcji fotogenerowaniu wodoru z użyciem 10% wodnego roztworu TEOA oraz fotodegradacji fenolu jako modelowego zanieczyszczenia organicznego. Wyjściowy materiał: NH_2-MIL-125 (Ti) pod wpływem promieniowania UV-Vis wykazywał generowanie wodoru z efektywnością ok. 33 μmol/g/h, podczas gdy jego hydrolizowana wersja osiągała prawie trzy razy większą wydajność – na poziomie 92,7 μmol/g/h. Materiały zmodyfikowane Au, Ag i Pd znacząco zwiększały ilość generowania wodoru do 117,3, 111,5 i 110,3 μmol/g/h. We wszystkich eksperymentach widać, że następuje spadek szybkości generowania wodoru w hydrolizowanych próbkach modyfikowanych NPs metali szlachetnych, co może być związane z reakcją wsteczną, czyli reakcją wodoru z powstającym tlenem, lub wyczerpanie się TEOA jako substancji ulegającej utlenieniu. W przypadki serii ch-MOFs i hybryd modyfikowanymi NPs metali szlachetnych obserwowano niską wydajność generowania wodoru (mniejszymi niż generowanie wodoru wynikające z fotolizy medium reakcyjnego). Niska wydajność tych materiałów jest przypisywana nieodpowiednim potencjałem pasma przewodzenia TiO_2 do generowania wodoru. Ponadto zbadano wpływ ilości Au w h-MOFs oraz stężenia fotokatalizatora w układzie na efektywność procesu. Ilość Au w kompozycie h-MOF/Au silnie wpłynęła na jego aktywność fotokatalityczną. Najwyższą wydajność generowania wodoru (7,17 μmol – całkowita ilość) po czterech godzinach napromieniowania uzyskano dla h-MOF z 1% wag. Dla h-MOF/Au z 0,5%

i 2,0% wag. produkcja wodoru wyniosła odpowiednio 5,36 i 5,27 μmol. Niższa aktywność może wynikać ze zbyt małej liczby nanocząstek Au w h-MOF/Au0,5% i z kolei dużej aglomeracji nanocząstek Au w h-MOF/Au2,0%. Ponadto najwyższą efektywność generowania wodoru zaobserwowano przy użyciu 15 mg kompozytu h-MOF/Au (7,17 μmol); natomiast użycie 30 mg materiału spowodowało zmniejszenie wydajności formowania H_2 (6,73 μmol), prawdopodobnie z powodu słabszej penetracji elektrolitu przez promieniowanie, i częściowe rozpraszanie promieniowania. Dodatkowo, w odniesieniu do najniższej ilości (7,5 mg) fotokatalizatora użytego w tym procesie, ilość wytworzonego wodoru wyniosła 5,62 μmol.

Przeprowadzono również testy stabilności dla h-MOF/Au, który miał najwyższą wydajność generowania wodoru. Przy wymianie elektrolitu w kolejnym cyklu widać nieznaczny spadek aktywności fotokatalitycznej w ciągu trzech cykli, zaś gdy elektrolit nie był wymieniany, widać znaczny spadek efektywności, co potwierdza znaczącą rolę substancji ulegającej utlenieniu. Dodatkowo w celu określenia mechanizmu fotogenerowania wodoru analiza Headspace-GC-MS elektrolitu wykazała rozkład TEOA podczas tego procesu i tworzenie aldehydu octowego. Na podstawie danych literaturowych i otrzymanych wyników zaproponowano mechanizm wzbudzenia i generowania wodoru. W wyniku absorbcji promieniowania UV-Vis wszystkie komponenty materiału ulegają wzbudzeniu, a następnie elektrony z pasma CB TiO_2 i LUCO MOF-u były transportowane i akumulowane na NPs Au, gdzie zachodzi redukcja H^+ do H_2.

Właściwości utleniające wszystkich przygotowanych kompozytów zbadano w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu (20 mg/L) w świetle UV-Vis ($\lambda > 355$ nm) i vis ($\lambda > 420$ nm). Uzyskane wyniki wykazały, że h-MOF-y i h-MOF-y modyfikowane metalami szlachetnymi nie były aktywne w fotodegradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis i Vis. Wszystkie próbki oparte na ch-MOF-ach wykazały zaś fotoaktywność w reakcji utleniania fenolu. Najwyższą wydajność w świetle UV-Vis zaobserwowano dla próbki ch-MOF-ów przy szybkości degradacji fenolu wynoszącej 106,6 μmol/L/h; była ona czterokrotnie wyższa niż w przypadku niemodyfikowanych MOF-ów. Natomiast modyfikacja tych materiałów NPs metali szlachetnych nie poprawiła tych właściwości pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis, co może być związane z odbijaniem lub blokowaniem promieniowania przez NPs. Pod wpływem promieniowania z zakresu Vis ch-MOFs wykazuje niską efektywność, jednak po modyfikacji NPs wykazuje zwiększoną efektywność degradacji, najlepszą dla modyfikacji 1% wag. Au z wynikiem 42,7 μmol/L/h. W związku z tym dla tego materiału przeprowadzono testy stabilności w trzech cyklach fotokatalitycznych, co nie wykazało znaczących zmian w efektywności usuwania fenolu. Na podstawie eksperymentów z

wykorzystaniem zmiataczy ładunków stwierdzono, że mechanizm degradacji zachodzi poprzez aktywność anionorodników tlenkowych oraz rodników hydroksylowych.

Podsumowując, w tych badaniach wytworzono hybrydowe materiały h-MOF składające się z MOF-ów, TiO_2 utworzonego przez częściową hydrolizę MOF-ów oraz porowatego TiO_2 utworzonego przez kalcynację h-MOF-ów; kompozyty te następnie zmodyfikowano nanocząstkami metali szlachetnych. Potwierdzono, że amorficzny anataz TiO_2 powstał podczas hydrolizy krystalicznych MOF-ów. Kalcynacja h-MOF-ów spowodowała powstanie ch-MOF-ów, które są wysoce krystalicznym TiO_2 (anatazem). Zwiększona aktywność cząstek modyfikowanych metalami szlachetnymi obserwowana w tym badaniu została przypisana zwiększonej absorpcji UV-vis lub Vis i wolniejszej rekombinacji wzbudzonych elektronów. Materiały typu h-MOF wykazywały większą absorpcję promieniowania w zakresie Vis w porównaniu z MOF-ami. Analiza właściwości PL wykazała, że wszystkie materiały modyfikowane nanocząstkami metali szlachetnych miały niższą intensywność luminescencji. W rezultacie otrzymano dwa rodzaje materiałów: h-MOF modyfikowane metalami szlachetnymi o wysokiej wydajności fotogeneracji wodoru w świetle UV-Vis oraz ch-MOF modyfikowane metalami szlachetnymi o wysokiej wydajności fotodegradacji fenolu w świetle UV-Vis i Vis. Najwyższą aktywność fotokatalityczną generowania wodoru zaobserwowano w próbce h-MOF/Au, ze sprawnością prawie 470 μmol/g po czterech godzinach naświetlania. Materiał ten charakteryzował się stabilnością fotokatalityczną w ciągu trzech kolejnych procesów generowania wodoru (z wymianą elektrolitu na początku każdego cyklu). Zaproponowano odpowiadający temu mechanizm fotogenerowania wodoru, w którym dwa główne składniki h-MOF/Au są wzbudzane pod wpływem promieniowania UV-Vis, a elektrony są przenoszone na NPs Au, gdzie woda ulega redukcji. W fotodegradacji fenolu najwyższą wydajność w świetle UV-Vis wykazała próbka ch-MOF-ów o stałej szybkości rozkładu fenolu wynoszącej 106,6 μmol/L/h; dodatkowo podczas napromieniowania Vis próbka ch-MOF-ów/Au wykazywała stałą szybkości rozkładu równą 45,7 μmol/L/h. Ta próbka ch-MOF-ów/Au charakteryzowała się stabilnością fotokatalityczną w trzech kolejnych cyklach fotodegradacji fenolu w świetle Vis. W związku z tym zaproponowano mechanizm rozkładu fenolu, w którym w świetle w zakresie Vis wytwarzane są anionorodniki tlenkowe i rodniki hydroksylowe.

IV.2. Artykuł A2

Wyczerpujące się paliwa kopalne oraz zmiany klimatyczne wynikające z globalnego ocieplenia wymagają rozwoju nowych metod wykorzystania CO_2 do tworzenia użytecznych paliw. Jedną z nich jest reakcja fotokonwersji CO_2 do niskocząsteczkowych węglowodorów. W odniesieniu do przeglądu literaturowego badania opisane w artykule A2 wypełniają lukę badawczą związaną z wpływem stosowanej metody modyfikacji i różnych metali (miedzi i/lub srebra) na właściwości fotokatalityczne NH_2-MIL-125 (Ti). Celem pracy A2 było opracowanie trzech metod syntezy modyfikowanego miedzią i/lub srebrem NH_2-MIL-125 (Ti), zbadanie wybranych właściwości otrzymanych materiałów oraz zbadanie ich zdolności fotokatalitycznej w modelowej reakcji fotokonwersji CO_2. Dodatkowym celem pracy było zbadanie mechanizmu reakcji redukcji CO_2 oraz korelacja wybranych właściwości materiału z aktywnością fotokatalityczną.

Na pierwszym etapie otrzymano NH_2-MIL-125 (Ti) klasyczną metodą solwotermalną, a następnie zmodyfikowano ten materiał miedzią i/lub srebrem poprzez modyfikacje postsyntetyczną, tj. (1) metalację – prowadząc przyłączenie jonów metali do MOF-u przez ciągłe mieszanie w acetonitrylu przez 24 godz. w ciemności (seria MOF_met), lub (2) fotoosadzanie – poprzez redukcję fotokatalityczną na powierzchni MOF-u jonów Cu^{2+} i/lub Ag^{+} z roztworu etanolu pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis (seria MOF_pho). Dodatkowo trzecią serię modyfikowanego materiału otrzymano poprzez metodę in-syntetyczną – inkorporację Cu^{2+} i/lub Ag^{+}, dodając odpowiednie ilości soli tych metali do mieszaniny zawierającej pozostałe związki chemiczne jak w klasycznej metodzie solwotermalnej (seria MOF_inc). W **Tabeli 8** zestawiono opis otrzymanych w tej pracy próbek wraz z sposobem ich otrzymywania, rodzajem i ilością modyfikatora.

Tabela 8. Zestawienie otrzymanych materiałów w artykule A2.

Nazwa próbki	**Metoda syntezy**	**Rodzaj metalu jako modyfikatora**	**Ilość wprowadzonego metalu (% wag.)**
MOF	solwotermalna	-	-
MOF_met_0.5%Cu	solwotermalna, następnie metalacja	Cu	0,5
MOF_met_0.5%Ag		Ag	0,5
MOF_met_0.5%Cu0.5%Ag		Ag, Cu	0,5
MOF_met_0.25%Cu		Cu	0,25
MOF_met_1.0%Cu		Cu	1,0
MOF_pho_0.5%Cu		Cu	0,5

MOF_pho_0.5%Ag	solwotermalna, następnie photodepozycja	Ag	0,5
MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag		Ag, Cu	0,5
MOF_inc_0.5%Cu	solwotermalna synteza z dodatkiem jonów metalu (Cu^{2+} i/lub Ag^{+})	Cu	0,5
MOF_inc_0.5%Ag		Ag	0,5
MOF_inc_0.5%Cu0.5%Ag		Ag, Cu	0,5

Na pierwszym etapie otrzymano NH_2-MIL-125 (Ti), który został scharakteryzowany za pomocą techniki XRD, SEM, a także oceniono jego właściwości sorpcyjne (BET, objętość i rozmiar porów, pojemność sorpcyjną względem CO_2). W toku badań stwierdzono, że choć ten materiał wykazywał wysoką krystaliczność (analiza XRD), to również zawierał wiele zanieczyszczeń będących pozostałościami nieprzereagowanych prekursorów, co obniżało znacząco sorpcję względem CO_2 i powierzchnię właściwą sorbentu (1,02 mmol CO_2/g, 868 m^2/g odpowiednio). Najefektywniejszą metodą oczyszczania materiału było ogrzewanie we wrzącym DMF, a następnie suszenie próżniowo w 200 °C – co pozwoliło na uzyskanie gładkiej i jednorodnej powierzchni cząstek (analiza SEM) oraz zwiększenie właściwości sorpcyjnych materiału do 6,16 mmol CO_2/g i 1376 m^2/g powierzchni BET.

Morfologię powierzchni pozyskanych materiałów zbadano za pomocą SEM i TEM. Otrzymane cząstki MOF-u charakteryzowały się oktaedrycznymi kształtami o rozmiarach 480 ± 153 nm. Modyfikacja MOF-u za pomocą Ag i/lub Cu poprzez metalację spowodowała powstanie widocznych lekkich defektów morfologii powierzchni w materiale, ale nie zaobserwowano nanocząstek metali. Analiza SEM, TEM oraz XPS potwierdziła obecność sferycznych nanocząstek srebra na powierzchni próbki modyfikowanej przez fotoosadzanie srebrem (MOF_pho_0.5%Ag). W przypadku próbek MOF_pho_0.5%Cu oraz MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag stwierdzono natomiast obecność tlenków miedzi zdeponowanych na powierzchni MOF. Rozmiary MOF-ów zmodyfikowanych przez inkorporację były większe niż rozmiary niemodyfikowanego MOF-u: odpowiednio 694 ± 174, 554 ± 116 i 637 ± 276 nm dla MOF_inc_0,5%Cu, MOF_inc_0,5%Ag i MOF_inc_0,5%Cu0,5%Ag. Otrzymane materiały zostały zanalizowane za pomocą XRD. We wszystkich próbkach potwierdzono charakterystyczne refleksy od kryształu NH_2-MIL-125 (Ti), podczas gdy nie zaobserwowano żadnych sygnałów od miedzi lub srebra (w formie metalicznej lub tlenków). Analiza FTIR wskazała typowe pasma wibracyjne charakterystycznych grup funkcyjnych występujących w NH_2-MIL-125 (Ti). Modyfikowane materiały srebrem wykazały sygnały, które można przypisać obecności wiązań typu Ag-N i Ag-O, podczas gdy dla próbek modyfikowanych miedzią można przypisać wiązania Cu-N. Analiza ICP wykazała, że w próbkach

modyfikowanych postsyntetycznie (MOF_pho, MOF_met) rzeczywista zawartość Ag i Cu była zbliżona do wartości nominalnych. W materiałach otrzymanych metodą inkorporacji (MOF_inc) stwierdzono istotne niedobory metali względem wartości zakładanych: dla MOF_inc_0.5%Cu i MOF_inc_0.5%Ag odpowiednio 0,15 i 0,13% mas., natomiast dla MOF_inc_0.5%Cu0.5%Ag 0,04% mas. Cu i 0,07% mas. Ag. Wyniki te wskazują na ograniczoną efektywność wbudowywania jonów Ag^{+} i Cu^{2+} do struktury MOF podczas syntezy. Właściwości optyczne zbadanie za pomocą DRS wykazały silne pasmo adsorpcyjne przy 386 nm dla każdych otrzymanych materiałów, a dodatkowo modyfikacja Ag i/lub Cu spowodowała zmniejszenie absorbancji w zakresie UV, a zwiększenie w zakresie Vis. Co więcej, pasmo absorpcyjne przy 700 nm obserwowane w widmie MOF_inc_0,5%Ag może być związane z obecnością rezonansu plazmonowego powstającego w wyniku obecności nanocząstek Ag na powierzchni MOF-u. Na podstawie analizy właściwości fotoluminescencji (PL) wskazano, że wprowadzenie modyfikatorów w postaci Cu i/lub Ag skutecznie zmniejsza emisję luminescencji (niezależnie od przebadanych kombinacji intensywność była mniejsza w stosunku do niemodyfikowanego materiału), co przekłada się na spowolnioną rekombinację wzbudzonych par elektron–dziura (zwiększoną żywotność wzbudzonego fotokatalizatora). Za pomocą analizy XPS dla próbek otrzymanych przez metalację stwierdzono wiązania pomiędzy Cu^{2+} i/lub Ag^{+} a grupami aminowymi łącznika chemicznego (sygnał od Cu przy 933,1 eV, od Ag przy 368,5 eV), natomiast próbki modyfikowane metodą fotoosadzania charakteryzowały się obecnością tlenku miedzi(I) lub mieszanych form srebra (tlenku srebra(I), Ag^{0} lub w formie kompleksu organicznego). W przypadku próbek modyfikowanych przez inkorporację nie było możliwe konkretne określenie typu wiązania i stopnia utlenienia ze względu na ograniczenia sprzętowe (poniżej 0,1 % at.). Dla próbek modyfikowanych miedzią przez inkorporację położenie wierzchołków sygnałów przy wartości energii 932,6 eV może sugerować, że jony miedzi są wbudowane w sieć krystaliczną MOF, podczas gdy próbka modyfikowana srebrem charakteryzuje się sygnałem przy 368,4 eV, co sugeruje występowanie srebra metalicznego lub kompleksu organicznego.

Otrzymane materiały przebadano pod kątem właściwości sorpcyjnych, analizując powierzchnię właściwą BET oraz zdolność sorpcji względem CO_2. Modyfikacja metalami w ilości 0,5 % mas. prowadziła do obniżenia tych parametrów. W przypadku próbek modyfikowanych miedzią powierzchnia właściwa wynosiła odpowiednio 1323, 1346 oraz 1160 m^2/g dla próbek MOF_met_0.5%Cu, MOF_pho_0.5%Cu i MOF_inc_0.5%Cu. Jednocześnie pojemność sorpcyjna względem CO_2 dla tych próbek spadła do 4,15, 4,19 oraz 3,26 mmol/g. Największe obniżenie parametrów sorpcyjnych obserwowano dla próbek otrzymanych metodą

inkorporacji. Wraz ze wzrostem zawartości Cu w próbkach modyfikowanych metodą metalacji pojemność sorpcyjna CO_2 zmniejszała się z 4,20 do 3,84 mmol/g dla zakresu 0,25–1,0% mas. Cu, co można korelować z wiązaniem jonów Cu z atomami azotu grup aminowych łącznika, prowadzącym do ograniczenia miejsc aktywnych dla wiązania CO_2. Ciepło adsorpcji dwutlenku węgla było najwyższe dla próbek modyfikowanych Cu i wynosiło średnio 19,52 kJ/mol dla MOF_met_0.5%Cu, 16,93 kJ/mol dla MOF_pho_0.5%Cu oraz 10,94 kJ/mol dla MOF_inc_0.5%Cu, co wskazuje na silniejsze oddziaływania CO_2 z powierzchnią materiału pomimo obniżonej pojemności sorpcyjnej względem tego gazu.

Proces referencyjny przeprowadzony w obecności niemodyfikowanego MOF-u oraz gazu inertnego (azotu) wskazał, że jest generowany kwas mrówkowy, pochodzący z pozostałości nieprzereagowanych związków (zaabsorbowanych w porach MOF-u, trudno usuwalnych), a nie z fotoredukcji CO_2. W związku z powyższym przeprowadzono dodatkowe procedury oczyszczania materiału przed testami fotokatalitycznymi. Najskuteczniejsza metoda, którą stosowano przed każdym głównym procesem fotokonwersji CO_2, obejmowała fotooczyszczanie MOF-u w 10-procentowym roztworze trietanoloaminy w acetonitrylu, prowadzone pod promieniowaniem UV-Vis, przy ciągłym mieszaniu i przepływie azotu. W celu oceny wpływu modyfikacji na aktywność fotokatalityczną materiały testowano w układzie reakcyjnym składającym się z 10% trietanoloaminy w acetonitrylu nasyconym CO_2. Reakcję prowadzono pod promieniowaniem widzialnym ($\lambda > 420$ nm) przez 4 godz.

Modyfikacja metodą metalacji miedzią okazała się najefektywniejszym sposobem zwiększenia wydajności fotokonwersji CO_2. Próbka MOF_met_0.5%Cu generowała 120,4 μmol/g kwasu mrówkowego w ciągu 4 godz, podczas gdy czysty NH_2-MIL-125 (Ti) wykazywał wydajność na poziomie 53,6 μmol/g. Wysoką aktywność wykazywały również próbki modyfikowane miedzią metodą fotoosadzania i inkorporacji, osiągając odpowiednio 105,0 oraz 71,8 μmol/g kwasu mrówkowego. W przypadku materiałów modyfikowanych srebrem wzrost aktywności względem niemodyfikowanego MOF-u obserwowano jedynie dla próbek otrzymanych metodą metalacji, natomiast materiały modyfikowane metodą fotoosadzania i inkorporacji charakteryzowały się niższą wydajnością. Spadek efektywności generowania kwasu mrówkowego w tych próbkach można przypisać obecności nanocząstek Ag na powierzchni MOF-u, które akumulując elektrony, ograniczają efektywną redukcję dwutlenku węgla.

Materiał wykazujący najlepszą aktywność fotokatalityczną (MOF_met_0.5%Cu) został przebadany w trzech cyklach fotokatalitycznych i wykazał niezmienioną aktywność fotokatalityczną bez widocznych zmian morfologii i krystaliczności po procesie. Ponadto w

celu jednoznacznego potwierdzenia generowania kwasu mrówkowego z reakcji fotokonwersji CO_2 wykonano eksperymenty ze znakowanym izotopowo [C-13] $^{13}CO_2$. Analiza ^{13}C NMR, ^{1}H NMR oraz Headspace-GC-MS potwierdziła obecność ^{13}C-kwasu mrówkowego, co wskazuje, że generowany kwas mrówkowy powstaje w reakcji redukcji ditlenku węgla. Ponadto względna efektywność kwantowa badanego materiału osiągnęła najwyższą wartość 1,18% przy naświetlaniu promieniowaniem monochromatycznym o długości fali 380 nm. Wraz ze zmniejszeniem energii promieniowania obserwowano spadek efektywności kwantowej, co było zgodne z widmem absorpcji materiału w tym zakresie.

Zaproponowany mechanizm wzbudzenia otrzymanych fotokatalizatorów oparty jest na wyznaczonych potencjałów pasm HOCO/LUCO i składu próbki. Materiał MOF_met_0.5%Cu zawiera jony Cu skoordynowane z grupami aminowymi łącznika, co zmienia położenie pasma LUCO i nadaje mu bardziej ujemny potencjał w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Takie przesunięcie energetyczne sprzyja efektywnej redukcji CO_2 do kwasu mrówkowego. W przypadku MOF_pho_0.5%Cu na powierzchni MOF obecne są cząstki Cu_2O, tworzące heterozłącze z półprzewodnikową matrycą MOF. Różnica położeń pasm energetycznych pomiędzy MOF a Cu_2O umożliwia kierunkowy transfer elektronów oraz przestrzenny rozdział nośników ładunku, co ogranicza rekombinację i zwiększa udział elektronów w reakcjach redukcyjnych. Analiza chemometryczna potwierdziła korelację między składem i parametrami strukturalnymi materiałów a efektywnością generowania kwasu mrówkowego. Próbki o większej powierzchni właściwej BET, większej objętości porów oraz zawierające miedź wykazywały zwiększoną aktywność fotokatalityczną.

Porównanie trzech metod modyfikacji NH_2-MIL-125 (Ti) Cu i Ag wykazało, że najefektywniejszym sposobem zwiększenia wydajności fotokonwersji CO_2 do HCOOH jest metalacja Cu. Aktywność próbek rosła w kolejności: metalacja > fotoosadzanie > inkorporacja, przy czym MOF_met_0,5%Cu wykazywał ponaddwukrotnie wyższą wydajność niż materiał niemodyfikowany oraz stabilność strukturalną w trzech kolejnych cyklach reakcji. Materiał ten charakteryzował się również najwyższym ciepłem adsorpcji CO_2, co wskazuje na istotną rolę siły oddziaływania CO_2 z powierzchnią w procesie konwersji. Zastosowanie $^{13}CO_2$ oraz analiz ^{13}C-NMR i GC-MS potwierdziło pochodzenie HCOOH z redukcji CO_2. Analiza chemometryczna wykazała, że kluczowymi parametrami determinującymi aktywność są zawartość Cu oraz powierzchnia właściwa materiału.

IV.2. Artykuł A3

Metoda solwotermalna, choć jest bardzo popularną i prostą metodą syntezy NH_2-MIL-125 (Ti), charakteryzuje się wieloma ograniczeniami, m.in. stosowaniem wysokociśnieniowych autoklawów do syntez solwo-/hydrotermalnych pozwalających na prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu, brakiem możliwości mieszania roztworu w trakcie syntezy oraz wysokimi kosztami skalowalności układu. W związku z tym w artykule A3 podjęto próbę otrzymania tego materiału z wykorzystaniem techniki wtrysku na gorąco (ang. *hot injection*). Procedura opracowanej metody syntezy obejmowała wstrzyknięcie prekursora tytanu – TPOT do wrzącego roztworu mieszaniny DMFu, metanolu i kwasu octowego (jako modulatora) zawierającej kwas 2-aminotereftalowy. Synteza była prowadzana w kolbie okrągłodennej, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, umieszczoną w płaszczu grzewczym z mieszaniem. Wykazano, że podczas 4 godz. ogrzewania w opisanych warunkach otrzymano homogeniczny materiał o wysokiej krystaliczności i oktaedrycznym kształcie cząstek MOF-u o rozmiarach 597 ± 137 nm. Materiał ten porównano z MOF-em otrzymanym metodą solwotermalną z wykorzystaniem takich samych proporcji stężenia i objętości prekursorów MOF-u (1,2 mL TPOT i 1,086 g kwasu 2-aminotereftalowego) i użytych rozpuszczalników (36 mL DMF, 4 mL MeOH). Dodatkowo do syntezy dodano odpowiednią ilości kwasu octowego, który pełnił funkcję modulatora struktury. **Tabela 9** przedstawia zestawienie serii próbek opisanych w artykule A3 wraz z podaniem warunków syntezy oraz wybranych właściwości fizykochemicznych. Kompleksowe porównanie materiałów otrzymanych metodą wtrysku na gorąco i metodą solwotermalną wykazało, że NH_2-MIL-125 (Ti) syntetyzowany metodą wtrysku na gorąco charakteryzuje się nieco niższą powierzchnią właściwą (646 m^2/g) w porównaniu z materiałem solwotermalnym (868 m^2/g) przy zachowaniu tej samej struktury krystalicznej potwierdzonej analizą XRD. Zbadano również wpływ czasu syntezy wtrysku na gorąco na kształt, strukturę i powierzchnie właściwą otrzymanych produktów. Okazało się, że zbyt krótki czas syntezy (0,5–3 godz.) jest niewystarczający do uzyskania uporządkowanej struktury MOF-u – otrzymane próbki są całkowicie lub częściowo amorficzne i charakteryzują się nieregularną morfologią. Wydłużenie czasu syntezy nie prowadzi do istotnych zmian strukturalnych materiału, jednak skutkuje obniżeniem powierzchni właściwej z 646 m^2/g dla próbki otrzymanej po 4 godz. do 409 i 375 m^2/g odpowiednio dla syntez prowadzonych przez 8 i 12 godz. Ponadto metoda wtrysku na gorąco w optymalnych warunkach wykazuje ograniczenie co do otrzymywanego kształtu cząstek. Podjęto próby kontroli morfologii poprzez zmianę ilości modulatora (kwasu octowego),

analogicznie do syntezy solwotermalnej. W przeciwieństwie do metody klasycznej, w której obserwuje się przejście od regularnych oktaedrów do ściętych oktaedrów, spłaszczonych dziesięciościanów lub płaskich pastylek, w badanym przypadku zmiana ilości modulatora powodowała otrzymanie struktur amorficznych (przy dodatku 4 mL kwasu octowego i 4 godz. prowadzenia syntezy). Wskazuje to, że mechanizm krystalizacji w metodzie wtrysku na gorąco różni się od syntezy solwotermalnej i ogranicza możliwość kontrolowania morfologii kształtu cząstek.

Tabela 9. Zestawienie listy próbek otrzymanych w artykule A3 z podaniem warunków syntezy, otrzymanych rozmiarów i kształtów cząstek MOF-u oraz powierzchni właściwej BET. Syntezę materiałów przeprowadzono z wykorzystaniem tych samych ilości TPOT (1,2 mL), kwasu 2-aminotereftalowego (1,086 g), DMF (36 mL), MeOH (4 mL) i zmiennych ilości kwasu octowego – podane w tabeli

Nazwa próbki	Czas syntezy (h)	Ilość kwasu octowego (ml)	Otrzymany kształt cząstek	Rozmiar otrzymanych cząstek (nm)	Powierzchnia właściwa BET (m^2g^{-1})
MOF_hotinj_0.5	0,5	4	niereguralne małe cząstki	21,9 ± 5,6	126
MOF_hotinj_2	2	4	niereguralne małe cząstki	49,0 ± 11,1	60
MOF_hotinj_3	3	4	niereguralne małe cząstki z kilkoma oktaedrami	112,1 ± 79,7	368
MOF_ hotinj _4	4	4	oktaedry	579,0 ± 136,8	646
MOF_ hotinj _8	8	4		628,7 ± 162,5	409
MOF_ hotinj _12	12	4		863,0 ± 241,6	375
MOF_ hotinj _4_TO	4	2	niekompletne oktaedry	-	56
MOF_ hotinj _4_FD	4	1	niereguralne małe cząstki	-	50
MOF_ hotinj _4_RP	4	0	niereguralne małe cząstki	-	54
MOF_solvothermal_24	24	4	oktaedry	787,8 ± 208,3	983
MOF_solvothermal_24_TO	24	2	ścięte oktaedry	344,5 ± 182,0	-
MOF_solvothermal_24_FD	24	1	spłaszczone dziesięciościany	386,3 ± 163,1	-
MOF_solvothermal_24_RP	24	0	okrągłe pastylki	283,9 ± 93,1	-

Na podstawie widm absorpcyjnych UV-Vis próbek MOF_ hotinj _4 i MOF_solvothermal_24 obliczono przerwę optyczną pomiędzy krawędziami pasm HOCO i LUCO, która wynosiła odpowiednio 2,687 eV i 2,693 eV. Badania aktywności fotokatalitycznej przeprowadzono w modelowej reakcji fotodegradacji fenolu przez 1 godz. Otrzymane materiały wykazywały wysoką i porównywalną efektywność usuwania zanieczyszczenia na poziomie około 60% pod wpływem promieniowania UV-Vis w zakresie $\lambda > 200$ nm. Jednakże w tych warunkach naświetlania fenol ulega fotolizie i stwierdzono, że ten sam czas naświetlania (1 godz.) wodnego roztworu fenolu niezawierającego fotokatalizatora powoduje usuwanie 37% zawartości początkowej fenolu. Dlatego w kolejnych badaniach wykorzystano filtr optyczny BK7 w celu emitowania promieniowania UV-Vis o wysokiej energii (w zakresie $\lambda>300$ nm), gdzie fotoliza nie zachodziła. Oba materiały wykazywały również zbliżoną fotokatalityczną efektywność degradacji na poziomie około 30%. W tych warunkach przeprowadzono również reakcje rozkładu fenolu w obecności zmiataczy nośników ładunków i reaktywnych form tlenu, co wskazało na identyczny mechanizm degradacji – głównie przez anionorodniki tlenowe. Ponadto, w celu oceny długoterminowej stabilności obu materiałów w roztworach wodnych, przeprowadzono test polegający na mieszaniu próbek w wodzie przez 24 godz. (20 mL wody, stężenie materiału 1 g/L). Oba materiały wykazywały niezmieniony skład fazowy, potwierdzony analizą XRD. W obu przypadkach do roztworu przeniknęło około 0,2 mmol/g łącznika chemicznego – kwasu 2-aminotereftalowego, co można przypisać wypłukaniu nieprzereagowanych pozostałości po syntezie.

Podsumowując, opracowano nową, szybką i wydajną metodę syntezy wtrysku na gorąco NH_2-MIL-125 (Ti). Metoda ta jest sześć razy szybsza i o 40% wydajniejsza niż konwencjonalna metoda solwotermalna. Ponadto działa w niższych temperaturach i ciśnieniach, co czyni ją mniej energochłonną i bardziej przyjazną dla środowiska. Warto zauważyć, że materiały uzyskane obiema metodami wykazywały podobne właściwości strukturalne, sorpcyjne i fotokatalityczne. Ograniczeniem syntezy metodą wtrysku na gorąco pozostaje uzyskiwanie wyłącznie jednej morfologii (oktaedrów). Jednocześnie krótki czas reakcji, łagodniejsze warunki procesu oraz wysoka wydajność wskazują na potencjał tej metody do skalowania i zastosowań przemysłowych.

IV.2. Artykuł A4

W ostatnim artykule metodę syntezy wtrysku na gorąco opracowaną w pracy A3 wykorzystano do otrzymania MOF-ów o mieszanych centrach metalicznych, które następnie posłużyły jako prekursory do syntezy mieszanych pochodnych tlenkowych NH_2-MIL-125 (Ti/M), gdzie M = Cu, Co lub Ni (c-MOF-y). Celem badań opublikowanych w artykule A4 jest zatem opracowanie nowych fotokatalizatorów w postaci kompozytów zbudowanych z półprzewodnika oraz MOF, które wykazują wysoką aktywność fotokatalityczną w reakcji fotodegradacji zanieczyszczeń z jednoczesnym generowaniem wodoru z wykorzystaniem naturalnej wody morskiej jako medium reakcyjnego. **Tabela 10** przedstawia zestawienie otrzymanych materiałów tlenkowych z ilością wykorzystanych prekursorów metali do syntezy MOF-ów.

Tabela 10. Zestawienie otrzymanych materiałów tlenkowych z ilościami prekursorów metali, które użyto do syntezy mieszanych MOF-ów

Nazwa próbki	**Ilość TPOT (mL)**	**Ilość $Cu(OAc)_2 \circ H_2O$, $Co(OAc)_2 \circ 4H_2O$ lub $Ni(OAc)_2 \circ 4H_2O$**	**Stosunek M/Ti, gdzie M = Cu, Co lub Ni**
c-MOF(Ti)	1,200 (4 mmol)	-	-
c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	1,188 (3,96 mmol)	9,96 mg (0,04 mmol)	1:99
c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)	1,188 (3,96 mmol)	9,95 mg(0,04 mmol)	1:99
c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.005}$)	1,194 (3,98 mmol)	3,99 mg (0,02 mmol)	0,5:99,5
c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	1,188 (3,96 mmol)	7,99 mg (0,04 mmol)	1:99
c-MOF($Ti_{0.98}Cu_{0.02}$)	1,176 (3,92 mmol)	15,97 mg (0,08 mmol)	2:98
c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)	1,164 (3,88 mmol)	23,96 mg (0,12 mmol)	3:97

Wszystkie otrzymane materiały będące tlenkowymi pochodnymi MOF-u charakteryzowały się oktaedrycznym kształtem cząstek z wyraźnymi chropowatościami, co zaobserwowano dzięki analizie SEM i TEM.

Materiały otrzymane po obróbce termicznej zachowywały morfologię zbliżoną do tej obserwowanej dla MOF-ów, z których zostały otrzymane (NH_2-MIL-125 [Ti] oraz jego analogi Ti/Cu, Ti/Ni i Ti/Co o kształcie oktaedrów), jednak ich największy wymiar liniowy uległ zmniejszeniu z 0,5 µm do około 0,27 µm.

Analiza TEM wykazała, że c-MOF-y zbudowane są z krystalitów TiO_2 o rozmiarach 15,5-20,0 nm. Widoczne odległości międzypłaszczyznowe zostały przypisane dla fazy anatazu i rutylu – dwóch form alotropowych TiO_2. Mapowanie EDS potwierdziło równomierną

dystrybucję metali (Cu, Co i Ni) użytych do modyfikacji w obrębie cząstek. Potwierdzenie obecności anatazu i rutylu w próbkach stwierdzono również za pomocą analizy XRD, gdzie widać odpowiednie refleksy charakterystycznych dla tych faz TiO_2 przy jednoczesnym braku sygnałów od innych tlenków. We wszystkich próbkach dominującą fazą był anataz, natomiast stwierdzono, że intensywność refleksów od fazy rutylu rośnie wraz z zawartością miedzi w próbce, co wskazuje na udział Cu w stabilizacji i promowaniu fazy rutylu podczas kalcynacji MOF-u (przemiany fazowej anatazu do rutylu). Chociaż analiza XRD wskazuje na obecność dwóch form krystalicznych TiO_2, widma Ramana nie wykazują przesunięć ani pasm charakterystycznych dla fazy rutylu lub innych tlenków. Może to wynikać z ograniczonej czułości metody Ramana lub niskiego udziału ilościowego tych faz w próbce. Analiza XPS potwierdziła obecność tytanu jako TiO_2, miedzi w postaci Cu_2O i CuO, niklu w postaci NiO i kobaltu w postaci $Co(OH)_2$. Ponadto analizy XPS oraz TEM-EDS i ICP wybranych materiałów wykazały, że ilość wprowadzonego dodatkowego metalu stanowi wartość prawie identyczną z zakładaną ilością (stosunek atomów dodatkowego metalu do sumy atomów modyfikatora i Ti), co potwierdza efektywność metody modyfikacji tych materiałów. W wyniku analiz stwierdzono, że c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) zawiera 0,7%, 0,9% Cu zmierzoną za pomocą EDS i XPS, podczas gdy teoretyczna zawartość wynosi 1%. Ta tendencja jest zachowana dla innych otrzymanych materiałów.

Analiza powierzchni właściwej otrzymanych materiałów obejmowała badania powierzchni właściwej BET oraz rozmiar porów. Wszystkie tlenkowe pochodne miały podobną powierzchnie właściwą: wynoszącą 40-56 m^2/g i rozmiar porów od 2,9 do 3,5 nm, podczas gdy ich prekursory MOF charakteryzowały się powierzchniami 878–1320 m^2/g i rozmiarem porów w przedziale 2,0–2,2 nm. Analiza DRS wykazała typową dla materiałów na bazie TiO_2 silną absorpcję promieniowania w zakresie UV, jednakże modyfikacja Cu znacząco zwiększyła absorpcję promieniowania w zakresie Vis. Badania właściwości fotoluminescencyjnych potwierdziły, że modyfikowane miedzią i kobaltem materiały mają niższy sygnał emisji (przy około $\lambda = 400$ nm), co wskazuje na dłuższą żywotność wzbudzonych par elektron–dziura, a w konsekwencji potencjalnie aktywniejszy fotokatalizator. Widma FTIR niemodyfikowanych i modyfikowanych metalami c-MOF wykazują typowe dla TiO_2 pasma wibracyjne od wiązań Ti-O (495 cm^{-1}), Ti-OH (1663 cm^{-1}) i O-H (3000-3500 cm^{-1}), które są związane z grupami hydroksylowymi na powierzchni fotokatalizatora.

Ponadto w celu zrozumienia procesów zachodzących podczas syntezy c-MOF-ów dla próbki c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) przeprowadzono analizę gazów uwalnianych podczas obróbki termicznej próbki na etapie kalcynacji. Za pomocą analizy TG stwierdzono utratę masy o ok.

50% w warunkach prowadzenia ogrzewania MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$). Równoległa analiza chromatograficzna gazów powstających podczas kalcynacji wykazała emisję CO_2, CO, CH_4, NO_2, benzenu i wody. Produkty te wskazują na termiczny rozkład organicznego łącznika, którym jest kwas 2-aminotereftalowy. Dodatkowo zidentyfikowano acetonitryl i cyjanowodór, których obecność jest prawdopodobnie wynikiem rozkładu dimetyloformamidu pozostającego po syntezie w porach MOF-u.

Testy fotokatalityczne zostały przeprowadzone w dwóch procesach. W pierwszym badano aktywność fotokatalityczną modyfikowanego c-MOF(Ti) zawierającego różne metale – Cu, Co lub Ni – oraz różną zawartość miedzi przy określonej dawce fotokatalizatora (30 mg, 1 g/L). Testy fotokatalityczne przeprowadzano w modelowej reakcji fotodegradacji 5-fluorouracylu (5-FU) pod wpływem promieniowania UV-Vis w sztucznej wodzie morskiej (roztwór wodny NaCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4) przez 1 godz. Efektywność fotodegradacji zanieczyszczenia przy użyciu niemodyfikowanego c-MOF(Ti) osiągnęła 22,4%, podczas gdy w przypadku modyfikowanego Ni, Co i Cu materiału wyniosła odpowiednio 28,2%, 38,8% i 47,0. Modyfikacja miedzią istotnie poprawiła wydajność fotodegradacji 5-FU, jednak dalsze zwiększanie zawartości Cu w próbce do 2–3% prowadziło do obniżenia aktywności materiału do poziomu 31,9–28,5%. Całkowitą ilość węgla organicznego w próbce zbadano przed fotodegradacją i po fotodegradacji oraz po procesie w ciemności (bez dostępu promieniowania – proces referencyjny) dla próbek o różnej zawartości Cu. Sumaryczna ilość zanieczyszczeń organicznych oznaczona poprzez badanie zawartości TOC usuniętego podczas procesu fotodegradacji (1 godz.) w porównaniu z ilościami pozostałymi po procesie w ciemności (1 godz.) wyniosły odpowiednio: 2,12, 2,17, 1,51 i 1,69 mg_C/L dla c-MOF($Ti_{0,995}Cu_{0,005}$), c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), c-MOF($Ti_{0,98}Cu_{0,02}$) i c-MOF($Ti_{0,97}Cu_{0,03}$).

Na kolejnym etapie zbadano wpływ dawki c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) w zakresie 5–30 mg (0,17-1 g/L) na efektywność fotodegradacji 5-FU. Różnice w wydajności nie były duże, a efektywność usuwania wynosiły najwyżej 56,1% dla dawki 5 mg oraz mniej: 45,4–50,4% dla dawek 10–20 mg.

Aby lepiej zrozumieć wpływ dawki fotokatalizatora na proces fotodegradacji 5-FU, przeprowadzono pomiary transmitancji i odbicia zawiesin c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) dla ilości fotokatalizatora w zakresie 5–30 mg (0,17-1 g/L). Na podstawie wartości transmitancji, odbicia oraz natężenia promieniowania emitowanego przez lampę ksenonową wyznaczono masowy współczynnik absorpcji, masowy współczynnik rozpraszania oraz średni współczynnik ekstynkcji w zakresie widma padającego promieniowania. Wraz ze wzrostem ilości fotokatalizatora w zawiesinie średni współczynnik ekstynkcji zmalał z 3226,9 do 1848,6, 1261

i 950,6 m^2/kg (odpowiednio dla użycia 5, 10, 20, 30 mg). Jednocześnie grubość optyczna (czyli grubość warstwy zawiesiny, do których efektywnie docierało promieniowanie) rosła z 23,8 dla 30 mg do 13,4 dla 5 mg, co wskazuje, że reakcja zachodziła głównie w oświetlonej warstwie reaktora, a nie w jego głębszych partiach. Ograniczona penetracja promieniowania przy wyższych dawkach katalizatora prowadziła tym samym do spadku aktywności fotokatalitycznej. Dodatkowo oceniono wpływ poszczególnych składników sztucznej wody morskiej na efektywność fotodegradacji 5-FU. Przy zastosowaniu c-MOF($Ti_{0,99}Cu_{0,01}$) w wodzie dejonizowanej uzyskano 90,9% degradacji. Obecność jonów siarczanowych(VI) nieznacznie obniżyła wydajność do 84,8%, natomiast obecność jonów chlorkowych zmniejszyła ją do 55,8% i 55,4% (odpowiednio dla $MgCl_2$ i NaCl).

Na dalszym etapie badano efektywność procesu fotodegradacji 5-FU z równoczesnym wytwarzaniem H_2 z roztworu sztucznej wody morskiej (roztwór wodny NaCl, $MgCl_2$ i Na_2SO_4) oraz w roztworach wód naturalnych (woda pobrana z Oceanu Atlantyckiego, Morza Śródziemnego i Morza Bałtyckiego) z dodatkiem gliceryny roślinnej (jako substancji ulegającej utlenieniu). Dodatkowo wydajność fotodegradacji 5-FU z równoczesnym wytwarzaniem H_2 zbadano bez i z 0,5–2% mas. Pt przy użyciu c-MOF ($Ti_{0,99}Cu_{0,01}$) w sztucznej wodzie morskiej. W procesie bez dodatku prekursora platyny efektywność usuwania 5-FU wynosiła 51% po 1 godz. naświetlania promieniowaniem z zakresu UV-Vis przy jednoczesnym wytwarzaniu H_2 w ilości 193 μmol/g/h (przy użyciu 5 mg c-MOF [$Ti_{0,99}Cu_{0,01}$]). Zwiększanie ilości prekursora Pt dodawanego *in situ* do procesu powodowało wzrost produkcji H_2 do wartości 1079 μmol/g/h dla 1% mas. Pt, przy dalszym zwiększeniu ilości Pt (1,5 i 2,0% mas.) zaobserwowano spadek aktywności. Odwrotną tendencję zaobserwowano dla fotodegradacji 5-FU: w zakresie 0–0,75% mas. Pt efektywność pozostawała na podobnym poziomie (49–51%), natomiast przy zwiększeniu zawartości Pt wyraźnie malała: do 28,6%, 39,0% i 29,4% odpowiednio dla 1,0%, 1,5% i 2,0% mas. Pt. Spadek wydajności generowania H_2 przy najwyższych ilościach Pt dodawanego *in situ* można wiązać z agregacją zredukowanej platyny i wzrostem rozmiaru cząstek/klastrów. Taka aglomeracja zmniejsza liczbę dostępnych miejsc aktywnych oraz ogranicza efektywne gromadzenie elektronów na Pt^0, co prowadzi do obniżenia aktywności.

Kolejnym etapem było porównanie innych otrzymanych fotokatalizatorów otrzymanych w tej pracy w reakcji fotodegradacji 5-FU z jednoczesnym generowaniem wodoru. Efektywność usuwania 5-FU jest porównywalna dla wszystkich próbek i sięga odpowiednio 22,4, 27,9 i 18,5% dla c-MOF (Ti), c-MOF ($Ti_{0,99}Ni_{0,01}$) i c-MOF ($Ti_{0,99}Co_{0,01}$). Bardziej znaczące różnice dotyczą procesu generowania wodoru: próbki modyfikowane Ni i Co wykazują aktywność na poziomie odpowiednio 703 i 459 μmol/g/h, natomiast czysty c-

MOF (Ti) charakteryzuje się znacznie niższą wydajnością, wynoszącą 205 μmol/g/h. Dodatkowo materiał c-MOF ($Ti_{0,99}Cu_{0,01}$) poddano procesowi fotokatalitycznemu z wykorzystaniem naturalnych próbek wody morskiej jako medium reakcyjne. W porównaniu z układem zawierającym sztuczną wodę morską, w którym efektywność generowania H_2 wynosiła 1079 μmol/g/h, w próbkach naturalnych zaobserwowano jej spadek do 488,0, 115,2 oraz 163,3 μmol/g/h odpowiednio dla wody z Oceanu Atlantyckiego, Morza Śródziemnego i Morza Bałtyckiego. Analogicznie obniżyła się efektywność fotodegradacji 5-FU z 28,6% w sztucznej wodzie morskiej do 20, 13,1 i 13,4% odpowiednio dla akwenów. Znaczne obniżenie efektywności procesów fotokatalitycznych z wykorzystaniem wody z Morza Bałtyckiego może wynikać z wyższego poziomu węgla organicznego wynoszącego 6,57 mg_C/L. Obniżona efektywność procesu w próbce z Morza Śródziemnego może być przede wszystkim konsekwencją wysokiego zasolenia (tak jak w innych procesach z wykorzystaniem zasolonej wody w porównaniu do procesów w wodzie destylowanej) oraz możliwości obecności innych, nieoznaczonych składników o charakterze inhibitorów, związanych z lokalizacją poboru wody (rejon portowy Walencji, Hiszpania). Największą aktywność w przypadku próbek naturalnych zaobserwowano przy użyciu wody z Oceanu Atlantyckiego, która ma bardzo niskie stężenie węgla organicznego i możliwy brak dużych ilości inhibitorów ze względu na brak dużych aglomeracji w miejscu poboru próbek.

Test stabilności aktywności fotodegradacji 5-FU z jednoczesnym wytwarzaniem H_2 w wodzie morskiej przeprowadzono w sześciu kolejnych cyklach, separując fotokatalizator poprzez wirowanie i dodając świeżą porcję roztworu 5-FU (20 mg/L) w sztucznej wodzie morskiej z dodatkiem gliceryny. Wydajność reakcji generowania wodoru nieznacznie wzrosła z 1079 μmol/g/h w pierwszym cyklu do 1244, 1169 i 1260 μmol/g/h w kolejnych cyklach: drugim, trzecim i czwartym, podczas gdy wydajność usuwania 5-FU wykazywała odwrotną tendencję i nieznacznie spadła z 28,6% w pierwszym cyklu do 23,9% i 27,8% w cyklach drugim i trzecim. W cyklach piątym i szóstym wydajność generowania H_2 nieznacznie spadła przy jednoczesnym wzroście stopnia usunięcia 5-FU, co mogło być związane z wymywaniem Pt i zwiększoną selektywnością produkcji rodników anionów tlenkowych. Analiza XRD próbki po sześciu kolejnych cyklach fotokatalitycznych wykazała nieznaczne obniżenie krystaliczności materiału przy zachowaniu niezmienionego położenia refleksów dyfrakcyjnych, co wskazuje na brak istotnych zmian w strukturze krystalicznej.

W celu lepszego zrozumienia mechanizmu reakcji fotodegradacji 5-FU przeprowadzono proces naświetlania wodnego roztworu 5-FU z wykorzystaniem c-MOF ($Ti_{0,99}Cu_{0,01}$) w obecności zmiataczy rodników hydroksylowych, anionorodników tlenkowych

i dziur (h^+). Zahamowanie efektywności degradacji 5-FU w obecności p-benzochinonu (zmiatacz $O_2^{-\bullet}$) przy prawie niezmiennych wpływie szczawianu amonu (zmiatacz h^+) i tetr-butanolu (zmiatacz $^\bullet OH$) świadczyło, że dekompozycja zanieczyszczenia zachodzi głównie przez anionorodniki tlenkowe. Prawdopodobnie w wodzie morskiej udział dziur i rodników hydroksylowych jest ograniczony w związku z obecnością jonów chlorkowych pochodzących od soli, które mogą ulegać utlenieniu przez fotokatalizator i zmieniać ścieżkę reakcji. Dodatkowo dzięki analizie GC-MS (fazy gazowej i ciekłej) oprócz detekcji śladowych ilości cząsteczkowego chloru (Cl_2) oznaczono produkty utlenienia gliceryny takie jak: acetadehyd, propionaldehyd, akroleina oraz kwas mrówkowy i formaldehyd. Ponadto eksperyment z zastosowaniem D_2O jednoznacznie wykazał, że generowany wodór pochodzi z rozkładu cząsteczek wody. Poza tym na podstawie eksperymentów z wykorzystaniem promieniowania monochromatycznego wykazano, że maksymalna wydajność kwantowa wynosi 2,92% dla generowania wodoru oraz 0,25% dla degradacji 5-FU przy długości fali 310 nm. Na podstawie analizy gęstości stanów oraz położenia poziomów pasmowych półprzewodników obecnych w materiale c-MOF ($Ti_{0,99}Cu_{0,01}$) tj. TiO_2 – anatazu i rutylu – oraz Cu_2O i CuO zaproponowano mechanizm wzbudzenia fotokatalizatora i przebieg reakcji fotokatalitycznej. W tym materiale wszystkie półprzewodnikowe składowe hybrydy ulegają wzbudzeniu pod wpływem promieniowania UV-Vis. Następnie prekursor platyny ulega fotoredukcji do metalicznej formy Pt^0, która pełni funkcję akceptora elektronów. Na kolejnym etapie elektrony z pasma przewodnictwa Cu_2O i anatazu są transportowane do pasma przewodnictwa rutylu, a dalej są akumulowane na cząstkach Pt^0. Zgromadzone elektrony na Pt^0 uczestniczą w redukcji wody do wodoru cząsteczkowego oraz redukcji rozpuszczonego tlenu do anionorodników ditlenowych, które biorą udział w degradacji 5-FU. Ponadto powstałe dziury reagują z gliceryną, powodując jej utlenienie do prostszych związków, a także reagują z jonami chlorkowymi, generując niewielkie ilości cząsteczkowego chloru.

Podsumowując: w tej pracy zbadano wpływ modyfikacji NH_2-MIL-125(Ti) różnymi metalami na naturę chemiczną powstałych materiałów (tlenków i innych form) w wyniku obróbki termicznej MOF-ów. Najaktywniejszym materiałem okazała się pochodna tlenkowa MOF-u modyfikowanego miedzią (c-MOF [$Ti_{0,99}Cu_{0,01}$]). Za pomocą chromatografii gazowej zbadano produkty termicznej transformacji MOF-ów do TiO_2 i zaproponowano szczegółowy mechanizm z uwolnieniem benzenu, NO, CO, CH_4, CO_2 i wody. Otrzymany materiał charakteryzował się oktaedrycznym kształtem, który składał się z małych krystalitów TiO_2, głównie anatazu z niewielkimi ilościami rutylu, co wykazały analizy TEM i XRD. Materiał wykazywał wysoką efektywność w procesie jednoczesnego generowania H_2 (1079 μmol/g/h) i

usuwania 5-FU (264 μmol/g/h) przy zastosowaniu promieniowania z zakresu UV-Vis. Eksperymenty z D_2O potwierdziły, że wytworzony H_2 powstawał w wyniku rozkładu wody, ponadto dzięki analizie HeadSpace-GC-MS zbadano, jakie substancje powstają podczas fotoprocesu.

V. WNIOSKI

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej otrzymano cztery serie fotokatalizatorów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti), które charakteryzowały się wysoką aktywnością fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV-Vis lub Vis w reakcjach fotokonwersji CO_2, fotogenerowania wodoru i/lub fotodegradacji zanieczyszczeń. Każdą serię scharakteryzowano pod względem wybranych właściwości fizykochemicznych, tj. morfologii, właściwości strukturalnych, powierzchniowych, optycznych. W każdej serii opisano mechanizm wzbudzenia oraz reakcji fotokatalitycznej na podstawie danych eksperymentalnych, literaturowych i/lub badań teoretycznych.

- W pierwszej serii materiałów (**artykuł A1**) opracowano dwie serie fotokatalizatorów pochodzących z NH_2-MIL-125 (Ti), stosując metody hydrolizy, kalcynacji i fotodepozycji – finalnie uzyskując istotne właściwości związane z morfologią i składem. Materiały h-MOFs wykazywały wysoką aktywność w generowaniu wodoru pod wpływem promieniowa z zakresu UV-Vis, podczas gdy ch-MOFs wykazywały wysoką aktywność w procesie degradacji fenolu pod wpływem promieniowania UV-Vis lub Vis. Modyfikacja metalami szlachetnymi materiałów h-MOFs wzmocniła efekt fotokatalityczny (generowania wodoru) podczas naświetlania promieniowania UV-Vis, z kolei obniżyła ten efekt odpowiednio dla próbek ch-MOFs (degradacji zanieczyszczeń). NPs metali szlachetnych wykazywały natomiast ważną rolę w zwiększeniu aktywności dla ch-MOFs pod wpływem promieniowania z zakresu Vis. Zaproponowano mechanizmy, w których w reakcji fotogenerowania wodoru z użyciem h-MOFs/Au następuje utlenienie TEOA do aldehydu octowego i z drugiej strony akumulacja elektronów na Au NPs powodująca zwiększoną redukcję H^+ do H_2. Na podstawie eksperymentów z zmiataczami ładunków zaproponowano, że ch-MOFs/Au działa w reakcji fotodegradacji poprzez generowanie anionorodników tlenkowych i rodników hydroksylowych.
- W drugiej serii materiałów (**artykuł A2**) otrzymano trzy rodziny fotokatalizatorów na bazie NH_2-MIL-125 (Ti) za pomocą różnych metod – metalacji, fotoosadzania i

inkorporacji, używając do modyfikacji związków srebra i/lub miedzi. Stwierdzono, że czysty NH_2-MIL-125 (Ti) zawiera liczne zanieczyszczenia, i zaproponowano sposób oczyszczania materiału, który wykazywał się wysokimi właściwościami sorpcyjnymi (wychwytu CO_2 i powierzchnią właściwą). Analiza XRD wskazała prawie niezmienione sygnały do NH_2-MIL-125 (Ti) dla każdej z modyfikowanych próbek, podczas gdy w przypadku XPS i FTIR stwierdzono, że w wyniku metalacji jony metali mogą przyłączać się do łącznika chemicznego przez grupy aminowe, w wyniku fotoosadzania powstają głównie tlenki metali, a w wyniku inkorporacji następuje głównie ingerencja w strukturę i powierzchnie. Choć modyfikacje miedzią zmniejszyły powierzchnie właściwą i sorpcję CO_2 w porównaniu z niemodyfikowanym MOF-em, to ciepło adsorpcji CO_2 tych materiałów uległo zwiększeniu. Modelowy eksperyment fotokonwersji CO_2 z użyciem otrzymanych materiałów wykazał, że pod wpływem promieniowania z zakresu Vis materiały modyfikowane przez metalację miedzią generują największe ilości kwasu mrówkowego. Dodatkowo najlepszy materiał wykazywał stabilność fotokatalityczną zbadaną w trzech cyklach, bez widocznej znacznej zmiany w aktywności i właściwościach strukturalnych. Eksperymenty z znakowanych izotopowo [13-C] $^{13}CO_2$ potwierdziły słuszność, że generowany kwas mrówkowy jest wynikiem redukcji CO_2. Zaproponowano mechanizm, w którym kluczowe w efektywności fotokonwersji CO_2 są poziom redukcji LUCO (w przypadku metalacji miedzią) lub obecność innych półprzewodników, które powodują rozdział ładunku (po fotoosadzeniu miedzią). Ostatecznie analiza chemometryczna wskazała, że na efektywność generowania HCOOH mają wpływ: powierzchnia właściwa, objętość porów oraz obecność miedzi w próbce.

- W trzeciej serii materiałów (**artykuł A3**) otrzymano NH_2-MIL-125 (Ti) metodą wtrysku na gorąco, porównując wybrane właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne z materiały otrzymanymi w klasycznej metodzie solwotermalnej. W optymalnych warunkach syntezy otrzymano jednorodny materiał o oktaedrycznym kształcie cząstek, wykazujący wysoką krystaliczność i wysokie właściwości sorpcyjne. W porównaniu z materiałem otrzymanym metodą solwotermalną wykazuje nieco niższe właściwości sorpcyjne, choć ma prawie identyczne właściwości krystaliczne, optyczne oraz fotokatalityczne w procesie degradacji fenolu pod wpływem promieniowania z zakresu UV-Vis. W porównaniu z klasycznymi metodami wydajność syntezy przy metodzie wtrysku na gorąco znacznie zwiększa wartość przy redukcji czasu syntezy. Stwierdzono, że materiał działa, generując głównie anionorodniki tlenkowe, które

reagują z zanieczyszczeniem, degradując go. Ponadto w przypadku obu metod otrzymywania testy stabilności w wodzie wykazały niewielkie i porównywalne wymywanie się łącznika chemiczne – prawdopodobnie z porów. Ostatecznie stwierdzono ograniczenie nowej metody do otrzymania jedynie materiału o oktaedrycznymi kształcie w czasie 4 godz. prowadzenia procesu, mimo że w warunkach solwotermalna istnieje możliwość otrzymania materiałów o innych kształtach (przy stosowaniiu różnej ilości modulatora).

- W czwartej serii materiałów (**artykuł 4**) otrzymano mieszane pochodne tlenkowe z materiałów otrzymanych metodą przedstawiono w artykule 3. Opracowano sposób wytwarzania porowatych struktur tlenkowych z modyfikowanych Cu, Ni, lub Co NH_2-MIL-125 (Ti), tworząc wieloskładnikowe hybrydy. Analiza TEM i XRD wykazała, że w każdej próbce są obecnie dwie fazy TiO_2 – anatazu (w większym stopniu) i rutylu (w mniejszym stopniu), co potwierdzały odpowiednie położenie refleksów czy odległości międzypłaszczyznowe krystalitów. Ponadto analiza XPS wskazała, że w modyfikowanych próbkach oprócz wiązań pochodzących od TiO_2 można stwierdzić obecność miedzi w formie Cu_2O i CuO, niklu – NiO i kobaltu w formie $Co(OH)_2$. Zbadano również mechanizm formowania się tlenków z MOF-u modyfikowanego miedzią. Zaobserwowano, że w wyniku ogrzania uwalniają się: benzen, CO_2, CO, CH_4, NO i woda – co jest wynikiem dekompozycji łącznika chemicznego. Materiał modyfikowany miedzią wykazywał najlepsze wartości degradacji modelowego zanieczyszczenia (5-FU) ze sztucznej wody morskiej i osiągał wysokie właściwości generowania wodoru z jednoczesnym usuwaniem 5-FU w wodzie morskiej z dodatkiem gliceryny. Ponadto wykazano, że materiał wykazuje niższą, ale wciąż wysoką efektywność tego procesu z wykorzystaniem naturalnej wody morskiej pobranej z Morza Bałtyckiego, Morza Śródziemnego i Oceanu Atlantyckiego. Na podstawie badań eksperymentalnych i teoretycznych zaproponowano mechanizm wzbudzenia i reakcji fotokatalitycznych dla najlepszego materiału składającego się z TiO_2 anatazu i rutylu oraz Cu_2O i CuO, w którym po wzbudzeniu następuje kaskadowy transfer elektronów. Te są akumulowane na NPs Pt, gdzie następuje redukcja wody do H_2 lub są generowane anionorodniki, które reagują z zanieczyszczeniem. Za pomocą metody Headspace-GC-MS sprawdzono, jakie substancje są generowane w wyniki fotoutleniania.

VI. LITERATURA

[1] S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*, Pure Appl. Chem 85 (2013) 1715–1724. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20.

[2] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, Introduction to Reticular Chemistry, Wiley, 2019. https://doi.org/10.1002/9783527821099.

[3] J. Xing, L. Schweighauser, S. Okada, K. Harano, E. Nakamura, Atomistic structures and dynamics of prenucleation clusters in MOF-2 and MOF-5 syntheses, Nat. Commun. 2019 101 10 (2019) 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11564-4.

[4] A. Angulo-Ibáñez, M. Perfecto-Irigaray, I. Merino-Garcia, N. Luengo, A.M. Goitandia, J. Albo, E. Aranzabe, G. Beobide, O. Castillo, S. Pérez-Yáñez, Metal-organic aerogels based on titanium(IV) for visible-light conducted CO2 photoreduction to alcohols, Mater. Today Energy 30 (2022) 101178. https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2022.101178.

[5] M. Klimakow, P. Klobes, A.F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas, Chem. Mater. 22 (2010) 5216–5221. https://doi.org/10.1021/cm1012119.

[6] P. Wang, H. Zhao, H. Sun, H. Yu, X. Quan, Porous metal – organic framework MIL-100 (Fe) as an e ffi cient catalyst for the selective catalytic, RCS Adv. 4 (2014) 48912–48919. https://doi.org/10.1039/c4ra07028c.

[7] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a porous aluminum trimesate 3D structure constructed from a hexagonal network of 18-membered rings and μ3-oxo-centered trinuclear units, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10223–10230. https://doi.org/10.1021/JA0621086/SUPPL_FILE/JA0621086SI20060407_050628.CIF .

[8] R. Hariri, S. Dehghanpour, Effective visible-light CO2 photoreduction over (metallo)porphyrin-based metal–organic frameworks to achieve useful hydrocarbons,

Appl. Organomet. Chem. 35 (2021) e6422. https://doi.org/10.1002/AOC.6422.

[9] Z. Zhao, R. Lei, Y. Zhang, T. Cai, B. Han, Defect controlled MOF-808 for seawater uranium capture with high capacity and selectivity, J. Mol. Liq. 367 (2022) 120514. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120514.

[10] M.J. Hurlock, L. Hao, K.W. Kriegsman, X. Guo, M. O'Keeffe, Q. Zhang, Evolution of 14-Connected Zr6 Secondary Building Units through Postsynthetic Linker Incorporation, ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 51945–51953. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C07701.

[11] Y. Chen, Z. Xu, T. Xu, Z. Xu, X. Zhang, Y. Wang, X. Tang, Design and Radiation-Responsive Applications of Hafnium-Organic Frameworks Based on Aggregation-Induced Emission, ACS Appl. Mater. Interfaces 17 (2025) 47553–47561. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5C12872.

[12] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, Nat. 1999 4026759 402 (1999) 276–279. https://doi.org/10.1038/46248.

[13] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal−Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate), J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 8571–8572. https://doi.org/10.1021/JA981669X.

[14] M.R. Ghadiri, J.R. Granja, R.A. Milligan, D.E. Mcree, N. Khazanovich, S.B. Copp, S. Subramanian, M.J. Zaworotko, O.M. Yaghi, G. Li, K.-M. Park, T. Iwamoto, B.F. Hoskins, R. Robson, Z. Sun, D.A. Richardson, T.L. Groy, J. Kim, D. Whang, J.I. Lee, K. Kim, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, J. Am. Chem. Soc. 117 (2002) 10401–10402. https://doi.org/10.1021/JA00146A033.

[15] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 15016–15021. https://doi.org/10.1021/JA3055639/SUPPL_FILE/JA3055639_SI_003.CIF.

[16] I.R. Colinas, K.K. Inglis, F. Blanc, S.R.J. Oliver, Anion exchange dynamics in the capture of perchlorate by a cationic Ag-based MOF, Dalt. Trans. 46 (2017) 5320–5325.

https://doi.org/10.1039/C7DT00475C.

[17] V.S. Vaddanam, S. Sengupta, B. Sreenivasulu, S. Kumar, S.M. Gayan, C.V.S. Brahmananda Rao, S. Ammath, PSM-Assisted Luminescent Functionalized Eu-MOFs: Sorption Studies with U(VI), Sensing Behavior of Distinct Metal Ions, and Density Functional Theory Calculations, Cryst. Growth Des. 25 (2025) 9560–9570. https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.5C00369.

[18] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, Adsorption of CO2 and CH4 on a magnesium-based metal organic framework, J. Colloid Interface Sci. 353 (2011) 549–556. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2010.09.065.

[19] D. Farrusseng, C. Daniel, C. Gaudillère, U. Ravon, Y. Schuurman, C. Mirodatos, D. Dubbeldam, H. Frost, R.Q. Snurr, Heats of Adsorption for Seven Gases in Three Metal−Organic Frameworks: Systematic Comparison of Experiment and Simulation, Langmuir 25 (2009) 7383–7388. https://doi.org/10.1021/LA900283T.

[20] Y. Cao, F. Song, Y. Zhao, Q. Zhong, Capture of carbon dioxide from flue gas on TEPA-grafted metal-organic framework Mg2(dobdc), J. Environ. Sci. 25 (2013) 2081–2087. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60267-8.

[21] C. Song, J. Hu, Y. Ling, Y. Feng, R. Krishna, D.L. Chen, Y. He, The accessibility of nitrogen sites makes a difference in selective CO2 adsorption of a family of isostructural metal–organic frameworks, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 19417–19426. https://doi.org/10.1039/C5TA05481H.

[22] K.A. Forrest, T. Pham, B. Space, Comparing the mechanism and energetics of CO2 sorption in the SIFSIX series, CrystEngComm 19 (2017) 3338–3347. https://doi.org/10.1039/C7CE00594F.

[23] A. Bavykina, N. Kolobov, I.S. Khan, J.A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives, Chem. Rev. 120 (2020) 8468–8535. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00685/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR9B00685_0048.GIF.

[24] J. Baek, B. Rungtaweevoranit, X. Pei, M. Park, S.C. Fakra, Y.S. Liu, R. Matheu, S.A. Alshmimri, S. Alshehri, C.A. Trickett, G.A. Somorjai, O.M. Yaghi, Bioinspired Metal-Organic Framework Catalysts for Selective Methane Oxidation to Methanol, J. Am.

Chem. Soc. 140 (2018) 18208–18216. https://doi.org/10.1021/JACS.8B11525/SUPPL_FILE/JA8B11525_SI_004.CIF.

[25] K.M. Bhin, J. Tharun, K.R. Roshan, D.W. Kim, Y. Chung, D.W. Park, Catalytic performance of zeolitic imidazolate framework ZIF-95 for the solventless synthesis of cyclic carbonates from CO2 and epoxides, J. CO2 Util. 17 (2017) 112–118. https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2016.12.001.

[26] Z. Luo, S. Chaemchuen, K. Zhou, F. Verpoort, Ring-Opening Polymerization of l-Lactide to Cyclic Poly(Lactide) by Zeolitic Imidazole Framework ZIF-8 Catalyst, ChemSusChem 10 (2017) 4135–4139. https://doi.org/10.1002/CSSC.201701438;SUBPAGE:STRING:ABSTRACT;WEBSITE:WEBSITE:CHEMISTRY-EUROPE;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:1864564X;WGROUP:STRING:PUBLICATION.

[27] M.A. Baluk, P.J. Trzebiatowska, A. Pieczyńska, D. Makowski, M. Kroczewska, J. Łuczak, A. Zaleska-Medynska, A new strategy for PET depolymerization: Application of bimetallic MOF-74 as a selective catalyst, J. Environ. Manage. 363 (2024) 121360. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2024.121360.

[28] P. Jutrzenka Trzebiatowska, Z. Maramorosz, M.A. Baluk, M. Gazda, A. Ecieza, A. Zaleska-Medynska, The catalytic activity of metal–organic frameworks (MOFs) and post-synthetic modified MOF towards depolymerisation of polycarbonate, Appl. Surf. Sci. 673 (2024) 160894. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2024.160894.

[29] A. Dhakshinamoorthy, N. Heidenreich, D. Lenzen, N. Stock, Knoevenagel condensation reaction catalysed by Al-MOFs with CAU-1 and CAU-10-type structures, CrystEngComm 19 (2017) 4187–4193. https://doi.org/10.1039/C6CE02664H.

[30] R.H. Alzard, S. Alsaedi, S. Alseiari, S. Aljasmi, H.F. El-Maghraby, V. Poulose, A. Hassan, M. Kamel, A. Ali, M. Abdel-Hafiez, M. Abdellah, Heterogeneous Acetalization of Benzaldehyde over Lanthanide Oxalate Metal–Organic Frameworks, ACS Omega 9 (2024) 37386–37395. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.4C05760.

[31] R.A. Espinosa-Flores, M.D. Trejo-Valdez, M.E. Manríquez-Ramírez, F.J. Tzompantzi-Morales, Electrochemical conversion of CO2 using metal-organic framework catalysts, Heliyon 9 (2023) e17138. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17138.

[32] S. Yadav, R. Dixit, S. Sharma, S. Dutta, K. Solanki, R.K. Sharma, Magnetic metal–organic framework composites: structurally advanced catalytic materials for organic transformations, Mater. Adv. 2 (2021) 2153–2187. https://doi.org/10.1039/D0MA00982B.

[33] M. Asad, M.I. Anwar, B. Miao, A. Abbas, S. Majeed, I.A. Mir, M.S. Rabbani, S. Hussain, S. Xu, M.A. Al-Tahan, C. Shao, S. Wang, A. Younas, Recent advances in luminescent metal-organic frameworks (L-MOFs) as sustainable materials for sensing of potentially toxic environmental ubiquitous explosive contaminants, Sustain. Mater. Technol. 42 (2024) e01155. https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2024.E01155.

[34] B. Bueken, F. Vermoortele, D.E.P. Vanpoucke, H. Reinsch, C.C. Tsou, P. Valvekens, T. De Baerdemaeker, R. Ameloot, C.E.A. Kirschhock, V. Van Speybroeck, J.M. Mayer, D. De Vos, A Flexible Photoactive Titanium Metal–Organic Framework Based on a [TiIV3(μ3-O)(O)2(COO)6] Cluster, Angew. Chemie Int. Ed. 54 (2015) 13912–13917. https://doi.org/10.1002/ANIE.201505512.

[35] V.F. Yusuf, N.I. Malek, S.K. Kailasa, Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, ACS Omega 7 (2022) 44507–44531. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310.

[36] T.H.Y. Beglau, Y. Fei, C. Janiak, Microwave-Assisted Ultrafast Synthesis of Bimetallic Nickel-Cobalt Metal-Organic Frameworks for Application in the Oxygen Evolution Reaction, Chem. - A Eur. J. 30 (2024) e202401644. https://doi.org/10.1002/CHEM.202401644;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION.

[37] F. Zou, R. Yu, R. Li, W. Li, Microwave-Assisted Synthesis of HKUST-1 and Functionalized HKUST-1-@H3PW12O40: Selective Adsorption of Heavy Metal Ions in Water Analyzed with Synchrotron Radiation, ChemPhysChem 14 (2013) 2825–2832. https://doi.org/10.1002/cphc.201300215.

[38] M. Taddei, P. V. Dau, S.M. Cohen, M. Ranocchiari, J.A. Van Bokhoven, F. Costantino, S. Sabatini, R. Vivani, Efficient microwave assisted synthesis of metal–organic framework UiO-66: optimization and scale up, Dalt. Trans. 44 (2015) 14019–14026. https://doi.org/10.1039/C5DT01838B.

[39] K. Užarević, T.C. Wang, S.Y. Moon, A.M. Fidelli, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Friščić,

Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal–organic frameworks, Chem. Commun. 52 (2016) 2133–2136. https://doi.org/10.1039/c5cc08972g.

[40] H.M. Titi, J.L. Do, A.J. Howarth, K. Nagapudi, T. Friščić, Simple, scalable mechanosynthesis of metal–organic frameworks using liquid-assisted resonant acoustic mixing (LA-RAM), Chem. Sci. 11 (2020) 7578–7584. https://doi.org/10.1039/D0SC00333F.

[41] S. Głowniak, B. Szczęśniak, J. Choma, M. Jaroniec, S. Głowniak, B. Szczęśniak, J. Choma, M. Jaroniec, Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials, Mol. 2023, Vol. 28, 28 (2023). https://doi.org/10.3390/MOLECULES28062639.

[42] T.R.C. Van Assche, G. Desmet, R. Ameloot, D.E. De Vos, H. Terryn, J.F.M. Denayer, Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh, Microporous Mesoporous Mater. 158 (2012) 209–213. https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.03.029.

[43] W. Wu, G.E. Decker, A.E. Weaver, A.I. Arnoff, E.D. Bloch, J. Rosenthal, Facile and Rapid Room-Temperature Electrosynthesis and Controlled Surface Growth of Fe-MIL-101 and Fe-MIL-101-NH2, ACS Cent. Sci. 7 (2021) 1427–1433. https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.1C00686.

[44] L.L. Jiang, X. Zeng, M. Li, M.Q. Wang, T.Y. Su, X.C. Tian, J. Tang, Rapid electrochemical synthesis of HKUST-1 on indium tin oxide, RSC Adv. 7 (2017) 9316–9320. https://doi.org/10.1039/C6RA26646K.

[45] T. Stolar, L. Batzdorf, S. Lukin, D. Žilić, C. Motillo, T. Friščić, F. Emmerling, I. Halasz, K. Užarević, In Situ Monitoring of the Mechanosynthesis of the Archetypal Metal–Organic Framework HKUST-1: Effect of Liquid Additives on the Milling Reactivity, Inorg. Chem. 56 (2017) 6599–6608. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00707.

[46] L. Sun, Y. Yuan, F. Wang, Y. Zhao, W. Zhan, X. Han, Selective wet-chemical etching to create TiO2@MOF frame heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution, Nano Energy 74 (2020) 104909. https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2020.104909.

[47] C. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki,

Chemistry: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, Science (80-.). 309 (2005) 2040–2042. https://doi.org/10.1126/science.1116275.

[48] T. Xing, Y. Lou, Q. Bao, J. Chen, Surfactant-assisted synthesis of ZIF-8 nanocrystals in aqueous solution via microwave irradiation, CrystEngComm 16 (2014) 8994–9000. https://doi.org/10.1039/c4ce00947a.

[49] J.H. Lee, Y. Ahn, S.Y. Kwak, Facile Sonochemical Synthesis of Flexible Fe-Based Metal–Organic Frameworks and Their Efficient Removal of Organic Contaminants from Aqueous Solutions, ACS Omega 7 (2022) 23213–23222. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01068.

[50] K. Dymek, M. Mazur, G. Kurowski, A. Pajdak, T. Sawoszczuk, Ł. Kuterasiński, M. Szumera, P. Jeleń, M. Sitarz, W. Piskorz, P.J. Jodłowski, Sonication-Assisted Synthesis of CuPd-HKUST-1 Catalysts for Cyclohexene Oxidation, J. Phys. Chem. C 129 (2025) 8717–8729. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c00385.

[51] N.A.H.M. Nordin, A.F. Ismail, A. Mustafa, P.S. Goh, D. Rana, T. Matsuura, Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF-8) with various concentrations of triethylamine, RSC Adv. 4 (2014) 33292–33300. https://doi.org/10.1039/C4RA03593C.

[52] H. A, M. M, P.P. C, G. G, K.M. K, M. Murali, R. Raghunandan, Facile room temperature synthesis of ZIF-67 for efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight irradiation, Ionics 2024 308 30 (2024) 4917–4930. https://doi.org/10.1007/S11581-024-05601-6.

[53] G. Majano, J. Pérez-Ramírez, Room temperature synthesis and size control of HKUST-1, Helv. Chim. Acta 95 (2012) 2278–2286. https://doi.org/10.1002/HLCA.201200466;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION.

[54] J. Łuczak, M. Kroczewska, M. Baluk, J. Sowik, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks, Adv. Colloid Interface Sci. 314 (2023) 102864. https://doi.org/10.1016/J.CIS.2023.102864.

[55] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 13850–13851.

https://doi.org/10.1021/JA8057953.

[56] Zineb Ouzrour, E. Mehdi Moumen, R. Eitan Abutbul, Daniel Lee, Marta Falkowska, Tausif Altamash, S. El Hankari, Johan Jacquemin, HCl-assisted fabrication of metal–organic framework UiO-66(Zr) for affordable gas capture, Mater. Adv. 6 (2025) 8393–8399. https://doi.org/10.1039/D5MA00461F.

[57] D. Jeong, S.C. Kim, T. An, D. Lee, H. Hwang, S.Q. Choi, J. Park, Synthesis of Aluminum-Based Metal–Organic Framework (MOF)-Derived Carbon Nanomaterials and Their Water Adsorption Isotherm, Nanomaterials 13 (2023). https://doi.org/10.3390/NANO13162351/S1.

[58] G.C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis, Chem. Mater. 28 (2016) 3749–3761. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.6B00602.

[59] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A. V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), Pure Appl. Chem. 83 (2011) 931–1014. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36.

[60] Z.U.T. w S. Ewelina Katarzyna Kusiak-Nejman, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Wody i Inżynierii Środowiska, Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO2/C do oczyszczania wody i ścieków., (n.d.).

[61] 7 things you may not know about catalysis | Argonne National Laboratory, (n.d.).

[62] Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today 53 (1999) 115–129. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8.

[63] R.P. Huebener, Conductors, Semiconductors, Superconductors, (2019). https://doi.org/10.1007/978-3-030-31420-0.

[64] Semiconductors - IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry, (n.d.). https://iupac.org/materialschemistryedu/computing/semiconductors/ (accessed February 1, 2026).

[65] K. Eom, S. Hwang, S. Yun, K.M. Byun, S.B. Jun, S.J. Kim, Physics, Electrochemistry,

Photochemistry, and Photoelectrochemistry of Hybrid Nanoparticles, J. Biophotonics 10 (2019) 95–123. https://doi.org/10.1002/jbio.201600280.

[66] S. Morab, M.M. Sundaram, A. Pivrikas, Review on Charge Carrier Transport in Inorganic and Organic Semiconductors, Coatings 2023, Vol. 13, 13 (2023). https://doi.org/10.3390/coatings13091657.

[67] Difference Between Conductor, Semiconductor and Insulator, (n.d.). https://www.electricaltechnology.org/2019/10/difference-between-conductor-semiconductor-insulator.html (accessed February 2, 2026).

[68] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 3479–3483. https://doi.org/10.1021/jz4018199.

[69] S. Qiao, M. Di, J.X. Jiang, B.H. Han, Conjugated porous polymers for photocatalysis: The road from catalytic mechanism, molecular structure to advanced applications, EnergyChem 4 (2022) 100094. https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2022.100094.

[70] D. V. Markovskaya, S. V. Cherepanova, E.Y. Gerasimov, A. V. Zhurenok, A. V. Selivanova, D.S. Selishchev, E.A. Kozlova, The influence of the sacrificial agent nature on transformations of the Zn(OH)2/Cd0.3Zn0.7S photocatalyst during hydrogen production under visible light, RSC Adv. 10 (2020) 1341–1350. https://doi.org/10.1039/C9RA08833D.

[71] K. Fabrizio, K.N. Le, A.B. Andreeva, C.H. Hendon, C.K. Brozek, Determining Optical Band Gaps of MOFs, ACS Mater. Lett. 4 (2022) 457–463. https://doi.org/10.1021/ACSMATERIALSLETT.1C00836.

[72] M. Ghashghaee, Z. Azizi, M. Ghambarian, Quantum-chemical calculations on graphitic carbon nitride (g-C3N4) single-layer nanostructures: polymeric slab vs. quantum dot, Struct. Chem. 2020 313 31 (2020) 1137–1148. https://doi.org/10.1007/S11224-020-01496-X.

[73] C. Zhang, Y. Wu, D. Li, H.L. Jiang, Recent advances in MOF composites for photocatalysis, Chem. Sci. 16 (2025) 13149–13172. https://doi.org/10.1039/D5SC03065J.

[74] D. Chen, Y.T. Zheng, N.Y. Huang, Q. Xu, Metal-organic framework composites for

photocatalysis, EnergyChem 6 (2024) 100115. https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2023.100115.

[75] G. Ramalingam, R. Pachaiappan, P.S. Kumar, S. Dharani, S. Rajendran, D.V.N. Vo, T.K.A. Hoang, Hybrid metal organic frameworks as an Exotic material for the photocatalytic degradation of pollutants present in wastewater: A review, Chemosphere 288 (2022) 132448. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132448.

[76] Y. Wen, M. Feng, P. Zhang, H.C. Zhou, V.K. Sharma, X. Ma, Metal Organic Frameworks (MOFs) as Photocatalysts for the Degradation of Agricultural Pollutants in Water, ACS ES&T Eng. 1 (2021) 804–826. https://doi.org/10.1021/ACSESTENGG.1C00051.

[77] R. Dong, F. Wang, S. Zhao, J. Wang, C. Tao, Photocatalytic degradation of organic pollutants by porphyrin metal-organic framework: Structural engineering, design strategies, and environmental applications, Rev. Mater. Res. 1 (2025) 100066. https://doi.org/10.1016/J.REVMAT.2025.100066.

[78] Q.C. Lin, W.M. Liao, J. He, Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Production Coupled with Selective Oxidation Reactions, ChemPhysChem 26 (2025) e202500459. https://doi.org/10.1002/CPHC.202500459;WGROUP:STRING:PUBLICATION.

[79] R.A. Mehmood, A.A. Aslam, M.J. Iqbal, A.H. Sajid, A. Hamza, H.F. Tahira, I.U. Islam, E. Yabalak, A review on hydrogen production using decorated metal-organic frameworks by electrocatalytic and photocatalytic water splitting, Fuel 387 (2025) 134416. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2025.134416.

[80] J. Feng, S. Chen, Z. Lu, J. Bai, Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic CO2 Reduction: Progress and Prospects, ACS Appl. Mater. Interfaces 17 (2025) 60028–60054. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5C15745.

[81] V. Ramar, P. Sivakumar, P. Sengodan, S. Huang, Metal–organic frameworks for photocatalytic CO2 conversion: bridging fundamental insights to practical solutions, J. Mater. Chem. A 13 (2025) 40597–40632. https://doi.org/10.1039/D5TA05142H.

[82] J. Zheng, X. Yan, X. Guo, X. Wang, S. Tang, M. Liu, J. Zheng, X. Yan, X. Guo, X. Wang, S. Tang, M. Liu, Advancements in Metal–Organic Framework Materials for Photocatalytic CO2 Reduction, Catal. 2025, Vol. 15, 15 (2025).

https://doi.org/10.3390/CATAL15030208.

[83] H.G. Jin, P.C. Zhao, Y. Qian, J.D. Xiao, Z.S. Chao, H.L. Jiang, Metal–organic frameworks for organic transformations by photocatalysis and photothermal catalysis, Chem. Soc. Rev. 53 (2024) 9378–9418. https://doi.org/10.1039/D4CS00095A.

[84] C. Wang, J. Li, Y. Zhu, C. Wang, J. Li, Y. Zhu, Research Progress in Photocatalytic Organic Transformation: From Materials to Applications, Https://Www.Sciltp.Com/Journals/See/Articles/2508001189 2 (2025) 11. https://doi.org/10.53941/SEE.2025.100011.

[85] N. Sharma, A.K. Dey, R.Y. Sathe, A. Kumar, V. Krishnan, T.J.D. Kumar, C.M. Nagaraja, Highly efficient visible-light-driven reduction of Cr(VI) from water by porphyrin-based metal–organic frameworks: effect of band gap engineering on the photocatalytic activity, Catal. Sci. Technol. 10 (2020) 7724–7733. https://doi.org/10.1039/D0CY00969E.

[86] J. Jin, Highly stable and efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction by zirconium–metalloporphyrin PCN-222 via dual catalytic routes, React. Kinet. Mech. Catal. 131 (2020) 397–408. https://doi.org/10.1007/S11144-020-01837-1/METRICS.

[87] A. Pieczyńska, M.A. Baluk, P. Mazierski, M. Miodyńska-Melzer, O. Cavdar, T. Klimczuk, K. Nikiforow, K. Matus, A. Zaleska-Medynska, PCN-222 thin film on ceramic foam for removal of disinfection by-products by sorption and photocatalysis under visible light, Chem. Eng. J. 527 (2026) 171544. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2025.171544.

[88] Y.L. Wang, S. Zhang, Y.F. Zhao, J. Bedia, J.J. Rodriguez, C. Belver, UiO-66-based metal organic frameworks for the photodegradation of acetaminophen under simulated solar irradiation, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 106087. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106087.

[89] J. Jin, Porphyrin-based metal–organic framework catalysts for photoreduction of CO2: understanding the effect of node connectivity and linker metalation on activity, New J. Chem. 44 (2020) 15362–15368. https://doi.org/10.1039/D0NJ03507F.

[90] K. Gayathri, K. Vinothkumar, Y.N. Teja, B.M. Al-Shehri, M. Selvaraj, M. Sakar, R.G. Balakrishna, Ligand-mediated band structure engineering and physiochemical properties of UiO-66 (Zr) metal-organic frameworks (MOFs) for solar-driven degradation of dye

molecules, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 653 (2022) 129992. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.129992.

[91] R. Cheng, E. Debroye, J. Hofkens, M.B.J. Roeffaers, R. Cheng, E. Debroye, J. Hofkens, M.B.J. Roeffaers, Efficient Photocatalytic CO2 Reduction with MIL-100(Fe)-CsPbBr3 Composites, Catal. 2020, Vol. 10, 10 (2020) 1–13. https://doi.org/10.3390/CATAL10111352.

[92] J.Y. Huang, Q.Y. Li, J.Y. He, J.X. Fu, L. Di Zhou, Q.H. Zhang, C.S. Yuan, Dye-sensitized n-n heterojunction {001}TiO2@NH2-MIL-101(Fe) for degradation of rhodamine B under visible light, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 707 (2025) 135886. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2024.135886.

[93] R. Li, / Chemcomm, P. Van, D. Voort, A. Chatterjee, L. Wang, P. Van Der Voort, Metal–organic frameworks in photocatalytic Z-scheme heterojunctions: an emerging technology, Chem. Commun. 59 (2023) 3627–3654. https://doi.org/10.1039/D2CC05819G.

[94] M. Aleksandrzak, K. Sielicki, E. Mijowska, Enhancement of photocatalytic hydrogen evolution with catalysts based on carbonized MOF-5 and g-C 3 N 4 †, (2020). https://doi.org/10.1039/c9ra08388j.

[95] Q. Li, L. Li, X. Long, Y. Tu, L. Ling, J. Gu, L. Hou, Y. Xu, N. Liu, Z. Li, Rational design of MIL-88A(Fe)/Bi2WO6 heterojunctions as an efficient photocatalyst for organic pollutant degradation under visible light irradiation, Opt. Mater. (Amst). 118 (2021) 111260. https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2021.111260.

[96] W. Huang, N. Liu, X. Zhang, M. Wu, L. Tang, Metal organic framework g-C3N4/MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light, Appl. Surf. Sci. 425 (2017) 107–116. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.07.050.

[97] B. Yan, W. Di, Z. Sun, Y. Han, H. Meng, X. Zhang, Rational Design of MIL-68(In) Derived Multiple Sulfides with Well Confined Quantum Dots and the Promoted Photocatalytic Hydrogen Generation, Inorg. Chem. 63 (2024) 12190–12199. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.4C01450.

[98] R. Li, W. Zhang, K. Zhou, Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO $_2$, Adv. Mater. 30 (2018) 1705512.

https://doi.org/10.1002/adma.201705512.

[99] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 10857–10859. https://doi.org/10.1021/JA903726M/SUPPL_FILE/JA903726M_SI_002.CIF.

[100] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO2 Reduction, Angew. Chemie Int. Ed. 51 (2012) 3364–3367. https://doi.org/10.1002/ANIE.201108357.

[101] Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo, M. Matsuoka, Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 20848–20853. https://doi.org/10.1021/JP3046005.

[102] H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, L. Leng, Z. Wu, L. Jiang, H. Li, Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction, J. Hazard. Mater. 286 (2015) 187–194. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.11.039.

[103] Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, Photocatalytic production of hydrogen peroxide through selective two-electron reduction of dioxygen utilizing amine-functionalized MIL-125 deposited with nickel oxide nanoparticles, Chem. Commun. 54 (2018) 9270–9273. https://doi.org/10.1039/C8CC02679C.

[104] H. Huang, X.S. Wang, D. Philo, F. Ichihara, H. Song, Y. Li, D. Li, T. Qiu, S. Wang, J. Ye, Toward visible-light-assisted photocatalytic nitrogen fixation: A titanium metal organic framework with functionalized ligands, Appl. Catal. B Environ. 267 (2020) 118686. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118686.

[105] P. Priyadarshini, A. Mishra, S. Nayak, K. Parida, NH 2 -MIL-125(Ti) and its functional nanomaterials – a versatile platform in the photocatalytic arena, Nanoscale 17 (2025) 4906–4957. https://doi.org/10.1039/D4NR03774J.

[106] J. Zhu, P.Z. Li, W. Guo, Y. Zhao, R. Zou, Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications, Coord. Chem. Rev. 359 (2018) 80–101. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2017.12.013.

[107] H. Assi, G. Mouchaham, N. Steunou, T. Devic, C. Serre, Titanium coordination compounds: from discrete metal complexes to metal–organic frameworks, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3431–3452. https://doi.org/10.1039/C7CS00001D.

[108] A. Pancielejko, M.A. Baluk, H. Zagórska, M. Miodynska-Melzer, A. Gołabiewska, T. Klimczuk, M. Krawczyk, M. Pawlyta, K. Matus, A. Mikolajczyk, H.P. Pinto, A. Pieczynska, J. Dołzonek, A. Zaleska-Medynska, Cu-incorporated NH2-MIL-125(Ti): a versatile visible-light-driven platform for enhanced photocatalytic H2 generation and CO2 photoconversion, Mater. Horizons 12 (2025) 957–972. https://doi.org/10.1039/D4MH01116C.

[109] C.H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'Arras, C. Sassoye, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal–Organic Framework through Ligand Functionalization, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 10942–10945. https://doi.org/10.1021/JA405350U.

[110] H. Liu, J. Zhang, D. Ao, Construction of heterostructured ZnIn2S4@NH2-MIL-125(Ti) nanocomposites for visible-light-driven H2 production, Appl. Catal. B Environ. 221 (2018) 433–442. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.09.043.

[111] Zaleska-Medynska A., Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and prospects for Applications, 1st ed., Elsevier, 2018. https://doi.org/10.1016/C2016-0-01872-7.

[112] X.M. Cheng, X.Y. Dao, S.Q. Wang, J. Zhao, W.Y. Sun, Enhanced Photocatalytic CO2 Reduction Activity over NH2-MIL-125(Ti) by Facet Regulation, ACS Catal. 11 (2021) 650–658. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04426.

[113] X.M. Cheng, P. Wang, S.Q. Wang, J. Zhao, W.Y. Sun, Ti(IV)-MOF with Specific Facet–Ag Nanoparticle Composites for Enhancing the Photocatalytic Activity and Selectivity of CO2 Reduction, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 32350–32359. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C05037.

[114] D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang, Z. Li, Noble Metals Can Have Different Effects on Photocatalysis Over Metal–Organic Frameworks (MOFs): A Case Study on M/NH2-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au), Chem. – A Eur. J. 20 (2014) 4780–4788. https://doi.org/10.1002/CHEM.201304067.

[115] M. Zhang, K. Li, Z. Yin, Z. Zhang, Q. Luo, B. Tang, G. Yu, T. Hu, S. Shan, Unique ternary Pd/NH2-MIL-125/CdIn2S4 composite expands the absorption range of visible

light and improves H2 evolution efficiency, J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 111640. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111640.

[116] S. Chen, G. Hai, H. Gao, X. Chen, A. Li, X. Zhang, W. Dong, Modulation of the charge transfer behavior of Ni(II)-doped NH2-MIL-125(Ti): Regulation of Ni ions content and enhanced photocatalytic CO2 reduction performance, Chem. Eng. J. 406 (2021) 126886. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126886.

[117] Y. Fu, H. Yang, R. Du, G. Tu, C. Xu, F. Zhang, M. Fan, W. Zhu, Enhanced photocatalytic CO 2 reduction over Co-doped NH 2 -MIL-125(Ti) under visible light, RSC Adv. 7 (2017) 42819–42825. https://doi.org/10.1039/C7RA06324E.

[118] Y. Huang, D. Wei, Z. Li, Y. Mao, Y. Huang, B. Jin, X. Luo, Z. Liang, A highly efficient and stable TiO2@NH2-MIL-125 material for enhanced photocatalytic conversion of CO2 and CH4, Sep. Purif. Technol. 310 (2023) 123174. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.123174.

[119] Q. Jia, J. Zhou, L. Gong, L. Wang, X. Ma, Y. Zhao, Z-scheme heterostructure of Cu2O/Pt/NH2-MIL-125(Ti) for photocatalytic CO2 reduction, Mol. Catal. 530 (2022) 112599. https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2022.112599.

[120] H. Hu, J. Jin, M. Xu, C. Xu, Y. Cheng, W. Ji, Z. Ding, M. Shao, Y. Wan, Novel Z-scheme Bi3O4Br/NH2-MIL-125(Ti) composite for efficient photocatalytic degradation of tetracycline, Opt. Mater. (Amst). 135 (2023) 113262. https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2022.113262.

[121] H.A. Younes, M. Taha, R. Khaled, H.M. Mahmoud, R.M. Abdelhameed, Perovskite/metal-organic framework photocatalyst: A novel nominee for eco-friendly uptake of pharmaceuticals from wastewater, J. Alloys Compd. 930 (2023) 167322. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167322.

[122] H. Wang, Q. Zhang, J.J. Li, J.Y. Zhang, Y. Liu, M. Zhou, N. Zhang, Y.Z. Fang, Q. Ke, The covalent Coordination-driven Bi2S3@NH2-MIL-125(Ti)-SH heterojunction with boosting photocatalytic CO2 reduction and dye degradation performance, J. Colloid Interface Sci. 606 (2022) 1745–1757. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.08.135.

[123] J. Zhou, Q. Jia, L. Gong, S. Zhang, X. Zhou, H. Song, Enhanced Z-scheme ZnS/NH2−MIL-125(Ti) photocatalysts with biomass-derived carbon quantum dots for CO2 reduction, Mol. Catal. 552 (2024) 113715.

https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2023.113715.

[124] T.N. Nguyen, S. Kampouri, B. Valizadeh, W. Luo, D. Ongari, O.M. Planes, A. Züttel, B. Smit, K.C. Stylianou, Photocatalytic Hydrogen Generation from a Visible-Light-Responsive Metal–Organic Framework System: Stability versus Activity of Molybdenum Sulfide Cocatalysts, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 30035–30039. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B10010.

[125] Y. Zhou, X. Zhao, Q. Liang, M. Zhou, X. Li, S. Xu, Z. Li, In situ growth of CdIn2S4 on NH2-MIL-125 as efficient photocatalysts for H2 production under visible-light irradiation, J. Phys. Chem. Solids 173 (2023) 111096. https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2022.111096.

[126] T. Gao, H. Zhang, X. Zhao, S. Xiao, Z. Zhang, S. Yu, Efficient removal of tetracycline from MOF-on-MOF heterojunctions driven by visible light: Evaluation of photocatalytic mechanisms and degradation pathway, Appl. Surf. Sci. 651 (2024) 159227. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.159227.

[127] W.Y. Low, · Fuei, P. Chee, N. Tahir, · Nur, A. Solehah Pungut, M. Hafiz, A. Majid, · Rachel, F. Mansa, · Siow, H. Teo, · Pak, Y. Moh, W.Y. Low, · N Tahir, N.A.S. Pungut, · M H Abd Majid, · S H Teo, · P Y Moh, F.P. Chee, R.F. Mansa, P.Y. Moh, MIL-125-NH2/MIL-88-NH2 composite as a dual-function adsorbent with enhanced photocatalytic and photo-Fenton-like behavior for the removal of organic pollutant in water, J. Nanoparticle Res. 2025 278 27 (2025) 217-. https://doi.org/10.1007/S11051-025-06408-W.

[128] B. Zhang, J. Zhang, X. Tan, D. Shao, J. Shi, L. Zheng, J. Zhang, G. Yang, B. Han, MIL-125-NH2@TiO2 Core–Shell Particles Produced by a Post-Solvothermal Route for High-Performance Photocatalytic H2 Production, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 16418–16423. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B01462.

[129] M.A. Nasalevich, R. Becker, E. V. Ramos-Fernandez, S. Castellanos, S.L. Veber, M. V. Fedin, F. Kapteijn, J.N.H. Reek, J.I. Van Der Vlugt, J. Gascon, Co@NH2-MIL-125(Ti): cobaloxime-derived metal–organic framework-based composite for light-driven H2 production, Energy Environ. Sci. 8 (2014) 364–375. https://doi.org/10.1039/C4EE02853H.

[130] V. Muelas-Ramos, M.J. Sampaio, C.G. Silva, J. Bedia, J.J. Rodriguez, J.L. Faria, C.

Belver, Degradation of diclofenac in water under LED irradiation using combined g-C3N4/NH2-MIL-125 photocatalysts, J. Hazard. Mater. 416 (2021) 126199. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126199.

[131] V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, J.J. Rodriguez, J. Bedia, C. Belver, Solar photocatalytic degradation of emerging contaminants using NH2-MIL-125 grafted by heterocycles, Sep. Purif. Technol. 297 (2022) 121442. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121442.

[132] X. Zheng, Y. Li, J. Yang, S. Cui, Z-Scheme heterojunction Ag/NH2-MIL-125(Ti)/CdS with enhanced photocatalytic activity for ketoprofen degradation: Mechanism and intermediates, Chem. Eng. J. 422 (2021) 130105. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130105.

[133] B. Fu, H. Sun, J. Liu, T. Zhou, M. Chen, Z. Cai, D. Hao, X. Zhu, Construction of MIL-125-NH2@BiVO4 Composites for Efficient Photocatalytic Dye Degradation, ACS Omega 7 (2022) 26201–26210. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C01862.

[134] P. Zhang, Z. Wang, L. Zhao, L. Li, N. Li, X. Su, Q. Su, Construction of a novel 0D-3D boron nitride quantum dots /NH2-MIL-125(Ti) composite for photodegradation of Rhodamine B, Mater. Sci. Semicond. Process. 167 (2023) 107793. https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2023.107793.

[135] M. Flores-Flores, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, T.O. Do, CO2 adsorption and photocatalytic reduction over Mg(OH)2/CuO/Cu2O under UV-Visible light to solar fuels, Mater. Chem. Phys. 227 (2019) 90–97. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.01.062.

[136] S. Sheng, Z. Zhang, M. Wang, X. He, C. Jiang, Y. Wang, Synthesis of MIL-125(Ti) derived TiO2 for selective photoelectrochemical sensing and photocatalytic degradation of tetracycline, Electrochim. Acta 420 (2022) 140441. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.140441.

[137] Y. Wang, J. Chen, X. Zhang, Y. Yang, Q. Yang, X. Liu, X. Tao, Y. Jin, G. Lu, X. Zhang, N-doped rutile TiO2/C hybrids with enhanced charge transfer capability derived from NH2-MIL-125(Ti) for the photocatalytic degradation of tetracycline, Mater. Res. Bull. 155 (2022) 111968. https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2022.111968.

[138] W. Wang, W. Qiang, C. Chen, D. Sun, W. Wang, W. Qiang, C. Chen, D. Sun, NH2-

MIL-125-Derived N-Doped TiO2@C Visible Light Catalyst for Wastewater Treatment, Polym. 2024, Vol. 16, 16 (2024). https://doi.org/10.3390/POLYM16020186.

[139] J. Yuan, M. Pudukudy, T. Hu, Y. Liu, X. Luo, Y. Zhi, H. Su, L. Jiang, S. Shan, CeOx-coupled MIL-125-derived C-TiO2 catalysts for the enhanced photocatalytic abatement of tetracycline under visible light irradiation, Appl. Surf. Sci. 557 (2021) 149829. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.149829.

[140] Y. Ke, Q. Liang, S. Zhao, Z. Zhang, X. Li, Z. Li, In Situ Self-Assembled ZIF-67/MIL-125-Derived Co3O4/TiO2 p–n Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic CO2 Reduction, Inorg. Chem. 61 (2022) 2652–2661. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C03778.

[141] Y. Zhao, W. Cai, J. Chen, Y. Miao, Y. Bu, A Highly Efficient Composite Catalyst Constructed From NH2-MIL-125(Ti) and Reduced Graphene Oxide for CO2 Photoreduction, Front. Chem. 7 (2019) 789. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00789/BIBTEX.

[142] F. Guo, M. Yang, R.X. Li, Z.Z. He, Y. Wang, W.Y. Sun, Nanosheet-Engineered NH2-MIL-125 with Highly Active Facets for Enhanced Solar CO2 Reduction, ACS Catal. 12 (2022) 9486–9493. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.2C02789.

[143] J. Hu, J. Ding, Q. Zhong, In situ fabrication of amorphous TiO2/NH2-MIL-125(Ti) for enhanced photocatalytic CO2 into CH4 with H2O under visible-light irradiation, J. Colloid Interface Sci. 560 (2020) 857–865. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.11.003.

[144] W. Gu, J. Feng, X. Lv, W. Fai Ip, H. Pan, Highly enhanced photocatalytic performance for CO2 reduction on NH2-MIL-125(Ti): The impact of (Cu, Mn) co-incorporation, Sep. Purif. Technol. 359 (2025) 130323. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2024.130323.

[145] P. Karthik, E. Balaraman, B. Neppolian, Efficient solar light-driven H2 production: post-synthetic encapsulation of a Cu2O co-catalyst in a metal–organic framework (MOF) for boosting the effective charge carrier separation, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 3286–3294. https://doi.org/10.1039/C8CY00604K.

[146] F. Zhang, B. Zhang, J. Feng, X. Tan, L. Liu, L. Liu, B. Han, L. Zheng, J. Zhang, J. Tai, J. Zhang, Highly Mesoporous Ru-MIL-125-NH2 Produced by Supercritical Fluid for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 4964–4970. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00649.

[147] S. Liu, X. Jiang, G.I.N. Waterhouse, Z.M. Zhang, L. min Yu, A novel Z-scheme NH2-MIL-125(Ti)/Ti3C2 QDs/ZnIn2S4 photocatalyst with fast interfacial electron transfer properties for visible light-driven antibiotic degradation and hydrogen evolution, Sep. Purif. Technol. 294 (2022) 121094. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121094.

[148] X. Huang, X. Li, Q. Luan, K. Zhang, Z. Wu, B. Li, Z. Xi, W. Dong, G. Wang, Highly dispersed Pt clusters encapsulated in MIL-125-NH2 via in situ auto-reduction method for photocatalytic H2 production under visible light, Nano Res. 2021 1411 14 (2021) 4250–4257. https://doi.org/10.1007/S12274-021-3597-3.

[149] A. Pancielejko, H. Głowienke, M. Miodyńska, A. Gołąbiewska, T. Klimczuk, M. Krawczyk, K. Matus, A. Zaleska-Medynska, CuGaS2@NH2-MIL-125(Ti) nanocomposite: Unveiling a promising catalyst for photocatalytic hydrogen generation, Int. J. Hydrogen Energy 79 (2024) 186–198. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2024.06.416.

[150] X. Zhang, Z. Chen, Y. Luo, X. Han, Q. Jiang, T. Zhou, H. Yang, J. Hu, Construction of NH2-MIL-125(Ti)/CdS Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H2 evolution, J. Hazard. Mater. 405 (2021) 124128. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124128.

[151] Z. Li, J.D. Xiao, H.L. Jiang, Encapsulating a Co(II) Molecular Photocatalyst in Metal–Organic Framework for Visible-Light-Driven H2 Production: Boosting Catalytic Efficiency via Spatial Charge Separation, ACS Catal. 6 (2016) 5359–5365. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B01293.

[152] Z. Su, B. Zhang, J. Shi, D. Tan, F. Zhang, L. Liu, X. Tan, D. Shao, G. Yang, J. Zhang, An NH2-MIL-125 (Ti)/Pt/g-C3N4 catalyst promoting visible-light photocatalytic H2 production, Sustain. Energy Fuels 3 (2019) 1233–1238. https://doi.org/10.1039/C9SE00118B.

[153] S. Yin, Y. Chen, M. Li, Q. Hu, Y. Ding, Y. Shao, J. Di, J. Xia, H. Li, Construction of NH2-MIL-125(Ti)/Bi2WO6 composites with accelerated charge separation for degradation of organic contaminants under visible light irradiation, Green Energy Environ. 5 (2020) 203–213. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.03.008.

[154] X. Chen, X. Peng, L. Jiang, X. Yuan, J. Fei, W. Zhang, Photocatalytic removal of antibiotics by MOF-derived Ti3+- and oxygen vacancy-doped anatase/rutile TiO2

distributed in a carbon matrix, Chem. Eng. J. 427 (2022) 130945. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130945.

[155] J. Chen, X. Zhang, F. Bi, X. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, A facile synthesis for uniform tablet-like TiO2/C derived from Materials of Institut Lavoisier-125(Ti) (MIL-125(Ti)) and their enhanced visible light-driven photodegradation of tetracycline, J. Colloid Interface Sci. 571 (2020) 275–284. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.03.055.

[156] N.S. Abdul Mubarak, K.Y. Foo, R. Schneider, R.M. Abdelhameed, S. Sabar, Nitrogen-doped porous carbon TiO2 produced by thermolysis of MIL-125-NH2 under an inert atmosphere for enhanced visible light photocatalytic activity, Mater. Today Commun. 37 (2023) 107228. https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.107228.

[157] A. Bakhadur, H. Alem, V. Carré, T. Gries, L. Balan, J.L. Cantin, G. Medjahdi, Z. Orazov, B. Uralbekov, R. Schneider, Porous nitrogen-doped TiO2/graphene oxide derived from H2N-MIL-125(Ti)/graphene oxide composites as highly efficient visible light active photocatalysts for the degradation of dyes and carbamazepine, Appl. Surf. Sci. 714 (2025) 164466. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2025.164466.

[158] Z. Guo, J.K. Cheng, Z. Hu, M. Zhang, Q. Xu, Z. Kang, D. Zhao, Metal-organic frameworks (MOFs) as precursors towards TiOx/C composites for photodegradation of organic dye, RSC Adv. 4 (2014) 34221–34225. https://doi.org/10.1039/C4RA05429F.

[159] J. Li, X. Xu, X. Liu, W. Qin, L. Pan, Novel cake-like N-doped anatase/rutile mixed phase TiO2 derived from metal-organic frameworks for visible light photocatalysis, Ceram. Int. 43 (2017) 835–840. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.10.017.

[160] V.T. Nguyen, Y.S. Tseng, T.B. Nguyen, C.W. Chen, X.T. Bui, C. Di Dong, Z-scheme TiO2 derived from MIL-125(Ti)/g-C3N5 heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of sulfadiazine via peroxymonosulfate activation, J. Environ. Chem. Eng. 13 (2025) 115910. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2025.115910.

[161] Y. He, H. Zheng, T. Lv, T. Zhou, B. Xiao, B. Liu, J. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, Q. Liu, MOFs-derived TiO2 composite ZnIn2S4 to construct Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light, J. Environ. Chem. Eng. 11 (2023) 111224. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111224.

[162] S. Kampouri, C.P. Ireland, B. Valizadeh, E. Oveisi, P.A. Schouwink, M. Mensi, K.C. Stylianou, Mixed-Phase MOF-Derived Titanium Dioxide for Photocatalytic Hydrogen

Evolution: The Impact of the Templated Morphology, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 6541–6548. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.8B01445.

[163] B. Yan, L. Zhang, Z. Tang, M. Al-Mamun, H. Zhao, X. Su, Palladium-decorated hierarchical titania constructed from the metal-organic frameworks NH2-MIL-125(Ti) as a robust photocatalyst for hydrogen evolution, Appl. Catal. B Environ. 218 (2017) 743–750. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.07.020.

[164] H.L. Nguyen, F. Gándara, H. Furukawa, T.L.H. Doan, K.E. Cordova, O.M. Yaghi, A Titanium-Organic Framework as an Exemplar of Combining the Chemistry of Metal- and Covalent-Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 4330–4333. https://doi.org/10.1021/JACS.6B01233/SUPPL_FILE/JA6B01233_SI_001.PDF.

[165] S. Wang, H. Reinsch, N. Heymans, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcos, G. De Weireld, G. Maurin, C. Serre, Toward a Rational Design of Titanium Metal-Organic Frameworks, Matter 2 (2020) 440–450. https://doi.org/10.1016/J.MATT.2019.11.002.

[166] S. Wang, T. Kitao, N. Guillou, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcos, F. Nouar, A. Tissot, L. Binet, N. Ramsahye, S. Devautour-Vinot, S. Kitagawa, S. Seki, Y. Tsutsui, V. Briois, N. Steunou, G. Maurin, T. Uemura, C. Serre, A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction, Nat. Commun. 2018 91 9 (2018) 1660-. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04034-w.

[167] A. Rubio-Gaspar, S. Navalón, S. Tatay, F.G. Cirujano, C. Fernández-Conde, N.M. Padial, C. Martí-Gastaldo, Metal Node Control of Brønsted Acidity in Heterobimetallic Titanium–Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc. 145 (2023) 3855–3860. https://doi.org/10.1021/JACS.2C12718.

[168] J. Castells-Gil, N. M. Padial, N. Almora-Barrios, I. Da Silva, D. Mateo, J. Albero, H. García, C. Martí-Gastaldo, De novo synthesis of mesoporous photoactive titanium(IV)–organic frameworks with MIL-100 topology, Chem. Sci. 10 (2019) 4313–4321. https://doi.org/10.1039/C8SC05218B.

[169] S. Yuan, T.F. Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S.J. Teat, S.J. Dalgarno, H.C. Zhou, A single crystalline porphyrinic titanium metal-organic framework, Chem. Sci. 6 (2015) 3926–3930. https://doi.org/10.1039/c5sc00916b.

[170] S. Yuan, J.S. Qin, H.Q. Xu, J. Su, D. Rossi, Y. Chen, L. Zhang, C. Lollar, Q. Wang, H.L.

Jiang, D.H. Son, H. Xu, Z. Huang, X. Zou, H.C. Zhou, Cluster: An ideal inorganic building unit for photoactive metal-organic frameworks, ACS Cent. Sci. 4 (2018) 105–111. https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.7B00497/SUPPL_FILE/OC7B00497_SI_002.CIF.

[171] J. Castells-Gil, N. M. Padial, N. Almora-Barrios, R. Gil-San-Millán, M. Romero-Ángel, V. Torres, I. da Silva, B.C.J. Vieira, J.C. Waerenborgh, J. Jagiello, J.A.R. Navarro, S. Tatay, C. Martí-Gastaldo, Heterometallic Titanium-Organic Frameworks as Dual-Metal Catalysts for Synergistic Non-buffered Hydrolysis of Nerve Agent Simulants, Chem 6 (2020) 3118–3131. https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.09.002.

[172] K. Fabrizio, K.A. Lazarou, L.I. Payne, L.P. Twight, S. Golledge, C.H. Hendon, C.K. Brozek, Tunable Band Gaps in MUV-10(M): A Family of Photoredox-Active MOFs with Earth-Abundant Open Metal Sites, J. Am. Chem. Soc. 143 (2021) 12609–12621. https://doi.org/10.1021/JACS.1C04808.

VII. DOROBEK NAUKOWY I DZIAŁALNOŚĆ POZANAUKOWA

VII.1. Publikacje z listy filadelfijskiej

2026 (9)

1. Pieczyńska, A., **Baluk, M. A.**, Mazierski, P., Miodyńska-Melzer, M., Cavdar, O., Klimczuk, T., Nikiforow, K., Matus, K., & Zaleska-Medynska, A. (2026). *PCN-222 thin film on ceramic foam for removal of disinfection by-products by sorption and photocatalysis under visible light*. Chemical Engineering Journal, 527, 171544. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171544 (opublikowano: 04.12.2025)

2. **Baluk, M. A.*,** Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., & Zaleska-Medynska, A.* (2026). *Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*. International Journal of Hydrogen Energy, 197, 152491. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.152491 (opublikowano: 18.11.2025)

3. Jutrzenka Trzebiatowska, P., **Baluk, M. A.**, Olazabal, I., Gazda, M., Perli, G., Sardon, H., Giménez-Marqués, M., & Zaleska-Medynska, A. (2026). Tailored ZIF-8 morphologies enable efficient chemical recycling of polycarbonate waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 14*(2), 121736. https://doi.org/10.1016/j.jece.2026.121736 (opublikowano: 10.02.2026)

4. Ziembowicz, S., Kida, M., Koszelnik, P., Zdeb, M., & **Baluk, M. A.** (2026). The role of abiotic and biotic aging in the elimination of polyethylene microplastics by coagulation. *Science of the Total Environment, 1023*, 181633. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2026.181633 (opublikowano: 05.03.2026)

5. Pobłocki, K., **Baluk, M. A.***, Walczak, J., Mazierski, P., Nikiforow, K., Matus, K., Klimczuk, T., Mikolajczyk, A., Falkowski, D., Jacewicz, D., & Zaleska-Medynska*, A. (2026). Computationally-guided development of new Schiff bases-modified TiO_2 for boosted hydrogen photogeneration and photodegradation of pollutants. *International*

Journal of Hydrogen Energy, 222, 154182. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2026.154182 (opublikowano: 03.03.2026)

6. **Baluk, M. A.**, Miodyńska-Melzer, M.*, Drzeżdżon, J., Nikiforow, K., Klimczuk, T., Matus, K., Zappia, S., & Zaleska-Medynska, A.* (2026). Rapid synthesis of MIV-based multimetal–organic frameworks for photopolymerization of methyl methacrylate under visible light. *ACS Applied Materials & Interfaces, 18*(12), 17895–17904. https://doi.org/10.1021/acsami.6c00818 (opublikowano: 16.03.2026)

7. Ziembowicz, S., Kida, M., **Baluk, M.**, & Koszelnik, P. (2026). Chemical process-induced microplastic aging and its impact on coagulation-flocculation efficiency. *Water Resources and Industry*, 100354. https://doi.org/10.1016/j.wri.2026.100354 (opublikowano: 19.03.2026)

8. **Baluk, M. A***., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska-Gnatowska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Tolba, S. A., Pawlyta, M., Dołżonek, J., Kuila, A., Paz, Y., Łuczak, J., & Zaleska-Medynska, A.* (2026). A new strategy for designing porphyrin-based Cu-modified MOFs for CO_2-to-solar fuels conversion under visible light. Applied Surface Science, 166696. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2026.166696 (opublikowano: 23.03.2026)

9. Kroczewska-Gnatowska, M., **Baluk, M. A.**, Luna-Triguero, A., Vicent-Luna, J. M., Pieczyńska, A., Matus, K., Zaleska-Medynska, A., & Łuczak, J. (2026). The influence of non-noble metal-induced MOF defectivity on light-driven CO_2 reduction. *Journal of CO2 Utilization, 107*, 103409. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2026.103409 (opublikowano: 31.03.2026)

2025 (6)

1. Fonseca, J. D. d. S., Matej-Łukowicz, K.*, Kluska, J., **Baluk, M. A.,** Kulesza, J., Barros, B. S.*, & Wojciechowska, E. (2025). *Effect of synthesis method on ammonium sorption behavior of oat husk biochar*. Scientific Reports, 15. https://doi.org/10.1038/s41598-025-89335-z (opublikowano: 01.04.2025)

2. Gontarek-Castro, E.*, Pancielejko, A., **Baluk, M. A.**, Kroczewska-Gnatowska, M., Gnatowski, P., Matus, K., Łuczak, J., & Zaleska-Medynska, A. (2025). *Photocatalytic membranes based on Cu-NH_2-MIL-125(Ti) protected by poly(vinylidene fluoride) for*

high and stable hydrogen production. Materials Horizons. https://doi.org/10.1039/d4mh01397b (opublikowano: 23.12.2024)

3. Pancielejko, A., ***Baluk, M. A.,*** *Zagórska, H., Miodyńska-Melzer, M., Gołąbiewska, A., Klimczuk, T., Krawczyk, M., Pawlyta, M., Matus, K., Mikołajczyk, A., Pinto, H. P., Pieczyńska, A., Dołżonek, J., & Zaleska-Medynska, A.* (2025). *Cu-incorporated NH_2-MIL-125(Ti): A versatile visible-light-driven platform for enhanced photocatalytic H_2 generation and CO_2 photoconversion*. Materials Horizons, 12. https://doi.org/10.1039/d4mh01116c (opublikowano: 15.11.2024)

4. Pobłocki, K., *Białek, M., Jarzembska, K. N.,* ***Baluk, M. A.,*** *Kamiński, R., Rybiński, P., Matus, K., Drzeżdżon, J., Gawdzik, B., & Jacewicz, D.* (2025). *CO_2 capture by porous polymeric sorbents: From new cis-/trans-oxovanadium(IV) catalyst to functional materials*. Journal of Physical Chemistry B, 129. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5c01060 (opublikowano: 13.06.2025)

5. Drzeżdżon, J.*, Dai, S., Fan, H., Sikorski, A., **Baluk, M. A.,** Datta, J., Ranskiy, A., & Jacewicz, D. (2025). *Synthesis of nanoporous poly(2-chloro-2-propen-1-ol) and its modification via ethylenediamine*. Reaction Chemistry & Engineering. https://doi.org/10.1039/D5RE00060B (opublikowano: 07.04.2025)

6. Drzeżdżon, J.*, Białek, M., Anusiewicz, I., Zappia, S., Lopresti, M., Palin, L., Milanesio, M., **Baluk, M. A.**, Grubba, R., Ordyszewska-Lach, A., & Jacewicz, D. (2026). *Catalytic studies of VO(IV) complexes in alcohol oligomerization and ethylene/(ethylene-1-octene) polymerization: structure–activity and mechanistic insights.* The Journal of Physical Chemistry B, 129(48). https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5c05374 (opublikowano: 21.11.2025)

2024 (5)

1. **Baluk, M. A.***, *Jutrzenka Trzebiatowska, P., Pieczyńska, A., Makowski, D., Kroczewska, M., Łuczak, J., & Zaleska-Medynska, A.* (2024). *A new strategy for PET depolymerization: Application of bimetallic MOF-74 as a selective catalyst*. Journal of Environmental Management, 363, 121360. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121360 (opublikowano: 04.04.2024)

2. **Baluk, M. A.*,** *Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., & Zaleska-Medynska, A.** (2024). *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid*. Applied Catalysis B: Environmental, 354, 124107. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124107 (opublikowano: 22.04.2024)

3. **Baluk, M. A.***, *Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., & Zaleska-Medynska, A.** (2024). *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125(Ti) synthesis: Fast and mild conditions*. Chemical Engineering Journal, 492, 152313. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152313 (opublikowano: 16.05.2024)

4. ***Baluk, M. A.****, *Jutrzenka Trzebiatowska, P., & Pieczyńska, A.* **(2024). *Szkielety metalo-organiczne do zastosowań w zakresie ochrony środowiska*. Wiadomości Chemiczne, 78. https://doi.org/10.53584/wiadchem.2024.03.2

5. Jutrzenka Trzebiatowska, P.*, Maramorosz, Z., **Baluk, M. A.,** Gazda, M., Eceiza, A., & Zaleska-Medynska, A. (2024). *The catalytic activity of metal-organic frameworks (MOFs) towards depolymerisation of polycarbonate*. Applied Surface Science, 673, 160894. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160894 (opublikowano: 02.08.2024)

2023 (6)

1. **Baluk, M. A*.**, *Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., & Zaleska-Medynska, A.* (2023). *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals*. Catalysis Science & Technology, 13. https://doi.org/10.1039/d3cy00531c (opublikowano: 25.07.2023)

2. Cavdar, O.*, **Baluk, M. A.**, Malankowska, A., Żak, A., Lisowski, W., Klimczuk, T., & Zaleska-Medynska, A. (2023). *Photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture*. Journal of Colloid and Interface Science, 640. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.129 (opublikowano: 02.03.2023)

3. Kozak, M.*, Mazierski, P., **Baluk, M. A.**, Żebrowska, J., Lisowski, W., Trykowski, G., Skowron, P., & Zaleska-Medynska, A. (2023). *Anodized multi-component titanium alloys carrying antibacterial features*. Applied Surface Science, 613. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156009 (opublikowano: 11.12.2022)

4. *Łuczak, J., Kroczewska, M., **Baluk, M. A.,** Sowik, J., Mazierski, P., & Zaleska-Medynska, A. **(2023). *Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks*. Advances in Colloid and Interface Science, 314. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102864 (opublikowano: 26.02.2023)

5. *Makowski, D., Lisowski, W., **Baluk, M. A.**, Klimczuk, T., & Bajorowicz, B. **(2023). *Design and synthesis of NTU-9/C_3N_4 photocatalysts*. Materials, 16. https://doi.org/10.3390/ma16145007 (opublikowano: 11.07.2023)

6. Zollo, A., Livraghi, S., Giamello, E.*, Cioni, A., Dami, V., Lorenzi, G., Baldi, G., Agnoli, S., **Baluk, M. A**., Gołąbiewska, A., & Zaleska-Medynska, A. (2023). *How to guide photocatalytic applications of titanium dioxide co-doped with nitrogen and carbon*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111523 (opublikowano: 15.11.2023)

2019 (1)

1. **Baluk, M. A.,** Kobylański, M.*, *Lisowski, W., Trykowski, G., Klimczuk, T., Mazierski, P., & Zaleska-Medynska, A.** (2019). *Fabrication of durable ordered Ta_2O_5 nanotube arrays decorated with Bi_2S_3 quantum dots*. Nanomaterials, 9. https://doi.org/10.3390/nano9101347 (opublikowano: 16.09.2019)

VII.2. Inne teksty naukowe

Dorobek zawiera 4 inne teksty naukowe.

1. Makowski, D., Łada, D., & Baluk, M. A. *(2023). Nanośmieci – zagrożenia związane z obecnością nanocząstek w środowisku. Progress. Journal of Young Researchers.
2. Makowski, D., Baluk, M. A.* , & Adamska, E. (2023). Synteza i charakterystyka nanocząstek tlenku cynku otrzymanych zgodnie z zasadami zielonej chemii . W: Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk (T. 4). UMK.
3. Baluk, M. A.*, Manikowska, A., Mykowska, E., & Świątek Brzeziński, S. (2022). Wydajne fotokatalizatory wykorzystujące promieniowanie słoneczne do syntezy paliw. UMK.
4. Baluk, M. A.*, Mykowska, E., & Gołaszewska, D. (2020). Fotoaktywne nanomateriały w zastosowaniach środowiskowych.

VII.3. Patenty i zgłoszenia patentowe

Dorobek zawiera 1 przyznany patent.

1. „Związek koordynacyjny oksowanadu(IV), sposób jego wytwarzania oraz zastosowanie jako prekatalizator w syntezie materiałów polimerowych o właściwościach sorpcyjnych" nr zgłoszenia: P.448299, nr patentu: Pat.249276

https://ewyszukiwarka.pue.uprp.gov.pl/search/pwp-details/P.448299

Autorzy: Kacper Pobłocki, Marzena Białek, Katarzyna Jarzembska, **Mateusz Baluk** , Radosław Kamiński, Joanna Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz

Dorobek zawiera 4 zgłoszenia patentowe.

1.„Monokrystaliczny związek koordynacyjny oksowanadu(IV) z 2-chloro-3-aminopirydyną, sposób jego wytwarzania oraz jego zastosowanie" – P.448000
Autorzy: Joanna Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz, Artur Sikorski, **Mateusz Baluk**

2.„Sorbent na bazie szkieletów metalo-organicznych (MOFs) modyfikowany cieczami jonowymi do sorpcji CO_2 oraz sposób jego otrzymywania" – P. 452638
Autorzy: **Mateusz Baluk,** Daniel Górzyński Paweł Mazierski, Adriana Zaleska-Medynska

3.„Sorbent na bazie szkieletów metalo-organicznych (MOFs) modyfikowany cieczami jonowymi do sorpcji CO_2 oraz sposób jego otrzymywania" – P. 452638
Autorzy: **Mateusz Baluk,** Paweł Mazierski, Adriana Zaleska-Medynska

4. „Nanokompozyty na bazie kompleksów dipikolinianowych oksowanadu(IV), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie w polimeryzacji metakrylanu metylu" – P. 455130, Joanna Drzedżon, **Mateusz Baluk**

VII.4. Kierowanie projektami naukowymi

1. PRELUDIUM 49. Tytuł projektu: „Nowe kompozyty modyfikowanych TiO_2 NTs z nano-MOFs do fotokonwersji CO_2 do paliw słonecznych”. Kwota dofinansowania: 209 840 PLN. Numer projektu: 2023/49/N/ST5/01046. Okres realizacji: 03.01.2024–02.01.2027. Instytucja finansująca: Narodowe Centrum Nauki. Funkcja: kierownik projektu, główny wykonawca.
2. OPUS 28. Tytuł projektu: „Zielona-nieskończoność: Multi-Mix-MOF urodzone z PET do produkcji paliw słonecznych”. Kwota dofinansowania: 2 216 480 PLN. Numer projektu: 2024/55/B/ST4/00138. Okres realizacji: 01.10.2025–30.09.2029. Instytucja finansująca: Narodowe Centrum Nauki. Funkcja: kierownik projektu, główny wykonawca.
3. Energia Przyszłości. Tytuł projektu: „Elektrownia Przyszłości”. Kwota dofinansowania: 30 000 PLN. Numer projektu: brak. Okres realizacji: 11.06.2024–30.10.2024. Instytucja finansująca: Związek Uczelni w Gdańsku im. Daniela Fahrenheita. Funkcja: kierownik projektu.
4. UGrants-start 5. Tytuł projektu: „Opracowanie nowej i wydajniejszej metody syntezy NH_2-UiO-66 o mieszanych centrach metalicznych (Zr, Hf i Ti) o wysokich właściwościach fotokatalitycznych i sorpcyjnych”. Kwota dofinansowania: 15 000 PLN. Numer projektu: 1220/13/2025. Okres realizacji: 05.02.2025–31.12.2025. Instytucja finansująca: Uniwersytet Gdański. Funkcja: kierownik projektu, główny wykonawca.
5. Projekty Służące Rozwojowi Młodych Naukowców oraz Doktorantów 2023. Tytuł projektu: „Innowacyjne separatory na bazie MOFs zanieczyszczeń z fazy ciekłej i gazowej”. Kwota dofinansowania: 5 000 PLN. Numer projektu: 539-T020-B976-23. Okres realizacji: 31.03.2023–31.12.2023. Instytucja finansująca: Uniwersytet Gdański. Funkcja: kierownik projektu, główny wykonawca.
6. Projekty Służące Rozwojowi Młodych Naukowców oraz Doktorantów 2022. Tytuł projektu: „Nowe powierzchnie samoczyszczące z wykorzystaniem metaloorganicznych szkieletów jako barwnych fotokatalitycznych pigmentów”. Kwota dofinansowania: 5 000 PLN. Numer projektu: 539-T020-B002-22. Okres realizacji: 17.03.2022–31.12.2023. Instytucja finansująca: Uniwersytet Gdański. Funkcja: kierownik projektu, główny wykonawca.

7. Projekty Służące Rozwojowi Młodych Naukowców oraz Doktorantów 2021. Tytuł projektu: „Ocena właściwości fotokatalitycznych nanorurek TiO_2 modyfikowanych powierzchniowo szkieletami metaloorganicznymi”. Kwota dofinansowania: 5 000 PLN. Numer projektu: 539-T020-B876-21. Okres realizacji: 24.03.2021–31.12.2023. Instytucja finansująca: Uniwersytet Gdański. Funkcja: kierownik projektu, główny wykonawca.
8. Projekty związane z mobilnością akademicką (otrzymane wsparcie w ramach projektów Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej):
    a. NAWA PROM 2022. Uzyskanie finansowania (umowa nr 98/22) na aktywny udział w międzynarodowej konferencji MOF-2022 w Dreźnie.
    b. NAWA INTER-DOC 2024. Uzyskanie finansowania na realizację stażu zagranicznego na Humboldt University of Berlin.

VII.5. Uczestnictwo w projektach i grantach

1. OPUS 21 – „Rola cieczy jonowych w fotokonwersji CO_2”. Rola: główny wykonawca, stypendysta. Okres realizacji: 01.02.2022–30.09.2025. Kierownik projektu: prof. dr hab. Adriana Zaleska-Medyńska. Kwota dofinansowania: 2 490 020 PLN. Numer projektu: 2021/41/B/ST4/00849. Instytucja finansująca: Narodowe Centrum Nauki.
2. Inkubator Innowacyjności 4.0 – „Innowacyjne materiały funkcjonalne do separacji CO_2”. Rola: główny wykonawca. Okres realizacji: 29.01.2021–15.09.2023. Kierownik projektu: prof. dr hab. Adriana Zaleska-Medyńska. Kwota dofinansowania: 100 000 PLN. Numer projektu: MNiSW/2020/317/DIR. Instytucja finansująca: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.
3. WFOŚ – „Wieże fotokatalityczne do oczyszczania powietrza w aglomeracjach miejskich”. Rola: wykonawca. Okres realizacji: 10.2017–09.2019. Kierownik projektu: Mirosław Czapiewski. Kwota dofinansowania: 400 000 PLN. Numer projektu: WFOŚ/D/210/4/2018. Instytucja finansująca: Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.
4. Horizon Europe – „Standalone solar-to-X device for prosumer-oriented conversion of sunlight to Ethene and Ammonia (SOLEAS)”. Rola: wykonawca. Okres realizacji: 01.12.2025–30.04.2028. Kierownik projektu: NanoSci. Kwota dofinansowania: 3 836 135,51 EUR. Numer projektu: 101223198. Instytucja finansująca: Unia Europejska.

5. Infini-Bridge-Alfa-X – „Opracowanie rodziny silników fotokatalitycznych”. Rola: wykonawca. Okres realizacji: 2022–2023. Kierownik projektu: NanoSci. Instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu BRIdge Alfa.
6. Mistrzowie Współpracy Fahrenheita – „HeliSmartMode”. Rola: wykonawca. Okres realizacji: 09.12.2025-31.10.2026. Kierownik projektu: dr Joanna Drzeżdżon, Instytucja finansująca: Związek Uczelni im. Daniela Fahrenheita w Gdańsku.
7. Ekspertyza – analiza badań. Rola: wykonawca. Rok realizacji: 2021. Opis: wykonanie badań aktywności fotokatalitycznej farb zawierających w składzie ditlenek tytanu oraz grafen. Numer umowy: 4104/2021/2B00. Jednostka: Uniwersytet Gdański. Zleceniodawca: GoodLooking.
8. Ekspertyza – analiza badań. Rola: wykonawca. Rok realizacji: 2021. Opis: wykonanie badań efektywności oczyszczania powietrza z SO_x wraz z optymalizacją urządzenia zintegrowanego ze stolarką otworową. Numer umowy: 2119/2021/2A00. Jednostka: Uniwersytet Gdański. Zleceniodawca: BEWI.
9. Ekspertyza – analiza badań. Rola: wykonawca. Rok realizacji: 2021. Opis: wykonanie badań efektywności oczyszczania powietrza z wirusów (inaktywacja wirusów) wraz z optymalizacją urządzenia zintegrowanego ze stolarką otworową. Numer umowy: 465/2021/2A00. Jednostka: Uniwersytet Gdański. Zleceniodawca: BEWI.

VII.6. Nagrody i osiągnięcia

VII.6.1. Nagrody i wyróżnienia

2025

1. Nagroda Główna „Klimatyczny Człowiek Roku 2025” (kat. Młody Naukowiec), przyznana przez Ministerstwo Klimatu i Środowiska (indywidualna)
2. Nagroda Rektora I stopnia dla doktorantów za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2024/2025, przyznana przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego (indywidualna)
3. Nagroda Rektora II stopnia dla pracowników za osiągnięcia naukowe (2025), przyznana przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego (zespołowa)
4. Nagroda Prezesa Jednostki Innowacyjno-Wdrożeniowej INWEX „Student-Wynalazca” (2025), przyznana przez Prezesa JIW INWEX (zespołowa)

5. Nagroda I stopnia DOCup 2025 za osiągnięcia naukowe doktoranta, przyznana przez Doktoranckie Forum Uniwersytetów Polskich (indywidualna)

2024

1. Nagroda I stopnia DOCup 2024 za osiągnięcia naukowe doktoranta, przyznana przez Doktoranckie Forum Uniwersytetów Polskich (indywidualna)
2. Nagroda III stopnia w ogólnopolskim konkursie „Popularyzacja nie boli 2.0" (2024) za najlepszy projekt popularyzatorski (rola: mentor zespołu), przyznana przez Krajową Reprezentację Doktorantów (zespołowa)
3. Nagroda II stopnia w konkursie Fundacji NaukaToLubię (2024) za najlepszy film popularyzujący wiedzę o polskich naukowcach (indywidualna)
4. Nagroda Główna za projekt „Elektrownia Przyszłości 2024" w konkursie „Energia Przyszłości", organizowanym przez Uczelnie Fahrenheita (zespołowa)
5. Nagroda za najlepsze wystąpienie za projekt „Elektrownia Przyszłości" w konkursie „Energia Przyszłości 2024", przyznana przez Uczelnie Fahrenheita (zespołowa)
6. Nagroda Rektora dla doktorantów za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2023/2024, przyznana przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego (indywidualna)

2023

1. Nagroda Finalisty „Popularyzator Nauki 2023", przyznana przez Polską Agencję Prasową (indywidualna)
2. Nagroda Rektora dla doktorantów za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2022/2023, przyznana przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego (indywidualna)
3. Nagroda I stopnia w kategorii „Uczelnia bez granic" w konkursie środowiska studenckiego ProJuvenes 2023, przyznana przez Parlament Studentów Rzeczypospolitej Polskiej (zespołowa)
4. Nagroda II stopnia (wyróżnienie) w ogólnopolskim konkursie „Wspólna Zielona Przyszłość 2023", przyznana przez Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie (indywidualna)
5. Nagroda II stopnia w ogólnopolskim konkursie „Eko-Master 2023", przyznana przez Fundację na rzecz Jakości Kształcenia (zespołowa, imienna)
6. Nagroda II stopnia (wyróżnienie) w ogólnopolskim konkursie DOCup 2023 za osiągnięcia naukowe, przyznana przez Doktoranckie Forum Uniwersytetów Polskich (indywidualna)

2022

1. Nagroda III stopnia w konkursie Young Fahrenheit 2022 za najlepszy projekt do

komercjalizacji, przyznana przez Univentum Lab (indywidualna)
2. Nagroda I stopnia w kategorii „Doktorancki Eksperymentator Roku 2020” w konkursie „Popularyzacja nie boli 2022”, przyznana przez Krajową Reprezentację Doktorantów (indywidualna)
3. Nagroda III stopnia w kategorii „najlepszy projekt popularyzatorski” w konkursie „Popularyzacja nie boli 2022”, przyznana przez Krajową Reprezentację Doktorantów (zespołowa)
4. Nagroda II stopnia (wyróżnienie) w ogólnopolskim konkursie „EkoInnowator 2022 – Innowacje produktowe”, przyznana przez Instytut Zrównoważonej Energetyki (indywidualna)

2021

1. Nagroda I stopnia w kategorii „najlepszy projekt roku” w konkursie środowiska studenckiego ProJuvenes 2021, przyznana przez Parlament Studentów Rzeczypospolitej Polskiej (zespołowa)

2020

1. Nagroda za najlepszą pracę magisterską obronioną na Wydziale Chemii w 2020 (wyróżnienie), przyznana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne, Oddział Gdańsk (indywidualna)
2. Nagroda Rektora I stopnia za osiągnięcia naukowe w roku 2019/2020, przyznana przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego (indywidualna)

2019

1. Nagroda Rektora II stopnia za osiągnięcia naukowe w roku 2018/2019, przyznana przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego (indywidualna)

Nagrody za najlepsze wystąpienie na konferencjach naukowych:

(1) III stopnia za wystąpienie posterowe na 11th International Conference on Nanoophotonic – PANNIC Session (2018);
(2) I stopnia za wystąpienie ustne na V Konferencja Osiągnięcia Studenckich Kół Naukowych Uczelni Technicznych STUKNUT 19 (2019),
(3) I stopnia za wystąpienie posterowe na II Ogólnopolska Konferencja Chemia-Biznes-Środowisko (2019),
(4) III stopnia za wystąpienie posterowe na III Ogólnopolska Konferencja Chemia-Biznes-Środowisko (2021),

(5) nagroda za najlepsze wystąpienie na 6th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers – YSS Session (2025)

VII.6.2. Stypendia

2025

(1) Stypendium START 2025, przyznane przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej
(2)Stypendium KOPIPOL 2025, przyznane przez Stowarzyszenie Zbiorowego Zarządzania Prawami Autorskimi Twórców Dzieł Naukowych i Technicznych „KOPIPOL”
(3) Stypendium Santander dla najlepszych studentów i doktorantów za osiągnięcia w roku akademickim 2024/2025, przyznane przez Santander

2024

(1) Stypendium Santander dla najlepszych studentów i doktorantów za osiągnięcia w roku akademickim 2023/2024 przyznane przez Santander

2023

(1) Stypendium Santander dla najlepszych studentów i doktorantów za osiągnięcia w roku akademickim 2022/2023, przyznane przez Santander

2022

(1) Stypendium Santander dla najlepszych studentów i doktorantów za osiągnięcia w roku akademickim 2021/2022, przyznane przez Santander

2019

(1) Stypendium Marszałka Województwa Pomorskiego dla studentów, przyznane przez Marszałka Województwa Pomorskiego

(2) Stypendium Rektora dla najlepszych studentów za osiągnięcia w roku akademickim 2018/2019 przyznane przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego

2018

(1) Stypendium Rektora dla najlepszych studentów za osiągnięcia w roku akademickim 2017/2018 przyznane przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego

2017

(1) Stypendium Rektora dla najlepszych studentów za osiągnięcia w roku akademickim 2016/2017 przyznane przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego

2016

(1) Stypendium Rektora dla najlepszych studentów za osiągnięcia w roku akademickim 2015/2016 przyznane przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego

VII.7. Wystąpienia konferencyjne (referaty i postery)

1. Baluk Mateusz Adam, Gontarek-Castro Emilia, Nikiforow Kostiantyn, Kroczewska-Gnatowska Malwina, Mazierski Paweł, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:Application of MOFs in Heterogeneous Photocatalysis, 2026, Polish microsymposium in celebration of the 2025 Nobel Prize in Chemisty 2026, referat wygłoszony
2. Drzeżdżon Joanna, Parcheta-Szwindowska Paulina, Baluk Mateusz Adam, Chernyayeva Olga, Liu Yanchen, Pinna Nicola:Water-Based Polymerization of Methyl Methacrylate on Modified TiO_2 Nanotubes, 2026, 2nd Edition of Catalysis and Reaction Engineering 2026, referat wygłoszony
3. Pieczyńska Aleksandra, Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Miodyńska-Melzer Magdalena, Cavdar Onur, Zaleska-Medynska Adriana:PCN-222 Thin Film on Ceramic Foam for Removal of Disinfection By-products, 2026, Polish microsymposium in celebration of the 2025 Nobel Prize in Chemisty 2026, poster
4. Baluk Mateusz Adam:Od Zr-onowej cegiełki do PCN-222, czyli o właściwościach porfirynowego szkieletu metalo-organicznego, 2025, Seminarium Naukowe Katedry Technologii Środowiska 2025, referat wygłoszony
5. Drzeżdżon Joanna, Dai Shengyu, Fan Huijun, Sikorski Artur, Baluk Mateusz Adam, Datta Janusz, Ranskiy Anatoliy, Jacewicz Dagmara:Modification of poly(2-chloro-2-propen-1-ol) with ethylenediamine towards the novel material morphology and CO2 sorption properties, 2025, World Catalysis and Chemical Engineering Network Congress 2025, referat wygłoszony

6. Jutrzenka Trzebiatowska Patrycja, Baluk Mateusz Adam, Gazda Maria, Zaleska-Medynska Adriana:Metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts in plastic depolymerization reactions, 2025, Cell Symposia: Chemical solutions for a sustainable plastics future 2025, referat wygłoszony
7. Khadem Seyed Soroush Mousavi, Kroczewska Malwina, Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana, Łuczak Justyna:Post-Synthetic Metalation of Al-PMOF for Enhanced Visible-Light CO_2 Photoconversion, 2025, Natural Science Baltic Conference 2025, referat wygłoszony
8. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Makowski Damian, Mazierski Paweł, Nikiforow Kostiantyn, Dołżonek Joanna, Zaleska-Medynska Adriana:Applications of NH_2-MIL-125-based materials for photocatalysis, 2025, Young Scientist Symposium EuroMOF 25 2025, poster
9. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Mazierski Paweł, Kroczewska-Gnatowska Malwina, Nikiforow Kostiantyn, Mikołajczyk Alicja, Hoang Khang, Tolba Sara, Dołżonek Joanna, Zaleska-Medynska Adriana:Effect of copper modification on PCN-222 properties, 2025, 6th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers 2025, poster
10. Baluk Mateusz Adam:MOF - sorbenty, katalizatory i fotokatalizatory, 2025, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Krajowej Reprezentacji Doktorantów 2025, poster
11. Baluk Mateusz Adam:MOFs - structures that absorb, catalyze and photocatalyze, 2025, Natural Science Baltic Conference 2025, poster
12. Jutrzenka Trzebiatowska Patrycja, Baluk Mateusz Adam, Gazda Maria, Zaleska-Medynska Adriana:Metal-organic frameworks (MOFs) as catalysts in plastic depolymerization reactions, 2025, Cell Symposia: Chemical solutions for a sustainable plastics future 2025, poster
13. Miodyńska-Melzer Magdalena, Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Design and characterization of copper-organic frameworks with chromophoric ligands, 2025, 6th European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers 2025, poster

14. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Kroczewska Malwina, Mazierski Paweł, Mikołajczyk Alicja, Nikiforow Kostiantyn, Dołżonek Joanna, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:MOFs jako klucz do zielonej przyszłości - czyli od redukcji CO2, do fotodegradacji zanieczyszczeń, 2024, XX Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji" 2024, referat wygłoszony

15. Baluk Mateusz Adam:MOFs w dobie AI - perspektywy i wyzwania, 2024, IV Kongres Młodej Nauki 2024, referat wygłoszony

16. Drzeżdżon Joanna, Dai Shengyu, Fan Huijun, Sikorski Artur, Baluk Mateusz Adam, Ranskiy Anatoliy, Jacewicz Dagmara:Innowacyjny, monokrystaliczny związek koordynacyjny oksowanadu(IV) stosowany jako prekatalizator w procesie polimeyzacji olefin oraz sorbent CO2, 2024, XI Konferencja Naukowa "Innowacje w praktyce" 2024, referat wygłoszony

17. Khadem Seyed Soroush Mousavi, Kroczewska Malwina, Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana, Łuczak Justyna:Photocatalytic conversion of CO2 into valuable products by porphyrin based metal-organic frameworks, 2024, 17th International Seminar on Inclusion Compounds and Porous Materials 2024, referat wygłoszony

18. Pobłocki Kacper, Białek Marzena, Jarzembska Katarzyna N., Kamiński Radosław, Baluk Mateusz Adam, Rybiński Przemysław, Drzeżdżon Joanna, Gawdzik Barbara, Pawlak Marta, Jacewicz Dagmara:Właściwości katalityczne nowych klatek molibdenowych(VI) i zastosowanie w syntezie materiałów polimerowych, 2024, XX Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu Chemii, Biologii i Farmacji" 2024, referat wygłoszony

19. Baluk Mateusz Adam:Materials of the future based on MOFs – photocatalysts for generating hydrogen and purifying water, 2024, Natural Science Baltic Conference 2024, poster

20. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Mazierski Paweł, Kroczewska Malwina, Nikiforow Kostiantyn, Pawlyta Mirosława, Dołżonek Joanna, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:New MOF-based composites for photocatalysis,

2024, 17th International Seminar on Inclusion Compounds and Porous Materials 2024, poster

21. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna, Matus Krzysztof, Nikiforow Kostiantyn, Zaleska-Medynska Adriana:Szybka i łagodna metoda syntezy oktaedrycznych NH2-MIL-125 (Ti), 2024, VI Konferencja Naukowa Chemia-Biznes-Środowisko 2024, poster

22. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Mazierski Paweł, Kroczewska Malwina, Nikiforow Kostiantyn, Mikołajczyk Alicja, Dołżonek Joanna, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:The future of MOF-based composites: from CO2 reduction to photodegradation of pollutants, 2024, 28th IUPAC Symposium on Photochemistry 2024, poster

23. Khadem Seyed Soroush Mousavi, Kroczewska Malwina, Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana, Łuczak Justyna:Photocatalytic conversion of CO2 into valuable products by porphyrin based metal-organic frameworks, 2024, IV Kongres Młodej Nauki 2024, poster

24. Pobłocki Kacper, Białek Marzena, Jarzembska Katarzyna N., Baluk Mateusz Adam, Kamiński Radosław, Drzeżdżon Joanna, Jacewicz Dagmara:A new generation of polymeric CO2 sorption materials synthesized using an acetylacetonate oxovanadium(IV) coordination compound as precatalyst, 2024, 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2024, poster

25. Baluk Mateusz Adam:Metalizowane szkielety metalo-organiczne do fotokonwersji CO2, 2023, III Kongres Młodej Nauki 2023, referat wygłoszony

26. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Jutrzenka Trzebiatowska Patrycja, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:MOF-74: uniwersalny klucz do eko-innowacji, 2023, V Konferencja Naukowa Chemia-Biznes-Środowisko 2023, referat wygłoszony

27. Khadem Seyed Soroush Mousavi, Kroczewska Malwina, Baluk Mateusz Adam, Zdybel Szymon, Pieczyńska Aleksandra, Mazierski Paweł, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:Comparative study of copper-based MOFs for CO2 sorption, 2023, International Conference on Functional Nanomaterials and Nanodevices 2023, referat wygłoszony

28. Baluk Mateusz Adam, Makowski Damian, Zaleska-Medynska Adriana:Coloured MOFs-TiO2 composites for photodegradation of pollutants, 2023, Baltic Chemistry Conference 2023, poster

29. Baluk Mateusz Adam, Pieczyńska Aleksandra, Mazierski Paweł, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna, Dołżonek Joanna, Zaleska-Medynska Adriana:Effect of copper and silver modification of MOF on the photoreduction of CO2, 2023, 6th EuChemS Inorganic Chemistry Conference 2023, poster

30. Baluk Mateusz Adam, Makowski Damian, Zaleska-Medynska Adriana:Innowacyjne powierzchnie samoczyszczące z wykorzystaniem MOFs jako barwnych pigmentów, 2023, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTChemikon 2023, poster

31. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Pieczyńska Aleksandra, Nikiforow Kostiantyn, Trykowski Grzegorz, Klimczuk Tomasz, Zaleska-Medynska Adriana:Wysokoaktywne struktury TiO2-MOF w reakcji fotogenerowania wodoru i fotodegradacji zanieczyszczeń, 2023, V Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2023, poster

32. Donat Jakub, Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam:Właściwości cząstek ZnO otrzymywanymi metodami zielonej chemii, 2023, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTChemikon 2023, poster

33. Łada Daria, Pobłocki Kacper, Laszuk Patrycja, Baluk Mateusz Adam:Nanocząstki złota jako potencjalne inhibitory wzrostu roślin, 2023, III Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa "Bliżej Chemii" 2023, poster

34. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Pieczyńska Aleksandra, Klimczuk Tomasz, Trykowski Grzegorz, Zaleska-Medynska Adriana:Fotoaktywne heterokompozyty TiO2/M utworzone z metaloorganicznych szkieletów, 2022, II Kongres Młodej Nauki 2022, referat wygłoszony

35. Baluk Mateusz Adam:Wysokoaktywne materiały wykorzystywane w procesach fotokatalitycznych i ich zastosowanie w ochronie środowiska, 2022, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Wyzwania Ochrony Środowiska 2021, referat wygłoszony

36. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam, Adamska Elżbieta:Synteza cząstek ZnO z wykorzystaniem metod zielonej chemii, 2022, IV Konferencja Naukowa "Chemia - Biznes - Środowisko" 2022, referat wygłoszony

37. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Pieczyńska Aleksandra, Klimczuk Tomasz, Trykowski Grzegorz, Zaleska-Medynska Adriana:"Erytrocytowe" heterokompozyty o wysokiej aktywności fotokatalityczej, 2022, IV Konferencja Naukowa "Chemia - Biznes - Środowisko" 2022, poster

38. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna:Effect of metallization and amino acid ionic liquids on the photoconversion efficiency of carbon dioxide by NH2-MIL-125(Ti), 2022, NanoTech Poland 2022, poster

39. Baluk Mateusz Adam:Heterostructures of MOFs and TiO2 - like erythrocytes for hydrogen photogeneration and photodegradation of pollutants, 2022, Science and Education for Sustainable Development 2022, poster

40. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Pieczyńska Aleksandra, Nikiforow Kostia, Trykowski Grzegorz, Klimczuk Tomasz, Zaleska-Medynska Adriana:Heterostructures of MOFs and TiO2-like erythrocytes for hydrogen photogeneration and photodegradation of pollutants, 2022, 5th International Conference "Environmental Engineering and Design" 2022, poster

41. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna:New materials based on metallized MOFs fot photocatalysis, 2022, 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 2022, poster

42. Baluk Mateusz Adam, Makowski Damian, Zaleska-Medynska Adriana:Nowy typ powierzchni samoczyszczących opartych na metalo-organicznych szkieletach, 2022, XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie 2022, poster

43. Baluk Mateusz Adam, Makowski Damian, Adamska Elżbieta:Synteza i charakterystyka tlenku cynku otrzymanego metodami zielonej chemii, 2022, XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie 2022, poster

44. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Właściwości fotokatalityczne nanorurek TiO2 z osadzonymi metalo-organicznymi szkieletami, 2022, Zjazd Zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2022, poster

45. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Wpływ MOFs na bazie kwasu 2-aminotereftalowego na właściwości nanorurek ditlenku tytanu, 2022, II Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa "Bliżej Chemii" 2022, poster

46. Cavdar Onur, Baluk Mateusz Adam, Malankowska Anna, Żak Andrzej, Lisowski Wojciech, Klimczuk Tomasz, Zaleska-Medynska Adriana:Photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture over BiOCl@ZnIn2S4 composite with ultra-low in-situ Pt loading, 2022, NanoTech Poland 2022, poster

47. Cavdar Onur, Baluk Mateusz Adam, Malankowska Anna, Żak Andrzej, Lisowski Wojciech, Klimczuk Tomasz, Zaleska-Medynska Adriana:Photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture over ZnIn2S4 obtained on Bi-based semiconductor as a template, 2022, 25th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion & 26th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil 2022, poster

48. Czechowicz Michał, Baluk Mateusz Adam:Nanocząstki metaliczne otrzymywane metodami „zielonej chemii”, 2022, Zjazd Zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2022, poster

49. Jutrzenka Trzebiatowska Patrycja, Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana, Gazda Maria:Potential use of MOFs as catalysts for glycolysis of poly(terephthalate ethylene), 2022, 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds 2022, poster

50. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam, Bajorowicz Beata:Synthesis and characterization of composites consisted of G-C3N4 and NTU-9 metal-organic frameworks, 2022, 5th International Conference "Environmental Engineering and Design" 2022, poster

51. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Szkielety metaloorganiczne w powierzchniach samoczyszczących, 2022, II Kongres Młodej Nauki 2022, poster

52. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam, Adamska Elżbieta:Zinc oxide nanoparticles synthesis using green chemistry methods, 2022, XIII International Conference "Horizons of Science" 2022, poster

53. Mykowska Emilia, Baluk Mateusz Adam, Makowski Damian, Manikowska Agnieszka, Rulka Oliwia, Adamska Elżbieta, Laszuk Patrycja:Powierzchnie samoczyszczące o właściwościach fotokatalitycznych do degradacji barwników tekstylnych – projekt NKCh klimatyczni, 2022, Zjazd Zimowy Sekcji Młodych Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2022, poster

54. Zdybel Szymon, Mazierski Paweł, Baluk Mateusz Adam, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:Iron-based metal-organic framework: Synthesis, structure and possible use in carbon dioxide photoconversion, 2022, NanoTech Poland 2022, poster

55. Zdybel Szymon, Mazierski Paweł, Baluk Mateusz Adam, Kroczewska Malwina, Łuczak Justyna, Zaleska-Medynska Adriana:Żelazowe szkielety metaloorganiczne: synteza, właściwości oraz potencjalne wykorzystanie w procesach fotokonwersji CO2, 2022, IV Konferencja Naukowa "Chemia - Biznes - Środowisko" 2022, poster

56. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Analiza wybranych właściwości fizykochemicznych oraz morfologii makro-i nanocząstek TiO2 otrzymanych z wykorzystaniem białek jako matrycy, 2021, II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2021, poster

57. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Kompozyty ditlenku tytanu z MOFs oraz metalami szlachetnymi do wydajnej fotokonwersji dwutlenku węgla, 2021, XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie 2021, poster

58. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Metody pre- i post-syntetycznej funkcjonalizacji MOFs do zwiększenia właściwości sorpcyjnych i katalitycznych, 2021, XVII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2021, poster

59. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Post-syntetyczne metody funkcjonalizacji szkieletów metaloorganicznych, 2021, e-Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2021, poster

60. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Selektywna modyfikacja MOFs do wydajnej sorpcji i fotokonwersji CO2, 2021, XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie 2021, poster

61. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Trójskładnikowe komponenty złożone z TiO2, NH2-MIL-125 (Ti) oraz metali szlachetnych do wydajnego fotogenerowania wodoru, 2021, XVIII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2021, poster

62. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Wpływ NH2-UiO-66 (Zr) osadzonych na powierzchni TiO2 NTs na właściwości fotodegradujące zanieczyszczenia, 2021, III Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2021, poster

63. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Wpływ stężenia 2,5-dihydroksytereftalowego kwasu i soli magnezu na morfologię oraz właściwości MOF-74 (Mg), 2021, VI Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska 2021, poster

64. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Wpływ warunków syntezy na morfologię i właściwości Ti-MOF, 2021, Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa "Bliżej Chemii" 2021, poster

65. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Wysokoaktywne kompozyty hydrolizy MIL-125-NH2 (Ti) modyfikowane złotem do fotokonwersji CO2, 2021, III Konferencja Naukowa "Chemia - Biznes - Środowisko" 2021, poster

66. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam, Manikowska Agnieszka, Mykowska Emilia, Rulka Oliwia, Adamska Elżbieta:Synteza Powierzchni Samoczyszczących - Projekt NKCh Klimatyczni, 2021, III Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2021, poster

67. Manikowska Agnieszka, Baluk Mateusz Adam, Makowski Damian, Mykowska Emilia, Rulka Oliwia, Adamska Elżbieta, Laszuk Patrycja:Fotokatalityczne właściwości TIO2 – projekt NKCh UG: klimatyczni, 2021, XVIII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2021, poster

68. Baluk Mateusz Adam:Metalorganic frameworks as organic and inorganic relationships, 2020, I Ogólnopolska Konferencja Online Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Dzieli nas odległość, ale łączy pasja do nauki” 2020, poster

69. Baluk Mateusz Adam:Photocatalytic properties of self-cleaning coatings, 2020, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2020, poster

70. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Kozak Magdalena, Żebrowska Joanna, Zaleska-Medynska Adriana:Właściwości nanorurek wykonanych metodą utlenienia anodowego stopów TiAgCu oraz TiAgPt, 2020, II Konferencja Naukowa Studentów "Młodzi Zdolni" 2020, poster

71. Baluk Mateusz Adam:Wpływ warunków syntezy na morfologię otrzymywanych NH2-MIL-125, 2020, XVI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2020, poster

72. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam:Charakterystyka wybranych maszyn molekularnych, 2020, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2020, poster

73. Makowski Damian, Baluk Mateusz Adam:Mechanizm "czyszczenia" w powierzchniach samoczyszczących, 2020, II Konferencja Naukowa Studentów "Młodzi Zdolni" 2020, poster

74. Rulka Oliwia, Baluk Mateusz Adam:Zastosowanie powierzchni samoczyszczących w ochronie środowiska, 2020, XVI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2020, poster

75. Baluk Mateusz Adam:Powierzchnie samoczyszczące, 2019, XV Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2019, referat wygłoszony

76. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Lisowski Wojciech, Trykowski Grzegorz, Klimczuk Tomasz, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Synteza uporządkowanych powierzchni nanorurek Ta2O5 dekorowanymi kropkami kwantowymi Bi2S3, 2019, LI Ogólnopolska Szkoła Chemii "Władcy Chemii" 2019, referat wygłoszony

77. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Klimczuk Tomasz, Lisowski Wojciech, Trykowski Grzegorz, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Właściwości fotokatalityczne nanorurek tlenku tantalu (V), 2019, V Konferencja Osiągnięcia Studenckich Kół Naukowych Uczelni Technicznych 2019, referat wygłoszony

78. Baluk Mateusz Adam:Zastosowania fotokatalizy - fotodegradacja zanieczyszczeń, fotorozkład wody oraz fotokonwersja CO2, 2019, II Konferencja Naukowa "Chemia - Biznes - Środowisko" 2019, poster

79. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Wpływ modyfikacji powierzchni na właściwości fotokatalityczne nanorurek tlenku tantalu(V), 2018, XIII Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2018, referat wygłoszony

80. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Fotokatalityczne właściwości Ta2O5@Bi2S3 NTS, 2018, XLIX Ogólnopolska Szkoła Chemii "Chemia w dolinie Warty" 2018, poster

81. Baluk Mateusz Adam, Czaja Anna Maria:Neuroglobina - rozwiązanie na zatrucie czadem, 2018, Protein Formulation and Characterization & Characterization of Molecular Structure of Synthetic and Natural Polymers by Separation Techniques with Advanced Detectors : seminars 2018, poster

82. Baluk Mateusz Adam, Czaja Anna Maria:Post-styropianowe filtry wody, 2018, XLVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii "Pod strzechą chemii" 2018, poster

83. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Synteza Ta2O5 NTs i ich zastosowanie w fotodegradacji, 2018, I Konferencja Naukowa "Chemia - Biznes - Środowisko" 2018, poster

84. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Synthesis of Ta2O5 nanotubes for photocatalytic application, 2018, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference 2018, poster

85. Baluk Mateusz Adam:Zastosowanie dwukierunkowych faz lipidowych jako potencjalnych transporterów leków, 2018, II Konferencja Doktorantów Pomorza "BioMed Session" 2018, poster

86. Baluk Mateusz Adam, Klimkowski Kamil:Zastosowanie neuroglobiny jako potencjalnego leku na zatrucie tlenkiem węgla(II), 2018, XXI Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2018, poster

87. Kobylański Marek, Juchno Zuzanna, Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Deposition of gold nanoparticles on titanium nanopits, 2018, VII Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców "Człowiek, Nauka, Środowisko" 2018, poster

88. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Synteza, właściwości i zastosowanie nanorurek tlenku tantalu (V), 2017, XI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2017, referat wygłoszony

89. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Kobylański Marek, Zaleska-Medynska Adriana:Właściwości i zastosowanie nanorurek Ta2O5 w degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej, 2017, X Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne 2017, referat wygłoszony

90. Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Kobylański Marek:Optymalizacja syntezy nanorurek Ta2O5 do fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej, 2017, VI Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców "Człowiek, Nauka, Środowisko" 2017, poster

91. Baluk Mateusz Adam, Zaleska-Medynska Adriana:Zastosowanie nanorurek węglowych w medycynie, 2017, VI Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców "Człowiek, Nauka, Środowisko" 2017, poster

92. Baluk Mateusz Adam, Kobylański Marek:Zastosowanie nanorurek wodorowanego TiO2 do degradacji zanieczyszczeń w fazie wodnej, 2017, XXXIV Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2017, poster

93. Kobylański Marek, Baluk Mateusz Adam, Mazierski Paweł, Zaleska-Medynska Adriana:Modified Ta2O5 nanotubes for photocatalytic application, 2017, 1st Pan American Congress of Nanotechnology "Fundamentals and Applications to Shape the Future" 2017, poster

VII.8. Działalność popularyzacyjna i pozanaukowa

1. Działalność organizacyjna

1.1. Funkcje uczelniane i w samorządach naukowych

- Członek Rady Doktorantów UG (2021-2026)
- Wiceprzewodniczący Rady Doktorantów Uniwersytetu Gdańskiego (2023–2026);
- Sekretarz Rady Doktorantów Uniwersytetu Gdańskiego (2021–2023);

- Członek Rady Doktorantów Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych (2021-2024)
- Przewodniczący Rady Doktorantów Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UG (2021–2024, dwie kadencje);
- Członek Senackiej Komisji ds. Kształcenia UG, Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne UG, Rady Wydziału Chemii UG; Rady Szkoły Doktorskiej NSiP UG oraz Komisji Budżetowej RD UG;
- Członek Rady Samorządu Studentów Wydział Chemii UG (2015-2020)
- Przewodniczący Rady Samorządu Studentów Wydziału Chemii UG (2 kadencje, 2019–2020).

1.2. Organizacja konferencji i wydarzeń naukowych

- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne (26.-27.09.2020)*
- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne (20.-21.03.2021)*
- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *IV Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne (23.-24.04.2022)*
- Wiceprzewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *III Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne (18.-19.09.2021)*
- Wiceprzewodniczący Komitetu Organizacyjnego (Kierownik działań organizacyjnych): *V Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne (25-26.03.2023)*
- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *Baltic Chemistry Conference* (27.-28.05.2023)
- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *Natural Science Baltic Conference 2024 (20.-21.04.2024)*
- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *Natural Science Baltic Conference 2025 (10.-11.05.2025)*

- Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: *Natural Science Baltic Conference 2026 (27-28.06.2026)*
- Członek Komitetu Organizacyjnego *TEDxUniversityofGdansk*,
- Członek Komitetu Organizacyjnego *Kongres Młodej Nauki edycje II (07-10.07.2022)*
- Członek Komitetu Organizacyjnego Kongres Młodej Nauki edycja III (06-08.07.2023)
- Członek Komitetu Organizacyjnego Kongres Młodej Nauki edycja IV (11-14.07.2024)
- Członek Komitetu Organizacyjnego Kongres Młodej Nauki edycja V (17-19.07.2025)
- Członek Komitetu Organizacyjnego *III Konferencja Chemia–Biznes–Środowisko (ChemBiŚ) (26.-27.06.2021)*
- Członek Komitetu Organizacyjnego *Multidisciplinary International Conference on Science 2022 (MICOS 2022), (02-03.04.2022)*

2. Aktywność w organizacjach i stowarzyszeniach naukowych

- Prezes Bałtyckiego Stowarzyszenia Chemików (2018–2023);
- Wieloletni członek Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu Gdańskiego (2015–obecnie);
- Członek Zespołu ds. Popularyzacji Nauki przy Krajowej Reprezentacji Doktorantów (2023-obecnie) – na podstawie Uchwały Nr 19/2023 z dnia 03.04.2023 KRD i późniejszych
- Członek Stowarzyszenia Iskry Nauki (2024-obecnie)
- Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2024-obecnie) – na podstawie decyzji Prezydium ZG PTChem z dnia 14.02.2024 r.

3. Działalność redakcyjna i ekspercka

- redaktor naukowy specjalnego wydania czasopisma *Progress. Journal of Young Researchers* (Tom 12, 2023);
- redaktor czasopisma P*rogress. Journal of Young Researchers, ISSN 2543-8638 (od 2025 – obecnie)*

- recenzent w czasopismach wydawnictwa z listy JCR Elsevier (61), ACS (4), Springer (7), Willey (1).

4. Działalność popularyzacyjna

4.1. Popularyzacja nauki i komunikacja społeczna

- Wystąpienia w ogólnopolskich konkursach popularyzatorskich:
- Laureat I stopnia w konkursie „Popularyzacja nie boli" (2020) – kategoria *Doktorancki Eksperymentator roku*;
- Laureat III stopnia w konkursie „Popularyzacja nie boli" (2020) – kategoria *Najlepszy projekt popularyzatorski (rola uczestnika)*
- Laureat III stopnia w konkursie „Popularyzacja nie boli 2.0" (2024) – kategoria *Najlepszy projekt popularyzatorski* (rola mentora);

4.2. Działania edukacyjne i dydaktyczne

- Prowadzenie zajęć laboratoryjnych dla studentów kierunków *Biznes chemiczny* i *Ochrona środowiska* (m.in. *Technologia chemiczna*, *Procesy jednostkowe w inżynierii środowiska*, *Energooszczędne procesy technologiczne*);
- Prowadzenie warsztatów dla młodzieży i studentów w ramach *Nocy Naukowców* (na Uczelni i poza Uczelnią) oraz *Dni Otwartych Wydziału Chemii*; *Miasteczko Zdrowia w Płocku* i wiele innych wydarzeniach.
- Mentor w projektach studenckich i doktoranckich w obszarze zielonej chemii i materiałów funkcjonalnych.
- Specjalista w warsztatach „Mobilne laboratoria przyszłości"
- Współautor poradnika dla nauczycieli na temat OZE
- Współautor gry popularyzacyjnej „Asy Nauki 2.0"
- Mentor w projektach uczniowskich

9. ZAŁĄCZNIKI ARTYKUŁÓW A1-A4

9.1. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A1) z materiałami uzupełniającymi

Catalysis Science & Technology

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

Check for updates

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2023, 13, 5033

MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation†

Mateusz A. Baluk, *[a] Paweł Mazierski, [a] Aleksandra Pieczyńska, [a] Kostiantyn Nikiforow, [b] Grzegorz Trykowski, [c] Tomasz Klimczuk [d] and Adriana Zaleska-Medynska *[a]

Received 17th April 2023,
Accepted 24th July 2023

DOI: 10.1039/d3cy00531c

rsc.li/catalysis

Various metal–organic framework (MOF)/TiO_2 heterostructures can be obtained by the partial hydrolysis or calcination of Ti-based MOFs. By adjusting the hydrolysis and calcination steps of NH_2-MIL-125 (Ti), a novel photoactive material composed of a MOF (NH_2-MIL-125 (Ti)) and TiO_2, with a unique "erythrocyte" shape, was developed. Furthermore, modification of the composition prepared by the partial hydrolysis of NH_2-MIL-125 (Ti) (h-MOF) using Au, Ag, Pt, or Pd metal nanoparticles resulted in a significant increase in the efficiency of hydrogen photogeneration. Higher photocatalytic properties are associated with the excitation of MOFs and TiO_2, electron transfer, and electron accumulation on nanoparticles. Using the optimal h-MOF/Au photocatalyst, 117 μmol g^{-1} h^{-1} of hydrogen was produced. On the other hand, composites (ch-MOFs) obtained by calcination of h-MOFs after modification with Au showed high efficiency in the photodegradation of phenol under the threshold of visible radiation (over 42 μmol dm^{-3} h^{-1}). These properties are related to the generation of electrons by Au nanoparticles because of the corresponding localized surface plasmon resonance. This results in the formation of reactive oxygen species (hydroxyl and superoxide radicals) that decompose organic pollutants. Overall, the obtained materials have high porosity and photocatalytic stability, which are important for photocatalytic processes.

1. Introduction

Continuous economic development can improve quality of life; nonetheless, this also poses risks to the environment. Environmental pollution is caused by an increase in consumption and a lack of awareness regarding the impact of our behavior on the environment.[1] One major challenge surrounding environmental pollution is the crisis caused by pollutant emission into the environment, which affects natural ecosystems and human health. Another significant risk is the fossil fuel crisis, which negatively affects the environment and has political constraints. An alternative to fossil fuels is the use of hydrogen as a fuel; however, current methods of hydrogen production predominantly use fossil fuels, thereby emitting pollutants and greenhouse gases.[2–5]

Photocatalysis is a potential method that can be used for the production of hydrogen from water. This process involves the use of a photocatalyst and an appropriate radiation source to excite it. The photocatalyst absorbs electromagnetic radiation, creating electron–hole pairs that participate in photocatalytic reactions. Hydrogen generation can occur if the conduction band (CB) of the photocatalyst is more negative than the potential for reducing water to hydrogen. Common photocatalysts include semiconductor materials such as TiO_2, ZnO, and WO_3; nonetheless, these possess limitations such as a high recombination frequency of electron–hole pairs, small specific surface area, poor charge transfer, and lack of excitation in visible (vis) light.[6] To overcome these disadvantages, several approaches, such as modification with noble metals or the production of nanocomposites with other photocatalysts, have been developed.[7,8]

Recently, there has been a significant increase in interest surrounding photocatalysts based on metal–organic frameworks (MOFs). Specifically, MOFs are materials consisting of metallic centers and organic linkers; they are characterized by high physicochemical stability, highly developed specific surface areas, and large pore sizes. MOFs also possess the

[a] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland. E-mail: mateusz.baluk@phdstud.ug.edu.pl, adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl
[b] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland
[c] Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Torun 87-100, Poland
[d] Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: https://doi.org/10.1039/d3cy00531c

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

ability to modify their properties when corresponding synthesis conditions are adjusted. The properties of MOFs can also be changed by surface functionalization or ligand exchange.[8,9] One MOF that can be used in photocatalysis is NH_2-MIL-125 (Ti). This MOF consists of units defined by the formula $Ti_8O_8(OH)_4$–$(O_2CC_6H_5$–CO_2–$NH_2)_6$, with Ti^{4+} as the metallic center and a 2-aminoterephthalic anion as the linker.[10] This MOF is characterized by an energy band gap of approximately 2.7 eV; the most occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital are at 2.02 and −0.72 eV, respectively.[11] The unique properties of NH_2-MIL-125 (Ti) allow it to be used as a humidity detector,[12,13] in selective photooxidation reactions,[14,15] in the photodecomposition of water[16,17] and in the photoconversion of CO_2 to useful fuels.[18] Moreover, using such materials to modify conventional semiconductors can increase the corresponding photocatalytic activity *via* various MOF-related functions, including i) increasing the active surface area, ii) generating charges due to excitation, and iii) using MOFs (*e.g.*, Ti, Zr, Co, Cu, and Zn) as vis-activated photocatalysts or cocatalysts.[19]

NH_2-MIL-125 (Ti) composites with semiconductors such as TiO_2, graphitic carbon nitride, graphene oxide, have been studied, alongside other MOFs, for various photocatalytic reactions.[20–26] Yoon *et al.* demonstrated an improved efficiency of the photoelectrochemical water-splitting reaction using a MOF with TiO_2 nanotubes.[26] Composite NH_2-MIL-125 (Ti) and TiO_2 have also demonstrated a higher photocatalytic degradation efficiency for formaldehyde than a single MOF or TiO_2.[20] A study by Ikreedeegh *et al.* NH_2-MIL-125 (Ti) was used to create composites with graphitic carbon nitride and graphene oxide; this resultant composite increased photocatalytic activity. Both composites were used in the photoreduction reaction of CO_2 into CO (383 μmol g^{-1} for 4 h) or CH_4 (13.8 μmol g^{-1} for 4 h).[21] A similar composite of NH_2-MIL-125 (Ti) and g-C_3N_4 was applied to the photodegradation of diclofenac, with capacity for the complete degradation of pollution within 2 h in an aqueous environment.[22] NH_2-MIL-125 (Ti) has also been successfully used to create composites with carbon nanoparticles to increase the photodegradation of rhodamine B in aqueous media, resulting in complete degradation within 220 min.[23] NH_2-MIL-125 (Ti) composites have also been produced with other MOFs, such as ZIF-67, which have determined that the application of this composite increases selective photoreduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol (almost 100% efficiency in 60 min).[24] Hou *et al.* created a composite of NH_2-MIL 125 (Ti) with ZIF-8, which was successfully used to increase the selective separation of CO_2 from nitrogen.[25] However, there is still a lack of research regarding the photocatalytic properties of multicomponent composites based on NH_2-MIL-125 (Ti). Additionally, there is a lack of established conditions for the synthesis of MOFs and the corresponding methods to modify them to achieve high photocatalytic efficiency (in photoreduction and photooxidation reactions). Stability and durability studies of MOFs are needed to assess the potential practical application of these materials in photocatalysis.

In this study, two types of composites were developed: (i) hydrolyzed MOFs (h-MOFs) constituted of NH_2-MIL-125 (Ti) with TiO_2 formed by the hydrolysis of MOFs, followed by decoration with noble metal nanoparticle (Au, Ag, Pd, Pt), and (ii) calcined hydrolyzed MOFs (ch-MOFs) composed of porous TiO_2 (anatase) formed by the calcination of h-MOFs with or without noble metal nanoparticles (Au, Ag, Pd, Pt). The prepared materials were analyzed to obtain their optical properties using diffusion reflectance spectra (DRS) and photoluminescence (PL); morphology using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM); surface properties using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area; and composition using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The new composite was characterized by its biconcave circular shape, similar to that of erythrocytes. The hydrolysis of the MOFs was controlled using tannic acid as a protective agent. For the first time, a hybrid material, h-MOF with erythrocytic morphology, was obtained; additionally, this material showed high hydrogen generation efficiency. Furthermore, the composite ch-MOF created after calcination of h-MOF exhibited a high efficiency in the photodegradation of impurities in the aqueous phase. The materials were modified with noble metal nanoparticles, which improved the photocatalytic activity under ultraviolet-visible (UV-vis) radiation. The type and amount of metal added and the effect of the electrolyte on hydrogen photogeneration were optimized. In addition, a study was carried out on the basis of which a mechanism for hydrogen photogeneration and photodegradation of phenol in the liquid phase was proposed.

2. Experimental details

2.1. Materials

N,*N*-Dimethylformamide (DMF), 99.8% ethanol, and silver chloride were purchased from POCh (Poland); methanol was purchased from STANLAB (Poland). 2-Aminoterephthalic acid, tannic acid, titanium(IV) isopropoxide, palladium(II) chloride (5% solution in 10% HCl), gold(III) chloride trihydrate, and potassium hexachloroplatinate(IV) were purchased from Merck (Germany); triethanolamine (TEOA) was purchased from Chempur (Poland).

2.2. Preparation of NH_2-MIL-125 (Ti)

Pristine NH_2-MIL-125 (Ti) MOFs were obtained using a modified protocol described by Hu *et al.*[27] 2-Aminoterephthalic acid (560 mg) was dissolved in *N*,*N*-DMF (50 mL) and methanol (5 mL) and mixed using a magnetic stirrer for 30 min at room temperature. Next, 0.6 mL titanium isopropoxide was added and incubated for 15 min in an ultrasonic bath. The prepared mixture was transferred into a 100 mL Teflon-lined stainless-steel autoclave. The reaction was performed at 150 °C for 24 h and then allowed to cool. The MOFs were washed 3 times

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

with DMF and 3 times with methanol. For the activation of MOFs, the sample was placed in methanol, stirred for 3 days, and then dried in a vacuum at 50 °C for 24 h; the final product was a yellow powder.

2.3. Preparation of hydrolyzed and calcined-hydrolyzed NH_2-MIL-125 (Ti)

A modified protocol described by Sun *et al.* was used for the synthesis of hydrolyzed NH_2-MIL-125 (Ti) (h-MOFs).[11] Tannic acid (200 mg) and MOFs (100 mg) were added to 90 mL of deionized water and incubated for 10 min in an ultrasonic bath. Next, the mixture was transferred into a 100 mL Teflon-lined stainless-steel autoclave. Hydrothermal hydrolysis was performed at 150 °C for 3 h, and the reaction mixtures were allowed to cool. The product was isolated from the solution, purified thrice with methanol, and dried under vacuum at 50 °C for 24 h; the h-MOF produced was a red powder. Overall, completely hydrolyzed MOFs (h-MOFs (total)) (without a protective agent) were obtained. Preparation of calcined-hydrolyzed MOFs (ch-MOFs) was conducted by heating h-MOFs in air at 450 °C for 2 h (temperature rise 2 °C min^{-1}). The product obtained after calcination was a white powder. Photographs of the powders are presented in Fig. S1.†

2.4. Modification of h-MOFs and ch-MOFs with noble metals

The h-MOFs and ch-MOFs were modified with noble metals Au, Ag, Pd, and Pt in the proportions shown in Table 1. Noble-metal modifications were performed using the photodeposition method. The h-MOFs or ch-MOFs (60 mg) were added to 20 mL of ethanol and incubated for 10 min in an ultrasonic bath. The solution was then placed in a reactor with a quartz window, and an aqueous metal precursor solution was added. As a precursor of Au, Ag, Pt, and Pd, the $AuCl_3$, AgCl, and K_2PtCl_6 solutions (15 g L^{-1}) and a 5% solution of $PdCl_2$ in 10% HCl were used, respectively. The amount of solution added was dependent on obtaining a suitable sample with the weight of the noble metal representing 0.5–2.0% by weight of the photocatalyst. Next, the reactor was closed and purged with nitrogen for 30 min to remove oxygen. Photodeposition was performed using a 1000 W xenon lamp (UV-vis light source) for 30 min. The sample was isolated, purified 3 times with methanol, and dried under vacuum at 60 °C for 24 h. The ch-MOF samples that primarily contained TiO_2 were modified with 0.5% of Au, Ag, Pt, or Pd; the amount of noble metals added was selected according to Grabowska *et al.*[28] The production scheme and a list of the as-prepared samples are shown in Fig. 1 and Table 1, respectively.

2.5. Characterization of composites

DRS were obtained using a UV-vis spectrophotometer (SHIMADZU UV-2600, Japan) in the wavelength range of 250–600 nm.

The PL was registered with an LS-50B luminescence spectrometer with a xenon discharge lamp in the wavelength range from 300 to 700 nm at an excitation wavelength of 330 nm.

The infrared spectra were collected using an FTIR spectrometer Nicolet iS5 (Thermo Scientific) across a range of 400–4000 cm^{-1} with KBr as a blank and as a matrix for sample (10% wt sample in KBr).

Raman spectra were recorded with a DXR2 SmartRaman spectrometer with a laser DXR 532 nm (Thermo Scientific). Morphological analyses were performed using SEM with JEOL JSM-7610F and TEM with TECNAI F20 X-TWIN with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

The BET surface area was determined using sorption analyzer 3P Instrument Micro 200 in data collecting of BET surface area, isotherm, pore size and volume.

A PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI Inc., Japan) spectrometer was used to conduct XPS measurements under the following conditions: monochromatic Al Kα radiation ($h\nu$ = 1486.6 eV); a scanning X-ray source was operated at 25 W, 15 kV, 100 μm spot size, with a pass energy of 23.5 eV, and

Table 1 List of as-prepared samples and unit processes applied during their synthesis

Sample label	Hydrolysis[a]	Calcination[a]	Photodeposition[a]	Main chemical composition (without noble metal)
MOFs	—	—	—	NH_2-MIL-125 (Ti)
MOFs/Au	—	—	✓(Au 1.0% wt)	
h-MOFs	✓	—	—	NH_2-MIL-125 (Ti) and TiO_2 (amorphous, anatase)
h-MOFs/Au	✓	—	✓(Au 1.0% wt)	
h-MOFs/Au0.5%	✓	—	✓(Au 0.5% wt)	
h-MOFs/Au2.0%	✓	—	✓(Au 2.0% wt)	
h-MOFs/Ag	✓	—	✓(Ag 1.0% wt)	
h-MOFs/Pt	✓	—	✓(Pt 1.0% wt)	
h-MOFs/Pd	✓	—	✓(Pd 1.0% wt)	
h-MOFs (total)	✓	—	—	TiO_2 (low crystal, anatase)
ch-MOFs	✓	✓	—	TiO_2 (crystal, anatase)
ch-MOFs/Au	✓	✓	✓(Au 0.5% wt)	
ch-MOFs/Ag	✓	✓	✓(Ag 0.5% wt)	
ch-MOFs/Pt	✓	✓	✓(Pt 0.5% wt)	
ch-MOFs/Pd	✓	✓	✓(Pd 0.5% wt)	

[a] A '✓' symbol indicates that a step was performed and a '—' symbol indicates that a step was not performed.

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

Fig. 1 Scheme for the preparation of MOFs, h-MOFs, ch-MOFs, and their composites with noble metal nanoparticles.

an energy step of 0.1 eV. The obtained XPS spectra were analyzed using the CasaXPS software (v.2.3.19, Casa Software Ltd, Wilmslow, United Kingdom) using a set of sensitivity factors native to the hardware. The Shirley background and Gaussian–Lorentzian peak shapes were used for the deconvolution of all spectra. The binding energy scale was in reference to the C1s peak with a value of 284.8 eV.

For selected samples (h-MOFs/Au, h-MOFs/Ag, h-MOFs/Pd, and h-MOFs/Pt), inductively coupled plasma (ICP) analysis was performed according to the procedure of PN-EN ISO 11885:2009 to determine the amount of noble metals present in the samples.

2.6. Photocatalytic activity

The photocatalytic properties of the obtained samples were investigated in two model reactions: (i) hydrogen photogeneration, and (ii) phenol photodegradation in the aqueous phase under UV-vis and vis irradiation. A xenon lamp (1000 W) (ORIEL Instruments, USA) was used as a source of electromagnetic radiation because the vis ($\lambda > 420$ nm) radiation spectrum was obtained using a GG420 cut-off optical filter.

Hydrogen photogeneration was performed in a reactor with a 100 mL quartz window volume. Reactions were conducted using 15 mg of photocatalyst suspended in 80 mL of 10% TEOA aqueous solution. First, the sample was incubated in the dark with continuous stirring for 30 min to establish the adsorption–desorption equilibrium of the reactants. Next, the photocatalytic reaction was conducted under UV-vis and vis ($\lambda > 420$ nm) irradiation. Additionally, to exclude the effect of hydrogen generation through sacrificial agent photolysis, the process was also performed under UV-vis without a photocatalyst. The stability of composites (h-MOFs/Au) in hydrogen generation was assessed in three successive cycles. In these tests, the photocatalysts were separated from the solution, purified with methanol, dried, and used in subsequent cycles. Possible loss of photocatalyst mass was considered by establishing the mass value at H_2 photogeneration efficiency. The process was conducted for 4 h, and a 200 μL gas sample was collected every 1 h. The gaseous products, including H_2 were analyzed by gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD, TRACE 1300; Thermo Scientific) equipped with a HayeSep Q (100/120) column (Restek). Nitrogen at a flow rate of 1 mL min^{-1} was used as the carrier gas; analysis conditions were selected based on our previous work.[29]

To determine the compounds in the liquid phase, after 4 h of processing, 1 mL of the sample was transferred to a vial (20 mL) and analyzed by headspace gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-2010 Plus and GCMS-QP2010 SE Gas Chromatograph Mass Spectrometer; Shimadzu) with a SH-Stabilwax column. The sample was heated at 60 °C for 5 min in an autosampler. Next, 200 μL of the headspace from above the solution was injected into the column; helium was used as the carrier gas (column oven: 30 °C, injection: 230 °C, column flow: 2 mL min^{-1}, ion source: 200 °C).

Phenol photodegradation was performed in a thermostat glass reactor with a 25 mL quartz window. The reactions were conducted using 20 mg of the photocatalyst suspended in 20 mL of phenol (20 mg L^{-1}) aqueous solution. The reaction was carried out under UV-vis ($\lambda > 355$ nm) and vis ($\lambda > 420$ nm) light. This process was run for 1 h, and 1 mL of the sample was collected every 20 min (continuously aerated). The stability of the ch-MOF/Au composite was evaluated over 3 consecutive cycles. The photocatalysts were separated after the process, purified with methanol, dried, and used in the next cycle. Phenol and its by-products were analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC) (Shimadzu) with a Kinetex C18 column, a pre-column and SPD-M20A, and a diode array detector. The injection volume was 20 μL; the mobile phase was composed of 20% acetonitrile and 80% aqueous solution of trifluoroacetic acid (0.005%), with a constant flow rate of 0.5 mL min^{-1}.

To study the mechanism of phenol photodegradation, processes with ammonium oxalate (5 mM), benzoquinone (5 mM), and *tert*-butanol (5 mM) as scavengers of H^+, $O_2^{\cdot-}$ and $^{\cdot}OH$, were performed. In addition, the generation of

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

hydroxyl radicals during this process was investigated using terephthalic acid (0.5 mM). The concentration of 2-hydroxyterephthalic acid, an oxidation product of terephthalic acid, was determined using an LS50B spectrophotometer (PerkinElmer Ltd.). The PL intensity of the solution was measured at an excitation wavelength of 315 nm.

3. Results and discussion

3.1. Morphology of composites (SEM and TEM)

SEM images of MOFs, h-MOFs, ch-MOFs, and their modifications by Au, Ag, Pt, and Pd nanoparticles are presented in Fig. 2 and 3, respectively. SEM analysis revealed that the obtained pristine MOFs were formed thin circular plates with a diameter in the range of 0.3–1.9 μm and a thickness in the range of 121–205 nm. The h-MOFs, owing to the use of tannic acid as a protective agent, were characterized by a specific indentation in the center of the structure; this size increased slightly to 0.5–1.5 μm and a thickness in the range from 90–270 nm. Etch selectivity is related to the directional adsorption of tannic acid on the surface of the MOFs. Tannic acid attaches to the surface of a {100} facet with more Ti atoms than the surface of a {001} facet, which has more C and O atoms;[11] the resulting ch-MOFs show a significant decrease in diameter and thickness in the range of 0.2–0.7 and 64–134 nm, respectively. Despite the elevated temperature and significant loss in mass after annealing, the particles retained their shape and high porosity, as proven by establishing the BET-specific surface area. The successful formation of noble metal nanoparticles was observed for all modified samples (h-MOFs/Au, h-MOFs/Ag, h-MOFs/Pd, h-MOFs/Pt, ch-MOFs/Au, ch-MOFs/Ag, ch-MOFs/Pt, and ch-MOFs/Pd). Based on the SEM images (Fig. S2†), it can be concluded that the Ag nanoparticles on h-MOFs/Ag and ch-MOFs/Ag are spherical, while the rest of the nanoparticles on the other composites have an irregular shape; this was typical for nanoparticles formed by photodeposition.[30] The sizes of the Au, Ag, Pt, and Pd nanoparticles are listed in Table S1.† Nanoparticles (Au, Ag, Pd, and Pt) on h-MOF particles varied in size from 85 to 113 nm. In contrast, all types of nanoparticles (Au, Ag, Pd, and Pt) formed on the ch-MOF particles had similar sizes in the range of 30 to 42 nm. The significant differences between the sizes of the noble metal nanoparticles on h-MOFs and ch-MOFs can be explained by few various factors, such as: (i) various amount of metal precursor used during deposition; (ii) miscellaneous interaction between metal atoms and substrate; and (iii) different potential of electrons created during photodeposition, depending on type of excited photocatalysts. The main effect may be the use of different amounts of metal precursors (h-MOFs were mainly modified with 1.0 wt% Ag, Pd, Pt, while ch-MOFs were modified with 0.5 wt% Ag, Pd, Pt). It was revealed

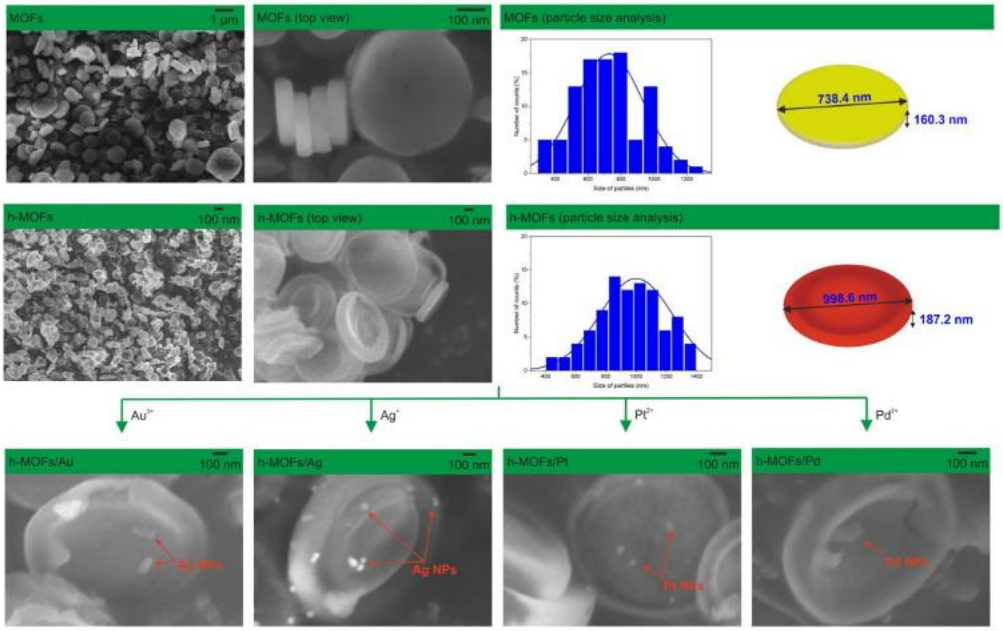


Fig. 2 SEM image of MOFs, h-MOFs, and the h-MOF modifications with Au, Ag, Pt, and Pd; the corresponding particle size distribution of MOFs and h-MOFs is also shown.

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

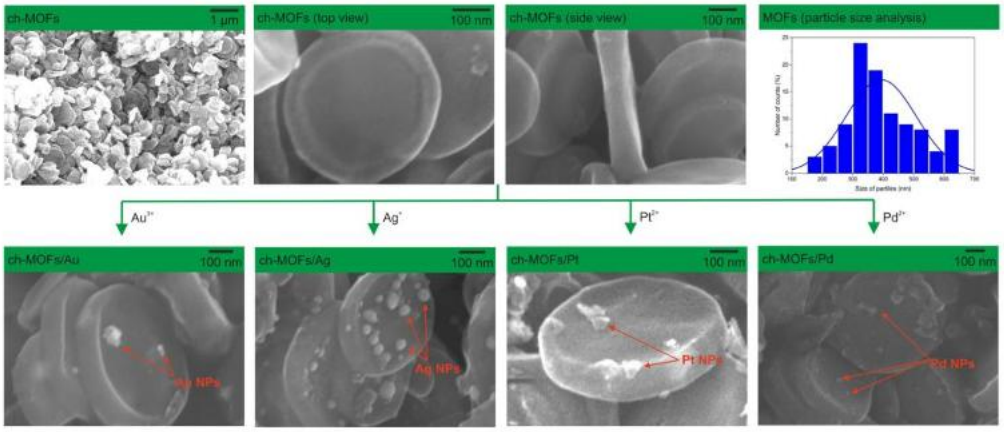


Fig. 3 SEM image of ch-MOFs, ch-MOFs, and the corresponding modifications with Au, Ag, Pt, and Pd; particle size distribution of ch-MOFs is shown in the corresponding graph.

that the concentration of the precursor affects linearly the photodeposition rate and size of formed nanoparticles.[31] The respective concentrations of precursors resulted from optimization or were selected according to Grabowska *et al.*[28] The h-MOFs/Au0.5% sample (effect of optimization) is characterized by a larger Au nanoparticle size than on the ch-MOFs (which was also modified with 0.5 wt% Au). The h-MOF samples, as mentioned later, are a composite of MOFs and amorphous TiO_2, which possess a higher conduction band than the crystalline anatase that constitutes the ch-MOF particles.[11,32] This results in the generation of electrons with higher potential, which can accelerate the reduction of metal nanoparticles, leading to the formation of larger agglomerates on the h-MOF surface. What's more, the MOFs included in h-MOFs possess the capability to sorb metal ions, suggesting that more metal ions could be present around the h-MOF particles available for reduction. This might result in the formation of larger nanoparticles or agglomerates on the h-MOF particles, thereby accounting for the observed results.[33] In addition, the size of the noble metal nanoparticles closely depends on the binding energy between the metals and the surface of the carrier. As presented in previous studies, metal atoms bind preferentially at oxygen vacancies, which is crucial for the nucleation process and the growth of metal clusters on oxide surfaces.[28] For example, the Pt binds on the oxidized TiO_2 more strongly (−6.05 eV (ref. 34)) than Au (−3.89 eV (ref. 34)) and therefore smaller nanoparticles Pt as Au are formed.[28] In addition, oxygen vacancies form more readily in amorphous TiO_2 (1.35 eV) than in anatase (4.42 eV) which can be linked to the size of the nanoparticles formed.[35]

For the modification of ch-MOFs with Au, this process was performed using various amounts of Au precursor: 0.5, 1.0, 2.0 wt%. As shown in the SEM images (Fig. S3†), the size and amount of Au nanoparticles increased with increasing amounts of Au precursor introduced into the reaction mixture before the photodeposition process. The size of Au nanoparticles was in the range of 51–135 nm, 68–147 nm, and 92–154 nm for h-MOFs/Au0.5%, h-MOFs/Au (1.0%), and h-MOFs/Au2.0%, respectively. TEM images and chemical compositions estimated by the EDX spectra of h-MOFs and h-MOFs/Au are shown in Fig. S4, and Table S2,† respectively. It should be noted that the Ti atoms may originate from MOFs and amorphous TiO_2, while the nitrogen atoms mainly originate from MOFs. In the edge of the sample, a lower ratio of Ti atoms (3.51–4.09% at) to N atoms (6.01–6.48% at) than in the central part is observed. This suggest that this region is mainly composed of MOF. The central region of the particles contains significantly more Ti (10.16% at) than N atoms (3.44% at). This suggests the presence of more TiO_2 resulting from greater hydrolysis of MOFs in this area. This is consistent with the mechanism of MOF hydrolysis presented by Liming Sun *et al.* where it is shown that the center of the MOF molecule is not protected from hydrolysis by tannic acid[11]). EDX analysis of the h-MOFs/Au sample confirms the formation of Au nanoparticles with irregular spherical shapes on the surface of h-MOFs.

3.2. Crystal structure and surface composition

Fig. S5† shows the Raman spectra of pristine MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs. Several peaks were detected in the spectrum of pure NH_2-MIL-125 (Ti) MOFs that were less intense at 153, 274, 348, 443, 521, 589, 691, 735, 968, 1132, and 1492 cm^{-1} and more intense at 803, 833, 1261, 1426, 1585, and 1624 cm^{-1}. These signals can be attributed to the vibrations of 2-aminoterephthalic acid in the MOFs.[36,37] The hydrolyzed material was characterized by very low signal intensities in the Raman spectrum at 546, 1358, 1482, and 1596 cm^{-1},

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

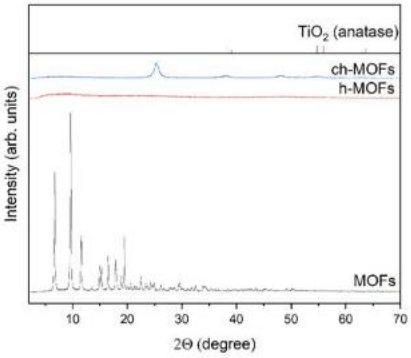


Fig. 4 XRD analysis for MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs sample and TiO_2 anatase (simulation made by Vesta using crystallographic data from Crystallography Open Database COD ID 1010942) in the range of 2–70° at 2Θ (degree).

which may be due to the presence of amorphous TiO_2 on the surface of the particles or tannic acid residues. The spectra of the ch-MOFs show typical anatase signals at 148, 402, 526, and 648 cm^{-1}, which can be attributed to the corresponding E_g, B_{1g}, A_{1g}, and E_g modes, respectively.†[38]

The XRD patterns of MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs are shown in Fig. 4 XRD analysis confirmed the high crystallinity of the pristine MOFs. The hydrothermal hydrolysis of MOFs with the addition of tannic acid as a protecting agent changed the sample composition to MOFs with amorphous TiO_2 (anatase).[11] The total hydrothermal hydrolysis of MOFs without a protective agent produced weakly crystalline TiO_2 with reflections typical of anatase (Fig. 5). The ch-MOFs showed typical signals for low-crystalline TiO_2 (anatase) at 2Θ: 25°, 38°, 48°, 55°, and 63 °. The XRD patterns of the samples modified with noble metals are shown in Fig. S6† (h-MOFs/Au, h-MOFs/Ag, h-MOFs/Pt, h-MOFs/Pd, h-MOFs/Au0.5%, and h-MOFs/Au2.0%) and in Fig. S7† (ch-MOFs/Au, ch-MOFs/Ag, ch-MOFs/Pt, and ch-MOFs/Pd). The reflections

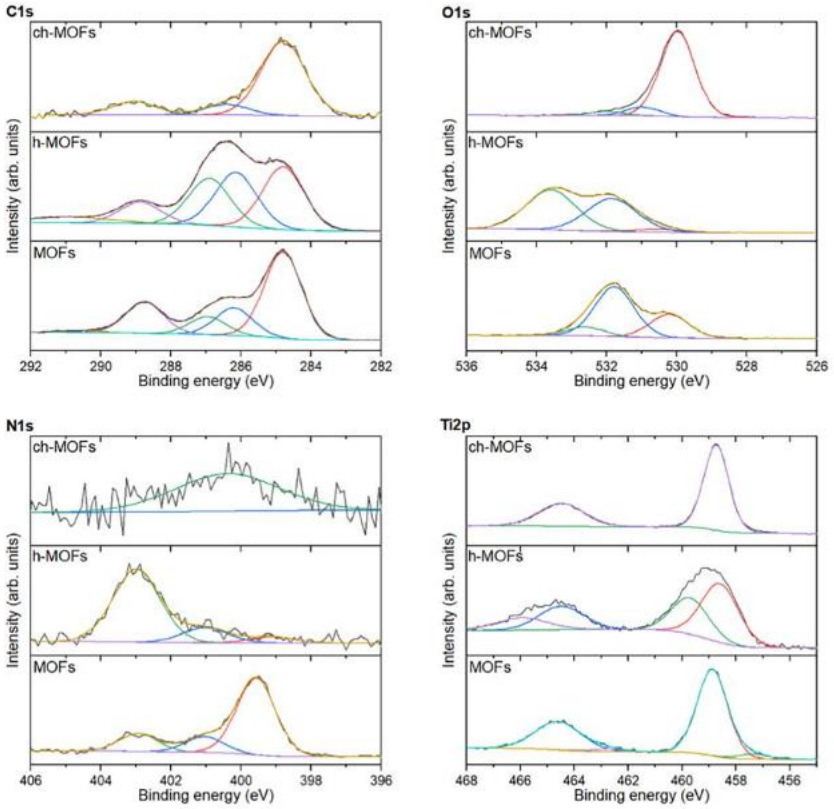


Fig. 5 High resolution spectra of the C1s, O1s, N1s, and Ti2p region of MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs.

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

at 38°, 44°, and 64° were due to the presence of Au nanoparticles in h-MOFs/Au. The XRD analysis of the ch-MOFs/Au sample showed a slight signal from Au at approximately 44°. For the h-MOFs/Ag samples, there was a visible reflection at 38° due to the presence of Ag. For other metal-modified samples (h-MOFs/Pd, h-MOFs/Pt, ch-MOFs/Ag, ch-MOFs/Pd, and ch-MOFs/Pt), there were no observable reflections attributed to the presence of noble metals, owing to the low amount of these metals within the samples.

The surface compositions of the obtained materials were analyzed using XPS. Fig. 5 shows the high-resolution XPS spectra of the C1s, O1s, N1s and Ti2p regions to the corresponding deconvolution of the MOFs, h-MOF, and ch-MOF samples. For the MOFs sample, five peaks were identified in the C1s region. Peaks at 284.8, 286.2, 287, 288.8, and 290.7 eV BE corresponded to C–C/C–H, C–N, C═C/C═O, COOH,[22] and pi electrons in aromatic rings.[39] Three peaks were identified in the O1s spectra, which were assigned to Ti–O (530.2 eV), C═O (531.8 eV), and –OH (532.6 eV).[40] In the case of nitrogen, the N1s spectrum was deconvoluted into 3 peaks at 399.6, 401, and 402.9 eV, which corresponded to an amine group $–NH_2$, residual DMF[41] and positively charged N groups ($–NH^+$), respectively.[42] The Ti2p region was peak fitted using sets of doublets. The first one ($Ti2p_{3/2}$ 458.9 eV and $Ti2p_{1/2}$ 464.6 eV) belonged to titanium(IV) bound to oxygen in the titanium-oxo cluster;[43] the second chemical state of titanium ($Ti2p_{3/2}$ 457.3 eV and $Ti2p_{1/2}$ 462.7 eV) was determined to likely be titanium oxide(III),[44] which is created by the reduction of TiO_2 under X-ray exposure.[45] XPS analysis of the h-MOF sample revealed that the chemical structure was qualitatively similar to that of the MOFs sample; nonetheless, significant quantitative differences were observed (Table S3†). Additionally, significant changes in sample chemistry were observed after calcination (Table S4†). In the ch-MOFs sample, only three peaks were identified in the C1s region: 248.8 eV BE (C–C), 286.4 eV (C–O), and 289.0 eV (COOH); oxygen was deconvoluted to 3 peaks at 530 eV, 531 eV, and 532 eV. Similar to the MOF sample peak located at 530 eV, assigned to Ti–O, the peak at 531 eV is still in the oxide region and was determined to likely be caused by vacancies in the crystal lattice of TiO_2.[46] The third oxygen peak at 532 eV was assigned to the C═O groups. Only one chemical state of nitrogen was observed: a peak at 400.4 eV, which may be caused by a C–N–C bond. A single chemical state of Ti was observed in the ch-MOF sample; specifically, the $Ti2p_{3/2}$ peak for this sample was observed at 458.7 eV BE, with a $Ti2p_{3/2}$–$Ti2p_{1/2}$ doublet separation of 5.7 eV. These data suggest that pure titanium(IV) oxide was present.

The high-resolution spectra of the Ag, Au, Pd, and Pt (Ag 3d, Au 4f, Pd 3d, and Pt 4f) for the h-MOFs/M and ch-MOFs/M samples (where M is Au, Ag, Pd, or Pt) are shown in Fig. S8 and S9.† Quantification of the XPS spectra provided the following surface concentrations of the metals in the h-MOFs/M samples: Ag = 0.33% at, Au = 0.03% at, Pd = 0.02% at, and Pt = 0.0% at (Table S5†). Additionally, in the ch-MOFs/M samples, the surface concentrations were as follows: Ag = 0.16% at, Au = 0.79% at, Pd = 0.14% at, and Pt = 0.21% at (Table S6†). Comparing the metal peak positions with corresponding literature data[5] and taking into account the general chemistry of the h-MOFs/M sample, it can be concluded that the metals are bound to metal–organic complexes. The XPS survey spectra of the MOFs, h-MOF, and ch-MOF samples are shown in Fig. S10–S12.†

Due to weak signals from noble metals for h-MOF/M (where M is Au, Ag, Pd, or Pt samples in the XPS analysis), ICP analysis was performed. Therefore, the amount of noble metals was measured by ICP (Table 2); this demonstrated the various deposition efficiencies depending on the metal. The highest amount of deposited metal was observed in the h-MOFs/Au sample (97% efficiency of Au^{3+} photoreduction to Au^0). The lowest efficiency of deposition (6%) was observed in the Pt sample (h-MOF/Pt).

Such large dichotomies between the photodegradation efficiencies of Au and Pt, among others, may be the result of overlapping reasons. Au and Pt have different chemical properties that affect their photoreduction ability. Au ($AuCl^{4-}$/Au^0 E^0 = 1.002 V) has a higher redox potential compared to platinum ($PtCl_6^{2-}$/$PtCl_4^{2-}$ E^0 = 0.680 V $PtCl_4^{2-}$/Pt^0 E^0 = 0.755 V), which may explain its higher efficiency in the reduction process.[47,48] In addition, as far as platinum is concerned, its photodeposition mechanism is more complex and consists of several steps: (1) reduction of $PtCl_6^{2-}$ to $PtCl_4^{2-}$, (2) dissociation of Cl^- from $PtCl_4^{2-}$, preceding the reduction of Pt^{2+} to Pt^0, (3) formation of Pt^0–Pt^0.[49] Furthermore, the residual air present in the pores of MOFs may have prevented the reduction of most platinum ions.[47] These additional steps may further suppress the efficiency of platinum photodeposition. In addition, gold interacts more strongly (electrostatic interaction) with MOFs than platinum and high-quality Au-MOFs bonds are formed.[50]

The specific surface areas of the samples are listed in Table 3. The BET isotherms are shown in Fig. S13.† The MOFs showed a high specific surface area of 868 $m^2\ g^{-1}$, which decreased to 136 $m^2\ g^{-1}$ after MOF hydrolysis and again to 94 $m^2\ g^{-1}$ after calcination. The BET isotherm for the pristine MOFs corresponded to type I isotherms. The degree of nitrogen adsorption initially increased, reaching the degree of saturation at $0.05p/p_0$, and finally reaching a gas saturation degree of 9.7 mmol g^{-1} at p/p_0. For h-MOF and ch-MOF samples, classical type III isotherms were shown, in which the nitrogen saturation at p/p_0 = 1 was 11.3 and 5.2 mmol g^{-1}, respectively. The pore volume (and pore size) was

Table 2 Results of the ICP analysis of selected h-MOF/M samples

Sample	Expected % wt (%)	Amount of noble metals (mg kg^{-1})	Real % wt (%)
h-MOF/Au	1.0	9708	0.9708
h-MOF/Ag	1.0	3553	0.3553
h-MOF/Pt	1.0	598	0.0598
h-MOF/Pd	1.0	1180	0.1180

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

Table 3 Summary of the BET surface areas, pore volumes, and pore sizes for samples

Sample	BET surface area ($m^2\ g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)	Pore size (nm)
MOFs	868	0.34	1.54
h-MOFs	136	0.39	11.59
ch-MOFs	94	0.18	7.71

estimated to be 0.34 (1.54), 0.39 (11.59), and 0.18 (7.71) $cm^3\ g^{-1}$ (nm) for MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs, respectively.

The FTIR spectra of MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs are shown in Fig. S14.† The FTIR spectrum shows typical vibrational bands in the 1400–1670 cm^{-1} region for the 2-aminoterephthalic acid functional group within the coordinated Ti structure.[51] Signals at 450–770 cm^{-1} corresponded to Ti–O–Ti–O vibrations, whereas signals at the 2930–3620 cm^{-1} region corresponded to the NH_2 group.[51] Samples of h-MOFs with signals in the 450–770 cm^{-1} region corresponded to MOFs, whereas those in the 1000–1710 cm^{-1} region corresponded to tannic acid signals,[52] which is present on the composite surface. The ch-MOF samples show typical signals for TiO_2 particles at 3222 cm^{-1} (from the –OH group),[53] 1625 cm^{-1} (from the Ti–OH bonds)[53] and a broad band in the 400–900 cm^{-1} range, which may originate due to the presence of Ti–O bonds.[53]

3.3. Optical properties

Owing to the semiconductor properties of MOFs, these materials have been studied for their photoluminescent properties. Based on the PL spectra, it is possible to compare the recombination rate and the types of electron transitions after excitation.[54] The recombination of excited electrons is slower if the PL maxima are low in intensity. Fig. S15† presents the PL spectra of MOFs, h-MOFs, ch-MOFs, and composite h-MOFs and ch-MOFs with Au, Ag, Pt, and Pd within the 300–700 nm wavelength range. The pristine MOFs showed a high luminescence maximum at 476 nm, with a smaller peak at 521 nm. The h-MOF showed PL over a wide range (380–700 nm). For h-MOFs and ch-MOFs, the PL spectrum has a maximum at ~420 nm and this band were attributed to the presence of excitons from the TiO_6^{8-} octahedron. In addition, the bands at 443 and 482 nm were attributed to the presence of oxygen vacancies forming intermediate energy states; and bands at 524 nm were the result of the radiative recombination of charge carriers.[55] However, modification of h-MOFs and ch-MOFs with noble metals (Au, Ag, Pd and Pt) significantly reduced the PL intensity. It follows that modified samples with noble metals exhibited slower recombination of the excited electron by transfer onto noble metal nanoparticles.[56] Slower recombination of the e^-/h^+ pair may indicate higher photocatalytic activity of composite.

Fig. 6 shows the corresponding UV-vis absorbance spectra of the MOFs, h-MOFs, h-MOFs modified with noble metals (Fig. 6a), and pristine and noble metal-modified ch-MOFs (Fig. 6b). The absorption band of pure MOFs occurs in the wavelength range of 300–420 nm and in the far UV range (<300 nm). Using the Kubelka–Munk transformation, it was possible to determine the band gap of the MOFs; this was determined to be 2.57 eV, aligning with the corresponding literature.[11] The UV-vis spectrum of h-MOFs compared to pristine MOFs showed higher absorption in the range of vis radiation (400–700 nm).[57] MOFs, as well as their hydrolyzed analogs (h-MOFs), are characterized by a small decrease in absorbance at 320 nm. Despite modification with noble metals, no additional bands were observed from the resonance of the metal nanoparticles. The calcined samples (ch-MOFs) showed high UV absorption (below 380 nm),

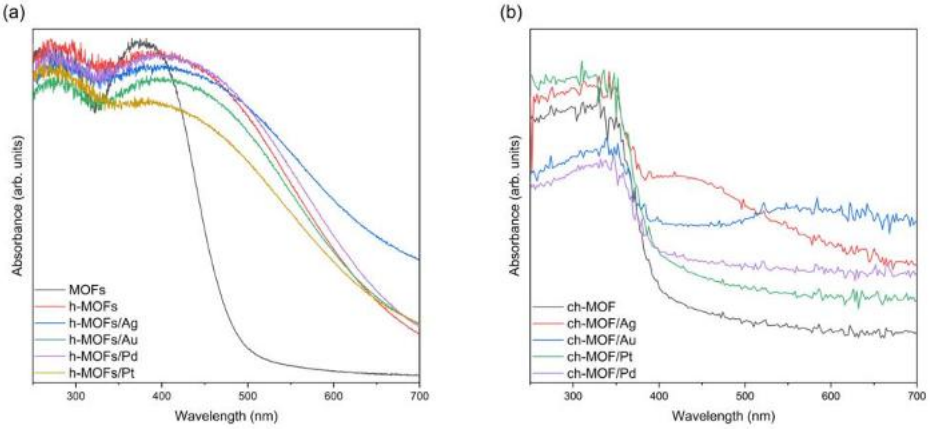


Fig. 6 UV-vis absorption spectra of the (a) MOFs, h-MOFs, and (b) ch-MOFs.

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

which is typical for TiO_2. For the ch-MOFs/Ag sample, an additional band was observed at 450 nm, attributed to Ag^0 nanoparticles;[58] additionally, for the ch-MOFs/Au a band was observed at 550 nm, attributed to Au^0 nanoparticles.[59]

3.4. Photocatalytic activity

The study shows that two groups of materials (h-MOFs and ch-MOFs), derived from MOFs, exhibited strikingly different activities depending on the photocatalytic process. Samples of h-MOFs and its modifications were active in the hydrogen photogeneration process (*i.e.* more active in reduction process), while ch-MOFs and its modifications were active in the phenol degradation process (*i.e.* more active in oxidation process). In this work, we tried to explain correlation between properties and photocatalytic activity of this composites. The photodegradation process of phenol was carried out in the UV-vis range (above 355 nm) to limit the photolysis of phenol and vis (above 420 nm) which is closer to sunlight. In contrast, the hydrogen photogeneration process was carried out in the entire UV-vis spectrum (Xe lamp).

3.4.1. Hydrogen photogeneration. The efficiency of hydrogen photogeneration from the TEOA water solution (10%) using prepared composites is presented in Fig. 7. Pristine MOFs showed an efficiency of 33 μmol g^{-1} h^{-1}, which is comparable to other studies on NH_2-MIL-125 (Ti) MOFs of the same shape.[60] The h-MOFs exhibited 92.7 μmol g^{-1} h^{-1} hydrogen production in the photocatalytic process, which was almost three times higher than that of the pristine MOFs. Furthermore, completely hydrolyzed MOFs (h-MOFs (total)), primarily containing TiO_2, showed efficiencies similar to those of the pristine MOFs (32.7 μmol g^{-1} h^{-1}). This indicated that the best hydrogen generation efficiency by the h-MOF samples composed of both NH_2-MIL-125 (Ti) and TiO_2 units. A similar correlation was reported by Sun *et al.*[11] for pristine and hydrolyzed square-shaped MOFs; in this study, the generated amounts of hydrogen were 180 and 230 μmol g^{-1} h^{-1}, respectively. In the current study, modification of h-MOF samples with Au, Ag, and Pd significantly increased the efficiency of hydrogen generation to 117.3, 111.5, and 110.3 μmol g^{-1} h^{-1}, respectively. The increase in hydrogen generation intensity was greatest in the h-MOFs with the Au modification (h-MOFs/Au); this may be due to the dual excitation of MOFs (under vis light) and TiO_2 (under UV light) and the charge accumulation on Au nanoparticles (as proposed later in the mechanism). The kinetics of hydrogen photogeneration for MOFs and h-MOFs is presented in Fig. S16;† for all samples, the efficiency was higher than of electrolyte photolysis. The decrease in the rate of hydrogen generation in the h-MOFs/Au, h-MOFs/Ag, h-MOFs/Pd and h-MOF/Pt samples may be due to recombination of hydrogen with simultaneously formed oxygen.[61] An additional effect may be the continuous consumption of the sacrificial agent, leading to more electron-radiation-induced recombination.

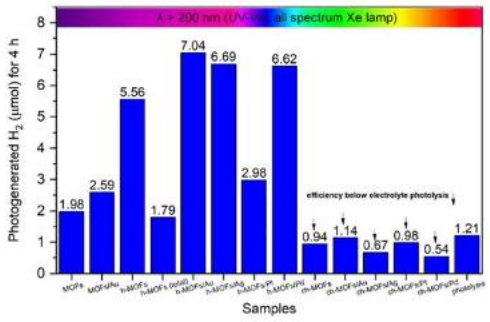


Fig. 7 Efficiency of hydrogen photogeneration in the presence of as-prepared photocatalysts in the aqueous solution of TEOA (10%) under UV-vis irradiation.

For pristine ch-MOFs and those modified with noble metals, low hydrogen generation efficiency was observed below the photolysis of the electrolyte. For unmodified ch-MOFs, hydrogen production was 0.94 μmol after 4 h of the photocatalytic process; when the electrolyte was added, 1.21 μmol of H_2 was generated at the same time. The low activity of ch-MOFs (which primarily consist of TiO_2) is related to the rapid recombination of electrons and holes from the CB and valence band (VB).[62] Moreover, this low efficiency may be due to the nature of TiO_2, which is the main component of the ch-MOF particles. The CB potential of TiO_2 is more positive than that of water.[63] Modification of TiO_2 with noble metals generally increases its activity.[64–67] In the case of ch-MOF, the use of Au and Pt (ch-MOFs/Au and ch-MOFs/Pt) resulted in a slight increase in the efficiency of hydrogen generation.

Next, the effect of the amount of Au deposited on the h-MOFs (0.5–2.0% wt) on photocatalytic hydrogen generation was investigated (Fig. S18a†). The amount of Au in the h-MOF/Au composite strongly influenced its photocatalytic activity. The highest hydrogen generation efficiency (7.17 μmol) after 4 h of irradiation was obtained for the h-MOFs with 1% wt Au. For h-MOF/Au with 0.5% and 2.0% wt Au, the hydrogen generation was 5.36 and 5.27 μmol, respectively. This lower activity may be due to the lack of Au nanoparticles in the h-MOFs/Au0.5% and the high agglomeration of Au nanoparticles in the h-MOFs/Au2.0%). Additionally, modification of pristine MOFs with Au nanoparticles also increases the photogeneration of hydrogen by 41 μmol g^{-1} over 4 h.

The effect of the photocatalyst amount (h-MOFs/Au) in TEOA aqueous solution (80 mL) on photocatalytic hydrogen generation was investigated with a range of 93.75–375 mg dm^{-3} (Fig. S17b†). The highest hydrogen generation was observed for the intermediate content of photocatalyst. Specifically, the highest hydrogen generation was observed with the use of 187.5 mg dm^{-3} of the h-MOFs/Au composite (7.17 μmol); in contrast, usage of 375 mg dm^{-3} resulted in a reduction in the efficiency of H_2 formation (6.73 μmol), possibly due to the weaker

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

penetration of the electrolyte by irradiation and partial radiation scattering. Additionally, regarding the lowest amount (7.5 mg) of photocatalyst used in this process, the amount of hydrogen generated was 5.62 μmol.

Stability tests for the h-MOFs/Au that possessed the highest efficiency for hydrogen generation were also performed (Fig. S18†). Across three cycles, when the electrolyte was replaced (after each cycle), the photoactivity of the sample in the second cycle was observed to slightly decrease; additionally, there was no change in efficiency between the 2nd and 3rd cycle. When the electrolyte was not replaced after each cycle, the hydrogen evolution was much lower in 2nd and 3rd cycle, which demonstrates the key role of the electrolyte in this process. Headspace-GC-MS analysis of the electrolyte showed the decomposition of TEOA during this process (Fig. S19†).

Based on corresponding literature data, the proposed excitation mechanism for the h-MOFs/Au composite is presented in Fig. 8. Although the composite surface is primarily amorphous TiO_2, the MOFs are accessible for radiation penetration, as confirmed by the XPS and FTIR results. When the composite is exposed to UV-vis irradiation, the TiO_2 (E_g = 3.2 eV) is excited by this UV radiation, whereas MOFs (E_g = 2.7 eV) can be excited by UV-vis and vis radiation. Excited electrons from the CB band (TiO_2) and LUMO band (MOFs) were transported and accumulated on the Au nanoparticles. The accumulated electrons are involved in the reduction of hydrogen cations to molecular hydrogen. There was no contribution of localized surface plasmon resonance (LSPR) resulting from the presence of noble metal nanoparticles because this material did not show activity under vis radiation. On the other hand, holes formed in the HOMO band of the MOFs. Additionally, the VB of TiO_2 is involved in the oxidation of TEOA (E_{ox} = 0.57–0.82 V)[68] to acetaldehyde and water to oxygen; specifically, GC analysis confirmed a continuous increase in oxygen concentration despite the presence of TEOA as a sacrificial agent.

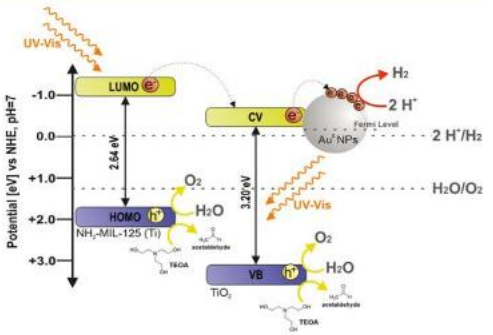


Fig. 8 Proposed excitation scheme of h-MOFs/Au photocatalyst (with UV-vis light irradiation) and hydrogen photogeneration mechanism in an aqueous solution of 10% TEOA.

3.4.2. Photodegradation of organic pollutant in aqueous phase. Oxidation abilities of all as-prepared composites were investigated in the model reaction of phenol photodegradation (20 mg L^{-1}) under UV-vis ($\lambda > 355$ nm) and vis light ($\lambda > 420$ nm) (Fig. 9, Table 4). Obtained results indicated that h-MOFs and h-MOFs modified with noble metals were not active in phenol photodegradation under either UV-vis or vis irradiation. On the other hand, all samples based on ch-MOFs revealed photoactivity in phenol oxidation reaction. The highest efficiency under UV-vis light was observed for the ch-MOFs sample, with a phenol degradation rate of 106.6 μmol dm^{-3} h^{-1}; this was four times higher than that of the pristine MOFs. The modification of ch-MOFs with noble metal nanoparticles did not improve their corresponding photoactivity under UV-vis irradiation. The photoactivity of metal-loaded samples changed in the following order: ch-MOFs/Pd > ch-MOFs/Pt > ch-MOFs/Ag > ch-MOFs/Au.

The decrease in degradation efficiency under UV-vis light after loading the noble metals can be attributed to several factors. Primarily, when noble metals – Au, Ag, Pt, and Pd – are loaded onto the ch-MOFs, they could reflect or block irradiation[69] and might occupy active sites on the material's surface which can block the adsorption of pollutants,[69] which are engaged in the degradation process. However, under vis light irradiation, phenol degradation was more effective with

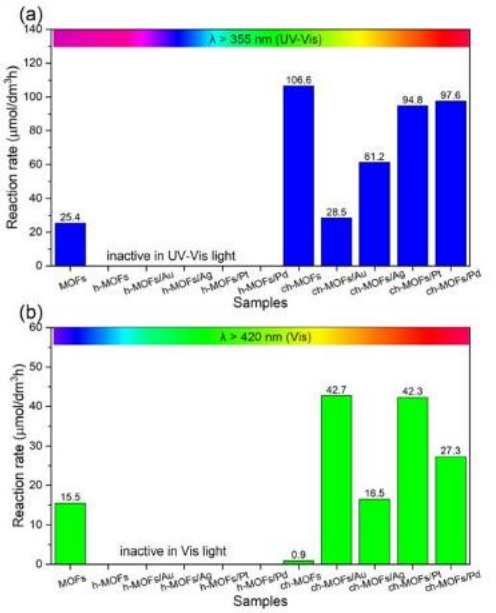


Fig. 9 (a) Photodegradation efficiency of phenol by MOF, h-MOF, ch-MOF, and noble metal nanoparticle-modified samples under (a) UV-vis and (b) vis light.

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

Table 4 Photocatalytic activities of all samples under UV-vis and vis light irradiation

Sample	Amount of phenol that photodegraded after 60 min of irradiation (μmol dm^{-3})	Efficiency of phenol degradation after 60 min (%)	Concentration of generated intermediates after 60 min of irradiation (μmol dm^{-3})	
			Hydroquinone	Benzoquinone
UV-vis light ($\lambda > 355$ nm)				
MOFs	25.4	8.3	2.4	0.5
h-MOFs	Inactive in UV-vis light			
h-MOFs/Au				
h-MOFs/Ag				
h-MOFs/Pt				
h-MOFs/Pd				
ch-MOFs	106.6	54.0	11.8	2.2
ch-MOFs/Au	28.5	18.0	3.1	1.5
ch-MOFs/Ag	61.2	25.9	4.5	0.9
ch-MOFs/Pt	94.8	49.4	1.4	0.4
ch-MOFs/Pd	97.6	57.3	13.6	6.2
Vis light ($\lambda > 420$ nm)				
MOFs	15.5	4.5	<LOQ	1.0
h-MOFs	Inactive in vis light			
h-MOFs/Au				
h-MOFs/Ag				
h-MOFs/Pt				
h-MOFs/Pd				
ch-MOFs	0.9	0.7	<LOQ	<LOQ
ch-MOFs/Au	42.7	21.5	<LOQ	2.7
ch-MOFs/Ag	16.5	9.5	<LOQ	1.2
ch-MOFs/Pt	42.3	18.6	<LOQ	3.1
ch-MOFs/Pd	27.3	15.5	<LOQ	3.2

metal-modified ch-MOFs than with pristine ch-MOFs. The degradation reaction rate obtained using ch-MOFs/Au, ch-MOFs/Pt, ch-MOF/Pd, and ch-MOF/Ag composites equaled to 42.7, 42.3, 27.3, and 16.5 μmol dm^{-3} h^{-1}, respectively. For ch-MOF/Au, which showed the highest phenol degradation efficiency, stability tests were performed for the following three photodegradation cycles. The results presented in Fig. S20† confirm 78% of initial phenol concentration after 60 min irradiation in three subsequent cycles. In contrast to other noble metal-modified materials (used in pollutant removal in literature) that are based on MOFs[70] or TiO_2 microspheres,[28] Au modification produces the greatest photocatalytic effects under vis light irradiation in these research. These differences may be related to the unique matrix on which the nanoparticles are deposited: porous TiO_2 particles formed from the heating of hydrolyzed MOFs (high specific surface area can adsorb contaminants, which can then be degraded).

The concentrations of hydroquinone and benzoquinone, the main phenol decomposition products, were investigated using HPLC analysis (Table 4). In most processes, the concentration of the by-products increased over time under UV-vis light; nonetheless, when using ch-MOFs/Ag and ch-MOFs/Pt under vis light, only the benzoquinone concentration initially increased, but after 20 min it started to decrease. The highest concentration of intermediates was formed with ch-MOFs/Pd, producing 13.6 μmol dm^{-3} of hydroquinone and 6.2 μmol dm^{-3} of benzoquinone under UV-vis light and 3.2 μmol dm^{-3} of benzoquinone under vis light.

To investigate the mechanism of the photocatalytic process using ch-MOFs/Au, phenol photodegradation tests in the presence of various scavengers were performed under vis light. The kinetics of the photodegradation of phenol with scavengers are shown in Fig. S21a.† The photodegradation efficiency without scavengers is approximately 60% within 2 h of this process. The addition of scavengers, such as benzoquinone and *tert*-butanol, completely terminated this reaction, whereas the addition of ammonium oxalate showed a minor effect in reducing the activity of this reaction. This study indicates that the photodegradation of phenol occurs primarily *via* $O_2^{\bullet-}$ and $^{\bullet}OH$ radical activity.

An increase in the amount of hydroxyl radicals generated during this process was also confirmed. Fig. S21b† shows the changes in PL intensity for the terephthalic acid solution after 60 min of photocatalytic processes by ch-MOFs/Au under vis light. The corresponding spectra show the emission of 2-hydroxyterephthalic acid, which was formed by the reaction of terephthalic acid with hydroxyl radicals. The PL intensity of the oxidation products of terephthalic acid is considered to be proportional to the amount of hydroxyl radicals generated at the ch-MOF/Au surface. In the current study, the intensity of the band increased over time, with a maximum at 440 nm; this demonstrated that there was formation of hydroxyl radicals during this process.

The proposed excitation scheme for the ch-MOF/Au photocatalyst is illustrated in Fig. 10. The present study indicated that metallic nanoparticles in the ch-MOF/Au composite were excited during vis irradiation. As a result of LSPR, electrons are generated and transferred to the TiO_2

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

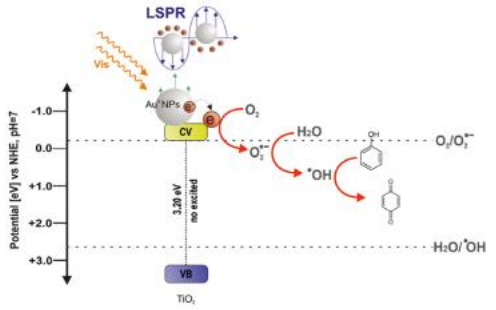


Fig. 10 Proposed excitation scheme of the ch-MOFs/M photocatalyst (under vis light irradiation) and the phenol photodegradation mechanism in an aqueous phase.

surfaces. Dissolved oxygen (which is continuously supplied as pure air to the system) is then converted into superoxide radicals ($O_2^{\bullet-}$), as indicated by the lack of phenol degradation in the presence of benzoquinone (scavenger $O_2^{\bullet-}$). The poor degradation efficiency of phenol in the presence of *tert*-butanol, and the formation of 2-hydroxyterephthalic acid from terephthalic acid in the presence of the ch-MOF/Au photocatalyst confirmed the production of hydroxyl radicals ($^{\bullet}OH$) *via* the reaction of $O_2^{\bullet-}$ with water; the presence of these hydroxyl radicals then caused the corresponding conversion of phenol to benzoquinone. The lack of effect on the degradation efficiency by the H^+ scavenger indicated that TiO_2 was not excited, and holes in the VB were not generated.

4. Conclusions

In this study, hybrid material h-MOFs consisting of MOFs, TiO_2 formed by partial hydrolysis of MOFs, and porous TiO_2 formed by calcination of h-MOFs were produced; these composites were then modified with noble metal nanoparticles. It was confirmed that amorphous TiO_2 anatase was formed during the hydrolysis of the crystal MOFs. The calcination of h-MOFs resulted in the formation of ch-MOFs, which are highly crystalline TiO_2 (anatase). The increased activity of noble metal-modified particles observed in this study was attributed to the enhanced UV-vis or vis absorption and slower recombination of excited electrons. h-MOF-type materials exhibited greater absorption of radiation in the vis compared to pristine MOFs. Additionally, noble-metal-modified ch-MOF materials possessed a higher absorbance in the wavelength range of 400–700 nm. Analysis of the PL properties demonstrated that all materials modified with noble metal nanoparticles had lower luminescence intensities. As a result, two types of materials were obtained: h-MOFs modified with noble metals with a high efficiency in hydrogen photogeneration under UV-vis light and ch-MOFs modified with noble metals with a high efficiency in the photodegradation of phenol under UV-vis and vis light. The highest photocatalytic activity for hydrogen generation was observed in the h-MOFs/Au sample, with an efficiency of nearly 470 μmol g^{-1} after 4 h of irradiation. This material was characterized by its photocatalytic stability over three consecutive hydrogen generation processes (with electrolyte replacement at the start of each cycle). A corresponding hydrogen photogeneration mechanism has been proposed, in which the two main components of h-MOFs/Au are excited under UV-vis radiation and electrons are generated on Au nanoparticles, whereby water is reduced. In the photodecomposition of phenol, the highest efficiency under UV-vis irradiation was exhibited by the ch-MOFs sample with a phenol decomposition rate constant of 106.6 μmol dm^{-3} h^{-1}; additionally, while under vis irradiation the ch-MOFs/Au sample exhibited a decomposition rate constant of 45.7 μmol dm^{-3} h^{-1}. This ch-MOFs/Au sample was characterized by photocatalytic stability in three consecutive photodegradation cycles of phenol under vis light. Therefore, a mechanism has been proposed for the decomposition of phenol in which $O_2^{\bullet-}$ and hydroxyl radicals are produced under vis light.

Author contributions

Mateusz A. Baluk: conceptualization, methodology, investigation, validation, visualization, writing – original draft; Paweł Mazierski: methodology, visualization, writing – review & editing; Aleksandra Pieczyńska: methodology, writing – review & editing; Kostiantyn Nikiforow: investigation, writing – original draft; Grzegorz Trykowski: investigation; Tomasz Klimczuk: investigation; Adriana Zaleska-Medynska: funding acquisition conceptualization, resources, supervision; writing – review & editing.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

1 D. Badulescu, R. Simut, A. Badulescu and A. V. Badulescu, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2019, **16**(24), 5115.
2 P. O. Ukaogo, U. Ewuzie and C. V. Onwuka, in *Microorganisms for Sustainable Environment and Health*, Elsevier, 2020, pp. 419–429.
3 A. A. Wieser, M. Scherz, A. Passer and H. Kreiner, *Sustainability*, 2021, **13**(18), 10469.
4 C. Rao and B. Yan, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, **27**(31), 39442–39465.
5 R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin and S. C. Ameta, Photocatalysis, in *Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat. Emerg. Green Chem. Technol.*, 2018, ch. 6, pp. 135–175, DOI: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
6 C. C. Wang, X. Wang and W. Liu, *Chem. Eng. J.*, 2020, **391**, 123601.
7 A. Kumar, G. Sharma, M. Naushad, Z. A. Alothman and P. Dhiman, *Earth Syst. Environ.*, 2021, **6**(1), 141–156.

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

8 A. Mancuso, O. Sacco, V. Vaiano, B. Bonelli, S. Esposito, F. S. Freyria, N. Blangetti and D. Sannino, *Materials*, 2021, **14**(11), 3105.
9 Y. Pi, X. Li, Q. Xia, J. Wu, Y. Li, J. Xiao and Z. Li, *Chem. Eng. J.*, 2018, **337**, 351–371.
10 M. Sohail, Y. N. Yun, E. Lee, S. K. Kim, K. Cho, J. N. Kim, T. W. Kim, J. H. Moon and H. Kim, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 1208–1213.
11 L. Sun, Y. Yuan, F. Wang, Y. Zhao, W. Zhan and X. Han, *Nano Energy*, 2020, **74**, 104909.
12 Y. Zhang, Y. Chen, Y. Zhang, H. Cong, B. Fu, S. Wen and S. Ruan, *J. Nanopart. Res.*, 2013, **15**(10), 1–6.
13 Y. Zhang, B. Fu, K. Liu, Y. Zhang, X. Li, S. Wen, Y. Chen and S. Ruan, *Sens. Actuators, B*, 2014, **201**, 281–285.
14 X. Zhao, Y. Zhang, P. Wen, G. Xu, D. Ma and P. Qiu, *Mol. Catal.*, 2018, **452**, 175–183.
15 D. Sun, L. Ye and Z. Li, *Appl. Catal., B*, 2015, **164**, 428–432.
16 H. Song, Z. Sun, Y. Xu, Y. Han, J. Xu, J. Wu, T. Sun, H. Meng and X. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **228**, 115764.
17 S. Remiro-Buenamañana, M. Cabrero-Antonino, M. Martínez-Guanter, M. Álvaro, S. Navalón and H. García, *Appl. Catal., B*, 2019, **254**, 677–684.
18 X. M. Cheng, X. Y. Dao, S. Q. Wang, J. Zhao and W. Y. Sun, *ACS Catal.*, 2021, **11**, 650–658.
19 R. Li, W. Zhang and K. Zhou, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1705512.
20 Q. Huang, Y. Hu, Y. Pei, J. Zhang and M. Fu, *Appl. Catal., B*, 2019, **259**, 118106.
21 R. R. Ikreedeegh and M. Tahir, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 105600.
22 V. Muelas-Ramos, M. J. Sampaio, C. G. Silva, J. Bedia, J. J. Rodriguez, J. L. Faria and C. Belver, *J. Hazard. Mater.*, 2021, **416**, 126199.
23 Q. Wang, G. Wang, X. Liang, X. Dong and X. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **467–468**, 320–327.
24 R. M. Abdelhameed and M. El-Shahat, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 103194.
25 W. Hou, J. Cheng, N. Liu, C. Yang, Y. Chen, H. Zhang, B. Ye and J. Zhou, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, **10**, 108029.
26 J. W. Yoon, D. H. Kim, J. H. Kim, H. W. Jang and J. H. Lee, *Appl. Catal., B*, 2019, **244**, 511–518.
27 S. Hu, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, A. Zhang, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 9645–9650.
28 E. Grabowska, M. Marchelek, T. Klimczuk, G. Trykowski and A. Zaleska-Medynska, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **423**, 191–206.
29 M. Miodyńska, A. Mikolajczyk, B. Bajorowicz, J. Zwara, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, H. P. Pinto and A. Zaleska-Medynska, *Appl. Catal., B*, 2020, **272**, 118962.
30 N. Lakshminarasimhan, A. D. Bokare and W. Choi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 17531–17539.
31 C. Tossi, L. Hällström, J. Selin, M. Vaelma, E. See, J. Lahtinen and I. Tittonen, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 14519–14525.
32 R. D. Eithiraj and K. R. Geethalakshmi, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **585**, 138–142.
33 J. Shi, L. Zhang, N. Sun, D. Hu, Q. Shen, F. Mao, Q. Gao and W. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(32), 28858–28867.
34 R. P. Galhenage, H. Yan, S. A. Tenney, N. Park, G. Henkelman, P. Albrecht, D. R. Mullins and D. A. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 7191–7201.
35 H. H. Pham and L. W. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **17**, 541–550.
36 X. Yuan, H. Wang, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, L. Leng, Z. Wu and H. Li, *Appl. Organomet. Chem.*, 2016, **30**, 289–296.
37 S. Yin, Y. Chen, Q. Hu, M. Li, Y. Ding, J. Di, J. Xia and H. Li, *Res. Chem. Intermed.*, 2020, **46**, 3311–3326.
38 S. S. El-Deen, A. M. Hashem, A. E. Abdel Ghany, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger and C. M. Julien, *Ionics*, 2018, **24**, 2925–2934.
39 C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. de D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes and R. M. Martín-Aranda, *Carbon*, 1995, **33**, 1585–1592.
40 A. P. Terzyk, *Colloids Surf., A*, 2001, **177**, 23–45.
41 D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang and Z. Li, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 4780–4788.
42 R. Bibi, L. Wei, Q. Shen, W. Tian, O. Oderinde, N. Li and J. Zhou, *J. Chem. Eng. Data*, 2017, **62**, 1615–1622.
43 M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 887–898.
44 National Institute of Standards and Technology, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1*, Published online, 2012.
45 P. Paunović, A. Grozdanov, P. Makreski and G. Gentile, *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*, 2020, **142**(2), 041003.
46 J. C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 1319–1324.
47 K. Wenderich and G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.
48 D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth and D. Zwillinger, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 82nd edn, 2001, pp. 5-16–23 and 9-54–55.
49 M. Harada and H. Einaga, *Langmuir*, 2006, **22**, 2371–2377.
50 J. D. Xiao, L. Han, J. Luo, S. H. Yu and H. L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 1103–1107.
51 S. Liu, Q. Zou, Y. Ma, W. Sun, Y. Li, J. Zhang, C. Zhang, L. He, Y. Sun, Q. Chen, B. Liu, H. Zhang and K. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 2020, **55**, 16171–16183.
52 T. Wahyono, D. A. Astuti, I. Komang Gede Wiryawan, I. Sugoro and A. Jayanegara, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, **546**, 042045.
53 L. S. Chougala, M. S. Yatnatti, R. K. Linganagoudar, R. R. Kamble and J. S. Kadadevarmath, *J. Nano-Electron. Phys.*, 2017, **9**(4), 04005.
54 G. Agostini and C. Lamberti, *Charact. Semicond. Heterostruct. Nanostructures*, 2008, DOI: **10.1016/B978-0-444-53099-8.X0001-2**.
55 P. Mazierski, M. Nischk, M. Gołkowska, W. Lisowski, M. Gazda, M. J. Winiarski, T. Klimczuk and A. Zaleska-Medynska, *Appl. Catal., B*, 2016, **196**, 77–88.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

Published on 25 July 2023. Downloaded by University of Gdansk on 12/8/2025 4:08:55 PM.

56 M. Kozak, P. Mazierski, M. Baluk, J. Żebrowska, W. Lisowski, G. Trykowski, P. Skowron and A. Zaleska-Medynska, *Appl. Surf. Sci.*, 2023, **613**, 156009.
57 S. Hu, M. Liu, K. Li, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 581–587.
58 M. G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, D. Bahena, V. Briois, C. Colbeau-Justin, J. L. Rodríguez-López and H. Remita, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 5143–5154.
59 Z. Lin, X. Wang, J. Liu, Z. Tian, L. Dai, B. He, C. Han, Y. Wu, Z. Zeng and Z. Hu, *Nanoscale*, 2015, **7**, 4114–4123.
60 F. Guo, J. H. Guo, P. Wang, Y. S. Kang, Y. Liu, J. Zhao and W. Y. Sun, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 4834–4838.
61 M. Wang, Z. Li, Y. Wu, J. Ma and G. Lu, *J. Catal.*, 2017, **353**, 162–170.
62 Q. Xiang, J. Yu and M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6575–6578.
63 K. R. R. Gil, J. M. Spurgeon and N. S. Lewis, Silicon and tungsten oxide nanostructures for water splitting, in *Solar Hydrogen and Nanotechnology IV*, 2009, vol. 7408, pp. 79–89, DOI: **10.1117/12.825545**.
64 S. J. P. Varapragasam, S. Mia, C. Wieting, C. Balasanthiran, M. Y. Hossan, A. Baride, R. M. Rioux and J. D. Hoefelmeyer, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**(11), 8274–8282.
65 F. J. Méndez, A. González-Millán and J. A. García-Macedo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 14945–14954.
66 R. Sun, R. Wang, X. Liu, X. Chen, L. Che, H. Fan, X. Yang and Q. Guo, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13**, 3182–3187.
67 Y. Chen, L. Soler, M. Armengol-Profitós, C. Xie, D. Crespo and J. Llorca, *Appl. Catal., B*, 2022, **309**, 121275.
68 Y. Pellegrin and F. Odobel, *C. R. Chim.*, 2017, **20**, 283–295.
69 L. S. Daniel, H. Nagai, N. Yoshida and M. Sato, *Catalysts*, 2013, **3**(3), 625–645.
70 R. Liang, F. Jing, L. Shen, N. Qin and L. Wu, *Nano Res.*, 2015, **8**, 3237–3249.

Electronic Supplementary Material (ESI) for Catalysis Science & Technology.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2023

SUPPLEMENTARY INFORMATION

MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation

Mateusz A. Baluk[1], Paweł Mazierski[1], Aleksandra Pieczyńska[1], Kostiantyn Nikiforow[2], Grzegorz Trykowski[3], Tomasz Klimczuk[4], Adriana Zaleska-Medynska[1*]*

[1]Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

[2]Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

[3]Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Torun 87-100, Poland

[4]Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

*Adriana Zaleska-Medynska: adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl

*Mateusz A. Baluk: mateusz.baluk@phdstud.ug.edu.pl

P

Table S1. Particle size analysis of MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs and the resulting noble metal nanoparticles (average of 100 counts).

Sample	Size of particles (nm)	Size of noble metal nanoparticles (nm)
MOFs	width: 738.4 ± 235.9 thickness: 160.3 ± 24.4	-
MOFs/Au		47.0 ± 6.5
h-MOFs	width: 998.6 ± 241.6 thickness: 187.2 ± 42.7	-
h-MOFs/Au		98.3 ± 54.6
h-MOFs/Au0.5%		85.3 ± 37.3
h-MOFs/Au2.0%		108.8 ± 32.6
h-MOFs/Ag		38.7 ± 8.3
h-MOFs/Pt		26.6 ± 7.1
h-MOFs/Pd		113 ± 51.1
h-MOFs (total)	irregular	-
ch-MOFs	width: 393.2 ± 115.5 thickness: 94.5 ± 17.9	-
ch-MOFs/Au		33.8 ± 12.1
ch-MOFs/Ag		29.9 ± 7.7
ch-MOFs/Pt		41.9 ± 12.2
ch-MOFs/Pd		34.6 ± 15.7

Table S2. Determination of the chemical composition of h-MOFs and h-MOFs/Au by TEM/EDX analysis.

Area (sample)	Weight composition (%)	Atomic composition (%)
Area 1 (h-MOFs)	C 62.36%, N 5.92% O 17.94%, Ti 13.76%	C 73.92%, N 6.01% O 15.96%, Ti 4.09%
Area 2 (h-MOFs)	C 62.53%, N 6.40% O 16.74%, Ti 13.31%	C 74.80%, N 6.46% O 14.80%, Ti 3.93%
Area 3 (h-MOFs)	C 59.07%, N 6.39% O 22.67%, Ti 11.85%	C 69.86%, N 6.48% O 20.13%, Ti 3.51%
Area 4 (h-MOFs)	C 55.71%, N 2.97% O 11.20%, Ti 30.07%	C 75.06%, N 3.44% O 11.33%, Ti 10.16%
Area 5 (h-MOFs/Au)	C 35.73%, N 1.71% O 5.19%, Ti 15.79% Au 41.56%	C 75.07%, N 3.08% O 8.19%, Ti 8.31% Au 5.32%

Table S3. Results of the XPS analysis of the MOF and h-MOF samples.

	MOFs		h-MOFs	
	Position, eV B.E.	Concentration, %At	Position eV B.E.	Concentration, %At
O 1s a (Ti-O)	530.22	**9.18**	530.54	**1.42**
O 1s b (C=O)	531.78	**19.29**	531.85	**15.29**
O 1s c (-OH)	532.61	**3.36**	533.59	**18.4**
		31.83		**35.11**
Ti 2p a	458.88	**6**	458.6	**1.45**
Ti 2p b	457.35	**0.36**	459.72	**0.9**
		6.36		**2.35**
N 1s a (-NH_2)	399.57	**5.09**	399.11	**0.11**
N 1s b (res. DMF)	401.05	**1.04**	401.03	**0.27**
N 1s c (-NH^+)	402.93	**1.21**	402.98	**1.31**
		7.34		**1.69**
C 1s a (C-C)	284.8	**28.25**	284.8	**19.25**
C 1s b (C-O)	286.2	**9.1**	286.15	**16.73**
C 1s c (C-N, C=O)	286.96	**5.93**	286.9	**14.41**
C 1s d (COOH)	288.76	**10.41**	288.88	**6.61**
C 1s e (Pi electrons)	290.7	**0.79**	291	**3.85**
		54.48		**60.85**

Table S4. Results of the XPS analysis of the ch-MOF sample.

	ch-MOFs	
	Position, eV B.E.	Concentration, %At
O 1s a (Ti-O)	529.98	**55.03**
O 1s b (Ti-O vac)	530.97	**5.64**
O 1s c (C=O)	532.01	**2.73**
		63.4
Ti 2p	458.73	**25.33**
		25.33
N 1s	400.4	**0.46**
		0.46
C 1s a (C-C)	284.8	**8.15**
C 1s b (C-O)	286.42	**1.19**
C 1s d (COOH)	289.06	**1.47**
		10.81

Table S5. Results of the XPS analysis of the h-MOF/M samples.

	h-MOF/Au		h-MOF/Ag		h-MOF/Pd		h-MOF/Pt	
	Position, eV BE	Concentration, %at	Position, eV BE	Concentration, %at	Position, eV BE	Concentration, %at	Position, eV BE	Concentration, %at
O 1s a (Me-O)	530.56	**1.12**	530.44	**0.91**	530.49	**1.05**	530.67	**1.78**
O 1s b (C=O)	531.93	**15.68**	531.89	**15.7**	531.9	**15.3**	531.89	**15.38**
O 1s c (C-O)	533.63	**18.64**	533.62	**18.48**	533.57	**18.02**	533.59	**17.77**
O		**35.44**		**35.09**		**34.37**		**34.93**
Ti 2p a (Ti_2O_3)	458.57	**1.35**	458.52	**1.29**	458.59	**1.44**	458.61	**1.42**
Ti 2p b (TiO_2)	459.85	**0.64**	459.82	**0.63**	459.96	**0.67**	459.74	**0.87**
Ti		**1.99**		**1.92**		**2.11**		**2.29**
N 1s a (C-N)			399.78	**0.1**				
N 1s b (res. DMF)	400.92	**0.33**	401.4	**0.15**	400.93	**0.37**	400.57	**0.2**
N 1s b (-NH^+)	402.99	**1.19**	403.03	**0.98**	402.93	**1.03**	402.87	**0.9**
N		**1.52**		**1.23**		**1.4**		**1.1**
C 1s a (C-C)	284.8	**21.1**	284.78	**20.26**	284.78	**22.29**	284.8	**22.25**
C 1s b (C-O)	286.17	**15.82**	286.13	**16.13**	286.21	**17.57**	286.23	**18.45**
C 1s c (C-N, C=O)	286.89	**14.3**	286.88	**13.65**	286.88	**12.14**	286.89	**9.27**
C 1s d (COOH)	288.9	**6.65**	288.84	**6.28**	288.88	**6.89**	288.85	**6.33**
C 1s e (pi electrons)	291.21	**3.13**	290.89	**5.09**	291.13	**3.22**	290.67	**3.97**
							293.45	**1.41**
C		**61**		**61.41**		**62.11**		**61.68**
Metal	85.1	**0.03**	369.01	**0.33**	338.19	**0.02**		**0**
		0.03		**0.33**		**0.02**		**0**
	Au 4f		Ag 3d		Pd 3d		Pt 4f	

Table S6. Results of the XPS analysis of the ch-MOF/M samples.

	ch-MOF/Au		ch-MOF/Ag		ch-MOF/Pd		ch-MOF/Pt	
	Position, eV BE	Concentration, %at	Position, eV BE	Concentration, %at	Position, eV BE	Concentration, %at	Position, eV BE	Concentration, %at
O 1s a (Me-O)	530.01	**55.62**	529.74	**44.58**	529.92	**48.58**	529.82	**50.8**
O 1s a (Me-O vacancy)			530.55	**6.25**	530.8	**4.99**	530.84	**6.17**
O 1s b (C=O)	531.31	**4.58**	531.64	**3.19**	531.82	**3.59**	531.89	**3.51**
O 1s c (C-O)	532.46	**2.41**	532.56	**1.16**	532.83	**0.95**		
O		**62.61**		**55.18**		**58.11**		**60.48**
Ti 2p (TiO_2)	458.74	**24.08**	458.51	**21.85**	458.68	**22.51**	458.57	**23.07**
Ti		**24.08**		**21.85**		**22.51**		**23.07**
N 1s a (C-N)	400.22	**1.27**	400.42	**1.08**	400.35	**0.91**	400.12	**0.82**
N		**1.27**		**1.08**		**0.91**		**0.82**
C 1s a (C-C)	284.83	**7.74**	284.8	**14.88**	284.84	**14.22**	284.8	**10.53**
C 1s b (C-O)	286.15	**2.81**	286.27	**3.63**	286.25	**2.4**	286.19	**3.29**
C 1s c (C-N, C=O)			288.41	**0.97**	288.04	**0.66**		
C 1s d (COOH)	288.99	**1.33**	289.27	**1.63**	289.11	**1.05**	288.67	**1.61**
C		**11.88**		**21.11**		**18.33**		**15.43**
Metal	83.29	**0.16**	367.36	**0.62**	340.24	**0.08**	70.26	**0.19**
			368.06	**0.17**	342.01	**0.06**	72.9	**0.02**
		0.16		**0.79**		**0.14**		**0.21**
	Au 4f		Ag 3d		Pd 3d		Pt 4f	

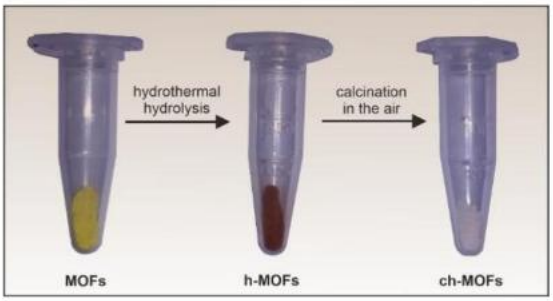


Fig. S1. Images of the samples obtained (from right to left: MOFs, h-MOFs, and ch-MOFs).

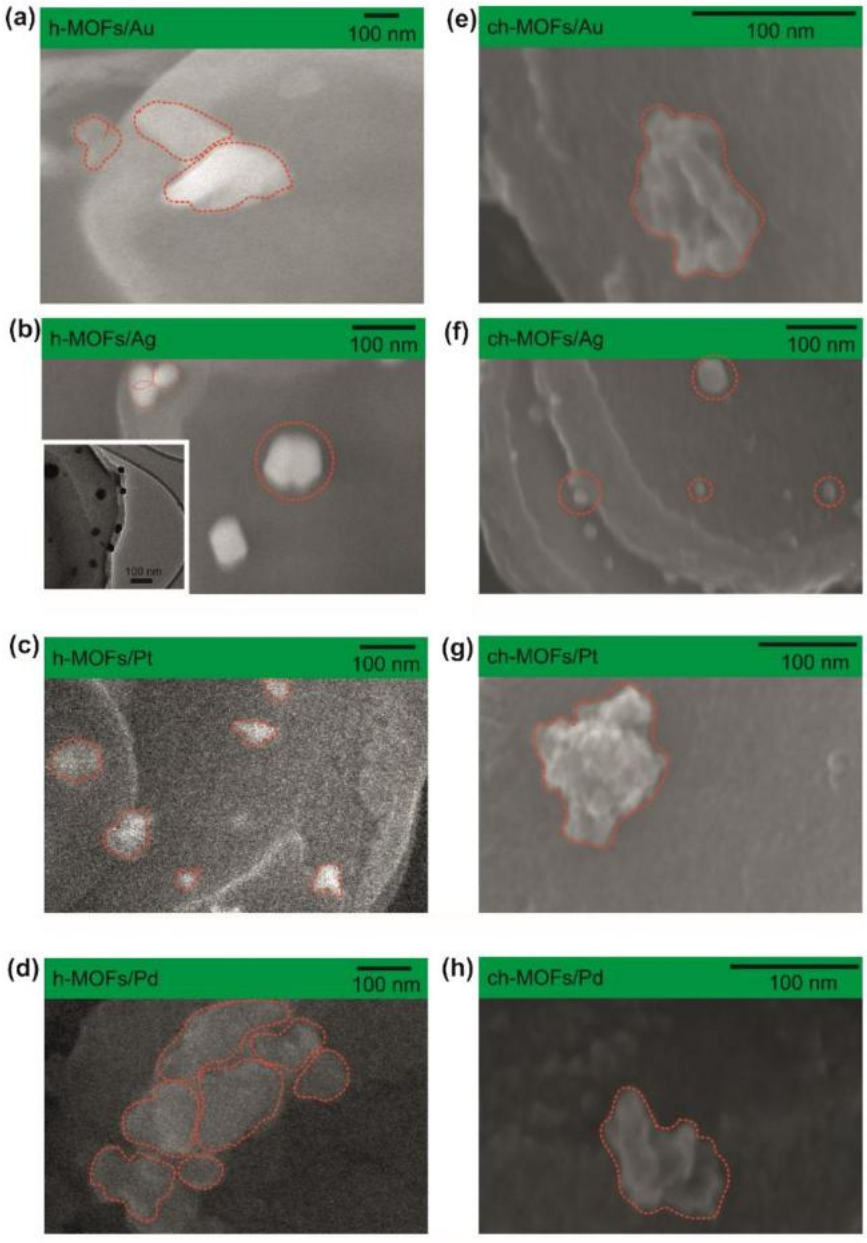


Fig. S2. SEM images of (a) h-MOFs/Au; (b) h-MOFs/Ag (with TEM image as inswert); (c) h-MOFs/Pt; (d) h-MOFs/Pd; (e) ch-MOFs/Au; (f) ch-MOFs/Ag; (g) ch-MOFs/Pt; (h) ch-MOFs/Pd

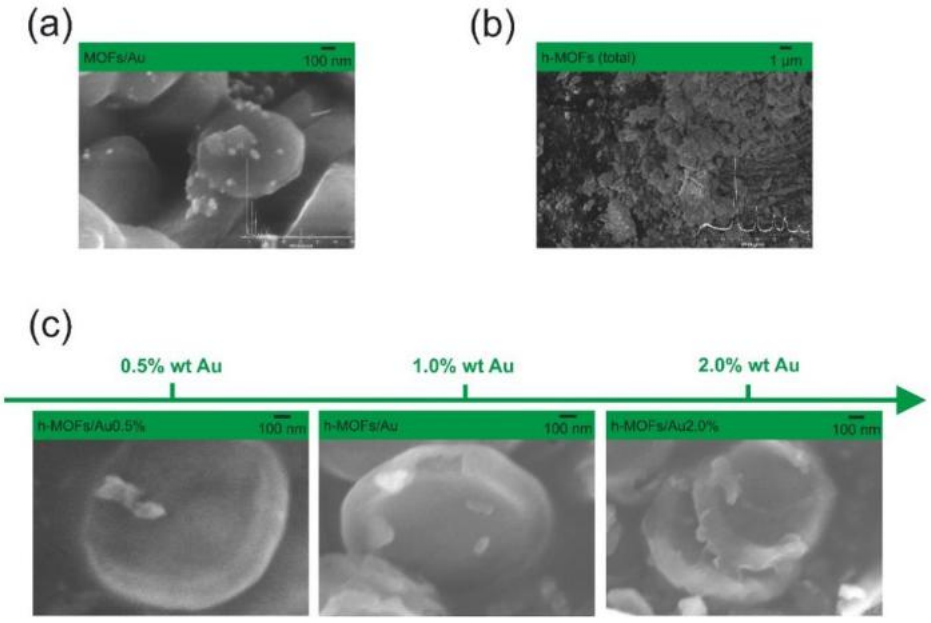


Fig. S3. SEM image of (a) MOFs/Au with XRD analysis as insert, (b) h-MOFs (total) with XRD analysis; and (c) h-MOF modifications with different amounts of Au (0.5, 1.0, and 2.0 wt%).

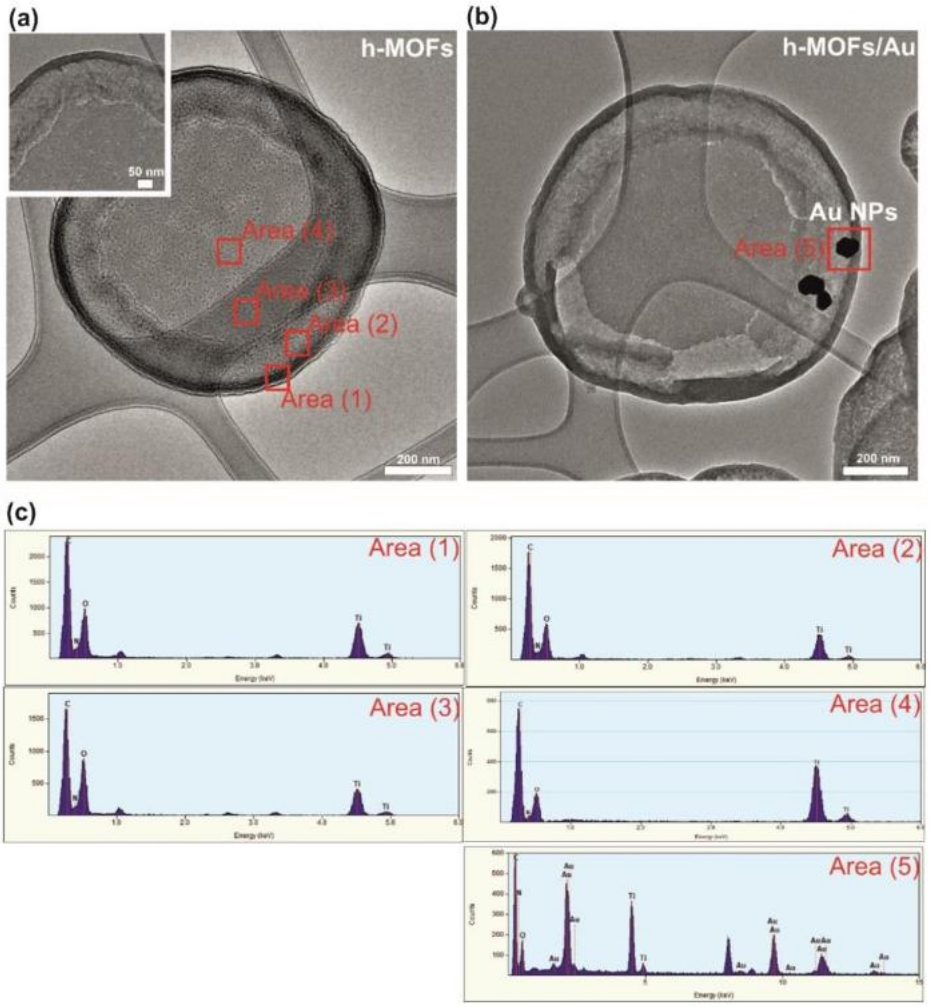


Fig. S4. TEM image of (a) h-MOFs and (b) h-MOFs/Au with (c) the corresponding EDS spectra.

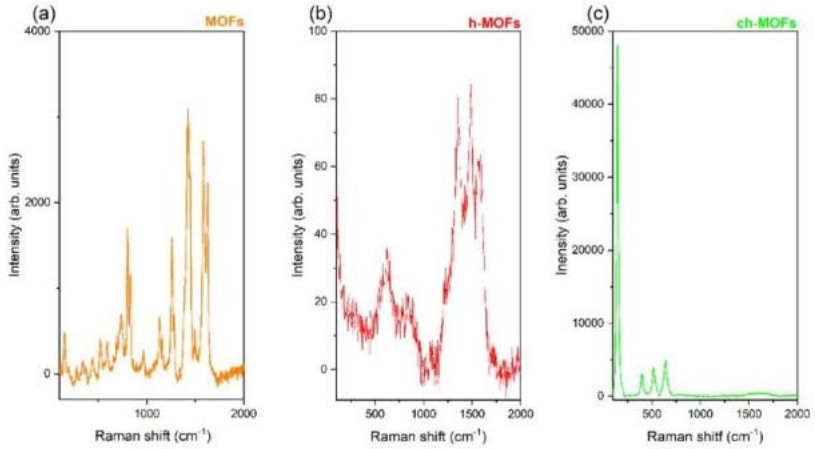


Fig. S5. Raman spectrum of MOF, h-MOF, and ch-MOF samples in the range of 100–2000 cm-

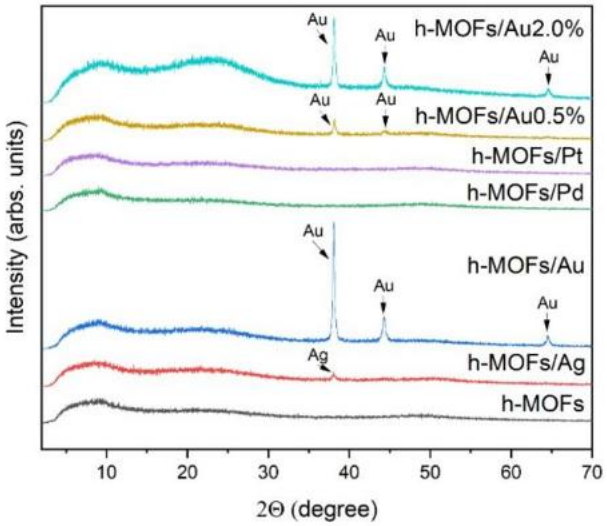


Fig. S6. XRD analysis for h-MOFs and modified samples in the range of 2–70° at 2Θ (degree).

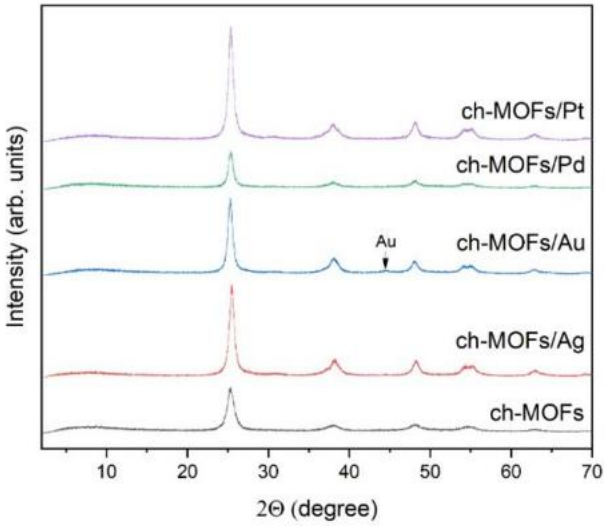


Fig. S7. XRD analysis for ch-MOFs and modified samples in the range of 2–70° at 2Θ (degree).

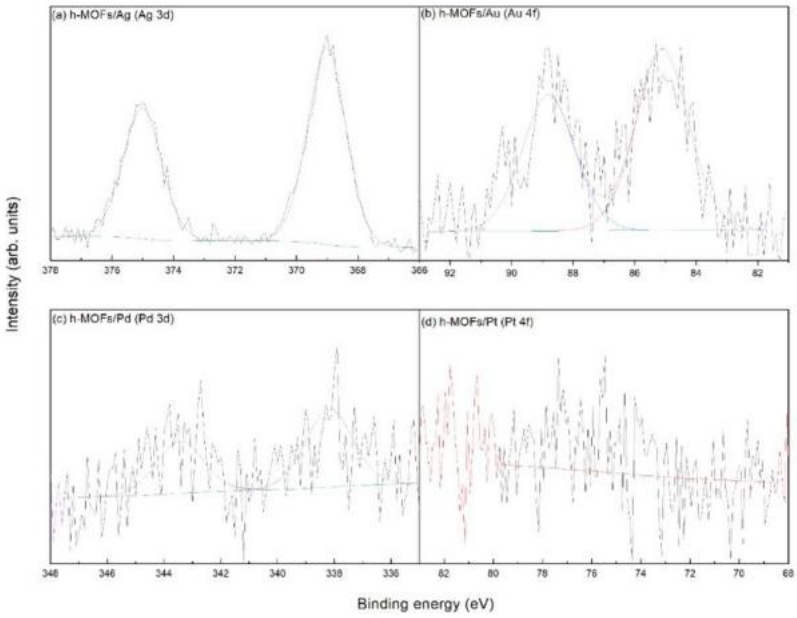


Fig. S8. High resolution spectra of the metals in the h-MOF/M samples: Ag 3d (a), Au 4f (b), P 3d (c), and Pt 4f (d).

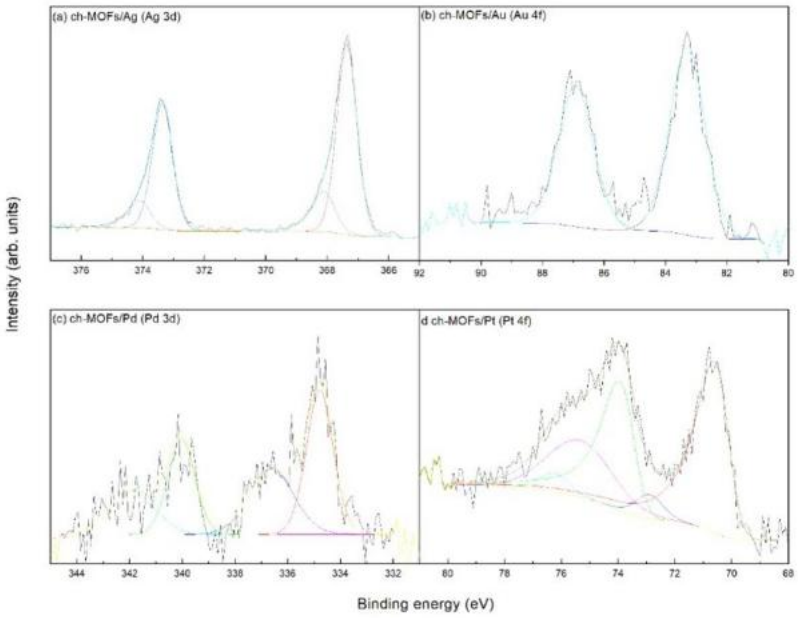


Fig. S9. High resolution spectra of the metals in the ch-MOF/M samples: Ag 3d (a), Au 4f (b), P 3d (c), and Pt 4f (d)

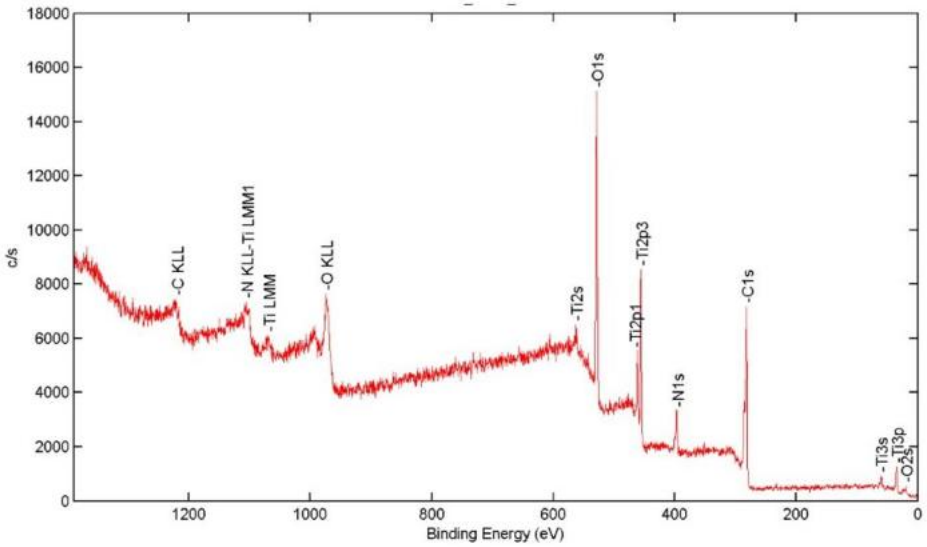


Fig. S10. XPS survey spectrum for a MOF sample.

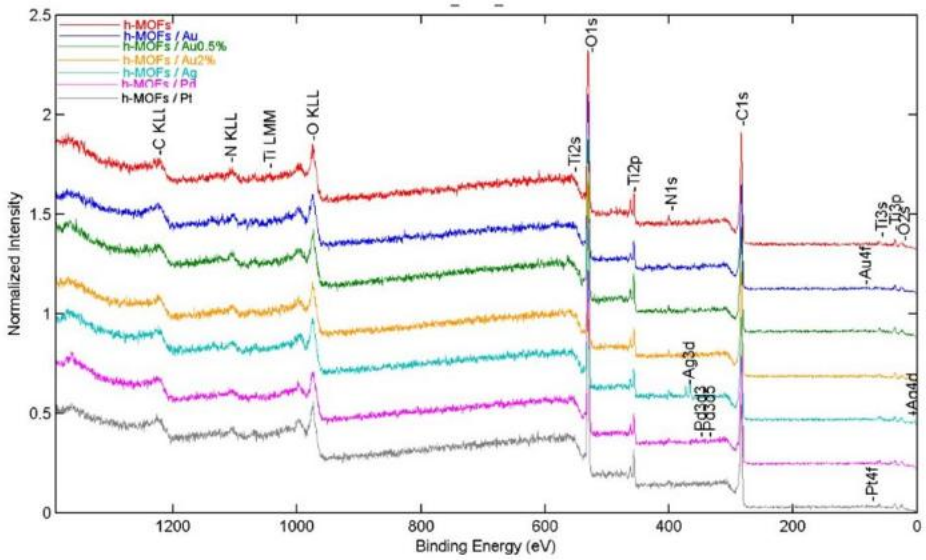


Fig. S11. XPS survey spectrum for h-MOF samples.

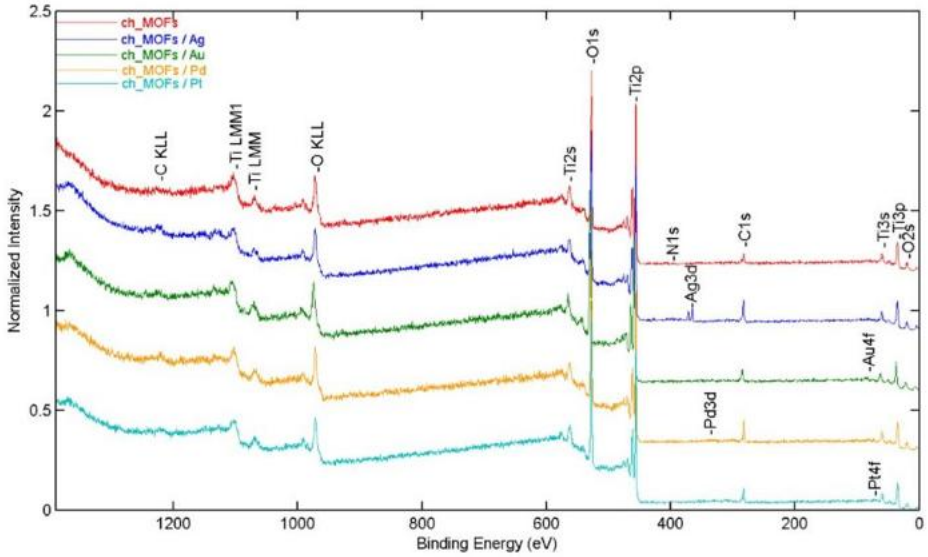


Fig. S12. XPS survey spectrum for ch-MOF samples.

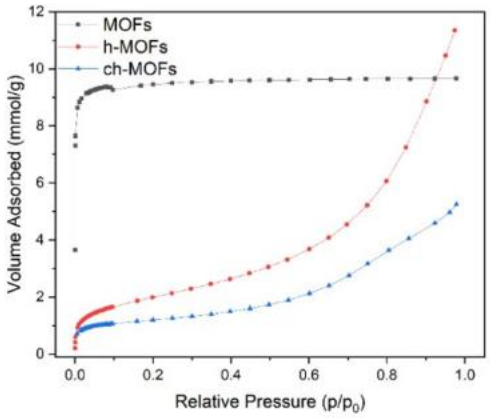


Fig. S13. Nitrogen adsorption BET isotherm of samples.

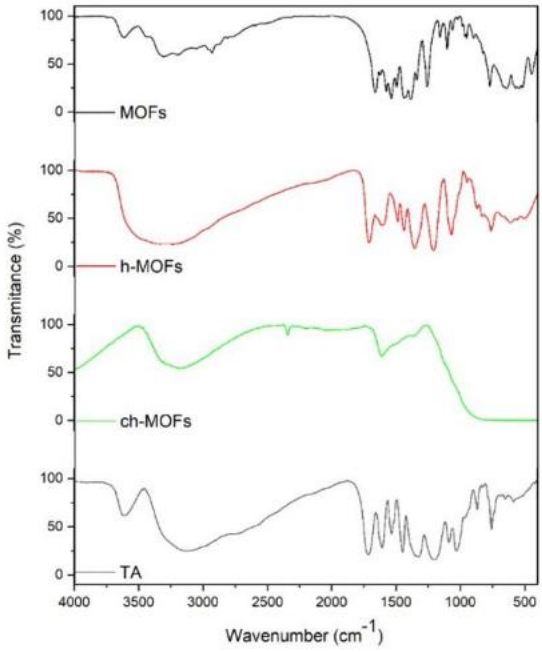


Fig. S14. FTIR spectra in the 400–4000 cm^{-1} range for the MOF samples and tannic acid (TA).

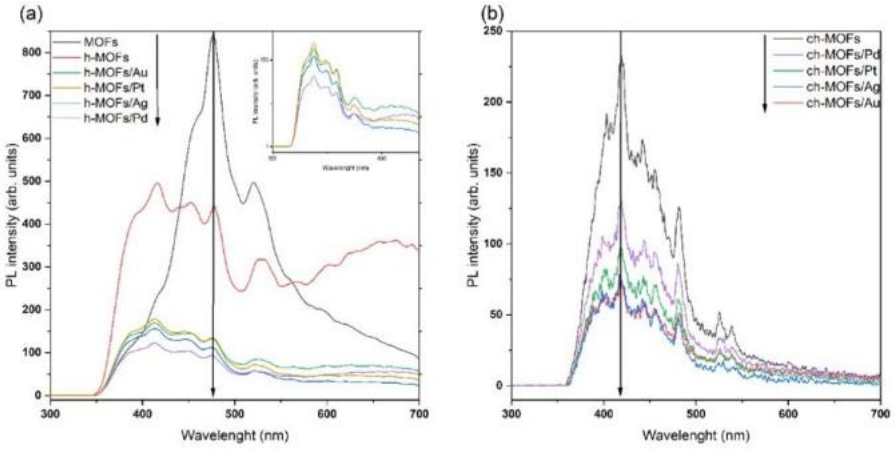


Fig. S15. PL spectra of (a) pristine MOFs and) hydrolyzed and (b) calcined composites of MOFs.

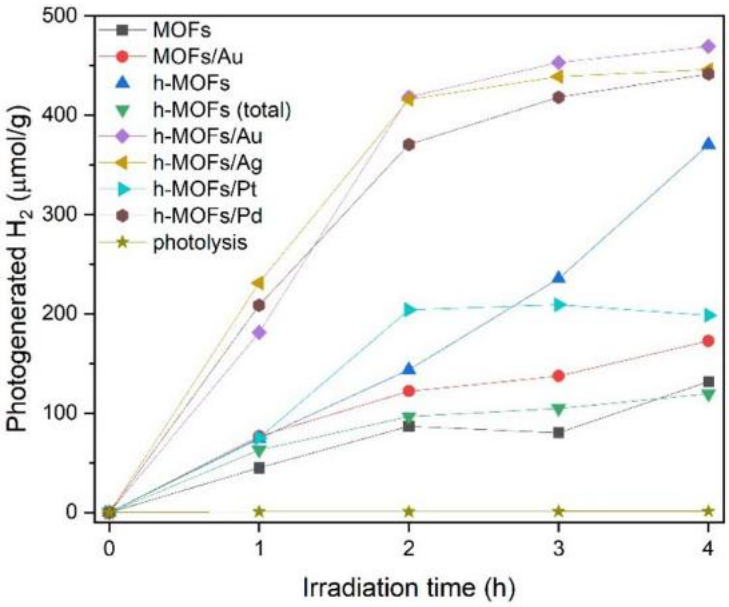


Fig. S16. Kinetics of hydrogen photogeneration in the presence of MOFs, h-MOFs, and corresponding noble metal–modified samples under UV-Vis irrigation.

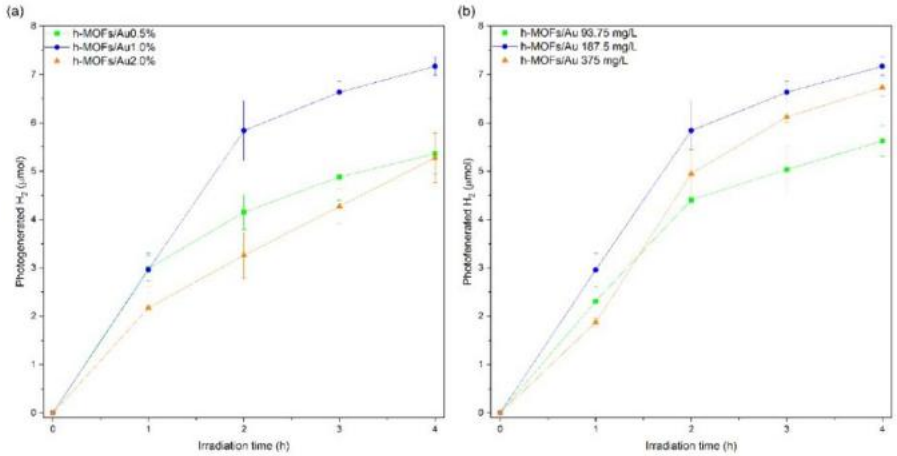


Fig. S17. Hydrogen evolution kinetics. (a) h-MOFs modified with different amounts of Au (% wt.) or (b) with different amounts of the h-MOFs/Au photocatalyst.

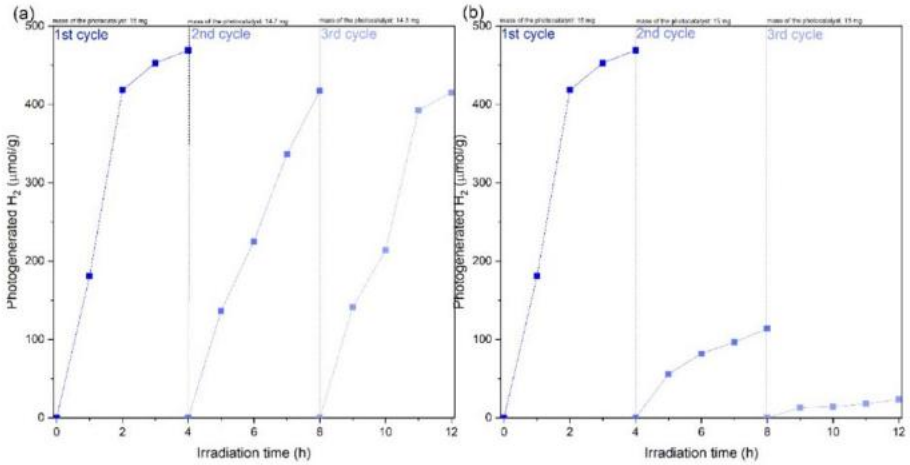


Fig. S18. Efficiency of hydrogen photogeneration in the presence of h-MOFs modified with Au under UV-Vis irradiation (a) over 3 cycles with electrolyte replacement, (b) over 3 cycles without electrolyte replacement.

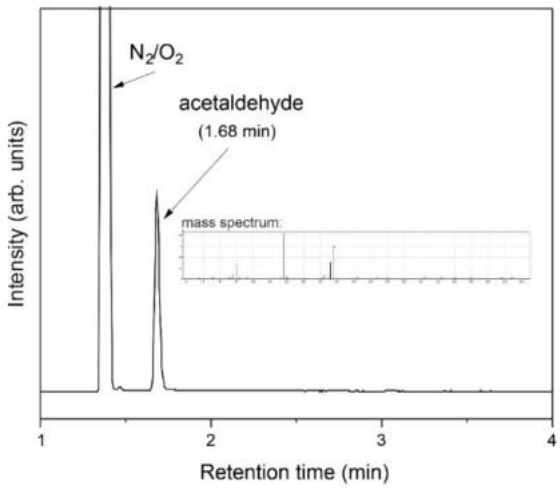


Fig. S19. Chromatograph produced by headspace-GC-MS analysis with signal from acetaldehyde highlighted (mass spectrum shown).

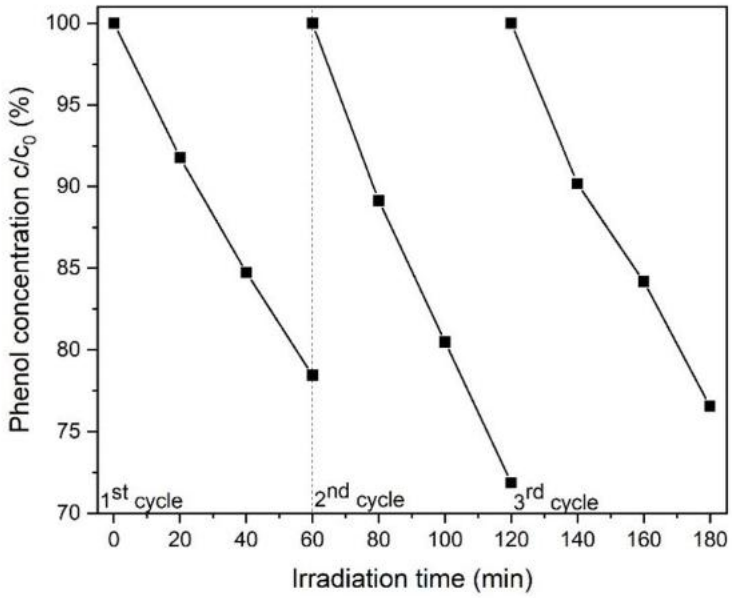


Fig. S20. Photostability of ch-MOFs/Au during three cycles of phenol photodegradation under Vis light.

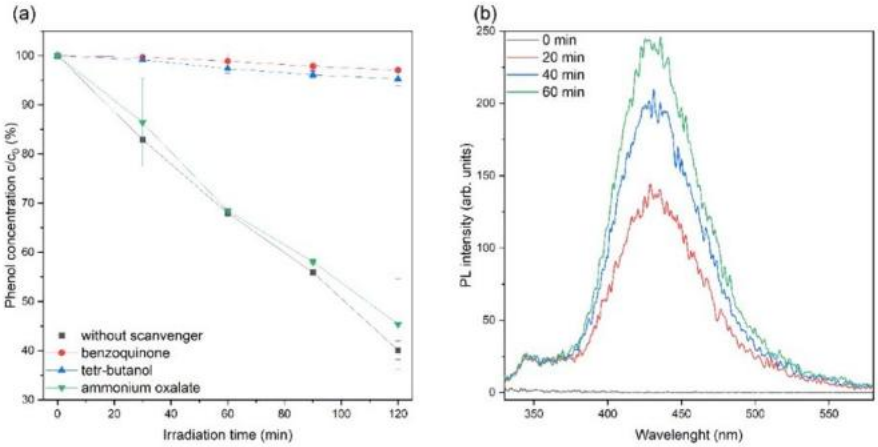


Fig. S21. (a) Photodegradation kinetics of phenol using ch-MOFs/Au in the presence of different scavengers under Vis light. (b) PL spectra changes of terephthalic acid solution over 60 min under Vis light irradiation using ch-MOFs/Au.

9.2. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A2) z materiałami uzupełniającymi

Applied Catalysis B: Environment and Energy 354 (2024) 124107

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environment and Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation

Mateusz A. Baluk [a,*,1], Aleksandra Pieczyńska [a,2], Paweł Mazierski [a,3], Malwina Kroczewska [b,4], Kostiantyn Nikiforow [c,5], Alicja Mikolajczyk [d,e,6], Joanna Dołżonek [f,7], Justyna Łuczak [b,8], Adriana Zaleska-Medynska [a,*,9]

[a] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, Gdansk 80-308, Poland
[b] Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Gdańsk 80-233, Poland
[c] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, Warsaw 01-224, Poland
[d] Laboratory of Environmental Chemoinformatics, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, Gdansk 80-308, Poland
[e] QSAR Lab Sp. Z o. o, Trzy Lipy 3, Gdansk 80-172, Poland
[f] Department of Environmental Analysis, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, Gdansk 80-308, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
metal-organic frameworks
Cu-modified MOFs
photoconversion of CO_2
visible light activity

ABSTRACT

Cu and Ag enhance the photocatalytic activities of metal–organic frameworks (MOFs) toward CO_2 conversion because of their CO_2 adsorption capacities and effects on the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) overpotentials of MOFs. However, to date, targeted introduction of metals into MOFs to achieve visible (Vis)-light-active photocatalysts for CO_2 photoconversion has not been realized. Herein, a series of amine-functionalized Ti MOF (NH_2-MIL-125(Ti))-based photocatalysts were successfully synthesized using metalation, incorporation, and photodeposition, allowing Cu and Ag incorporation into NH_2-MIL-125(Ti) and attainment of ultraviolet- and Vis-light-active photocatalysts. Notably, the most active photocatalyst obtained by post-synthetic metalation of NH_2-MIL-125(Ti) by Cu^{2+} (MOF_met_0.5%Cu) demonstrated excellent performance in photoreducing CO_2 to HCOOH: a conversion rate of 30.1 $umolg^{-1}h^{-1}$ and quantum yield of 1.18% at 380 nm. Photoconversion of CO_2 to HCOOH was further confirmed using $^{13}CO_2$. The novel approach proposed herein is a significant step toward clean energy production and environmental pollutant elimination.

Abbreviations: MOFs, Metal–organic frameworks; LUMO, Lowest unoccupied molecular orbital; NH_2-MIL-125Ti, Amine-functionalized Ti metal–organic framework; UV, Ultraviolet; HOMO, Highest occupied molecular orbital; SBUs, Secondary building units; GC/MS, Gas chromatography/mass spectrometry; NMR, Nuclear magnetic resonance; DMF, N,N-Dimethylformamide; AcN, Acetonitrile; AcA, Acetic acid; TPOT, TitaniumIV isopropoxide; AcN-d_6, Deuterated acetonitrile; DMSO-d_6, Deuterated dimethyl sulfoxide; TEOA, Triethanolamine; Met, Metalation; Pho, Photodeposition; Inc, Incorporation; Vis, Visible; DRS, Differential reflectance spectroscopy; PL, Photoluminescence; FTIR, Fourier transform infrared; SEM, Scanning electron microscopy; TEM, Transmission electron microscopy; EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy; BET, Brunauer–Emmett–Teller; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy; TGA, Thermogravimetric analysis; XRD, X-ray diffraction; IC, Ion chromatography; AQE, Apparent quantum efficiency; PCA, Principal component analysis; PCs, Principal components; 2D, Two-dimensional; HCA, Hierarchical clustering analysis; BE, Binding energy; NPs, Nanoparticles.

* Corresponding authors.
E-mail addresses: mateusz.baluk@phdstud.ug.edu.pl (M.A. Baluk), adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl (A. Zaleska-Medynska).
[1] Orcid: https://orcid.org/0000-0003-1174-5182
[2] Orcid: https://orcid.org/0000-0003-0920-8118
[3] Orcid: https://orcid.org/0000-0002-8674-0151
[4] Orcid: https://orcid.org/0000-0003-3161-0867
[5] Orcid: https://orcid.org/0000-0001-6135-8514
[6] Orcid: https://orcid.org/0000-0002-0019-8323
[7] Orcid: https://orcid.org/0000-0001-5595-7764
[8] Orcid: https://orcid.org/0000-0001-9939-7156
[9] Orcid: https://orcid.org/0000-0003-3817-296X

https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124107
Received 28 February 2024; Received in revised form 18 April 2024; Accepted 21 April 2024
Available online 22 April 2024
0926-3373/© 2024 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

1. Introduction

Environmental pollution and fossil fuel depletion are the main global issues that need to be addressed. Exploitation of fossil fuels has been linked to environmental degradation [1], ecosystem devastation, and the increase in the concentrations of CO_2 and other greenhouse gases in the atmosphere [2]. Therefore, developing new methods of energy and fuel production while simultaneously limiting environmental pollution is important. In this regard, photocatalytic reduction of CO_2 to useful fuels, such as methane, methanol, formic acid, and formaldehyde, using solar radiation exhibits considerable potential because it not only generates valuable chemical compounds using renewable source of energy (namely, solar energy), but also utilizes CO_2 as a substrate. However, new photocatalysts with high activities in the visible (Vis) light range and excellent selectivities are still in demand [3]. Recently, metal–organic frameworks (MOFs) have attracted significant interest as photocatalysts for CO_2 conversion. They are porous materials composed of secondary building units (SBUs) (that is, coordinated metal ions) joined by organic linkers [4]. MOFs are characterized by caged structures, large specific surface areas, and selectivities for chemical reactions. MOFs with open metal sites and specific groups (e.g.,–NH_2) in the linker demonstrate high CO_2 sorption capacities [4,5]. MOFs with photocatalytic properties exhibit outstanding sorption properties, and these MOFs include NH_2-MIL-125 (Ti) [6], NH_2-UiO-66 (Zr) [7], NTU-9 (Ti) [8], UiO-67 (Ce) [9], and PCN-222 (Zr) [10]. Their photocatalytic properties are ascribed to the presence of the -O-M-O- bonds, which result in the partially semiconducting natures of these MOFs [4,11].

For the practicality of MOFs in photocatalytic reactions such as hydrogen photogeneration and CO_2 photoconversion, MOFs should be characterized by appropriate highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) potentials, which must be between the reduction potentials of the photocatalytic reaction [12]. The amine-functionalized Ti MOF - NH_2-MIL-125 (Ti) is one of the promising MOFs for the photoconversion of CO_2. Nevertheless, only few studies have been reported on the application of NH_2-MIL-125 (Ti) for CO_2 photoconversion (Table 1), where pristine and modified NH_2-MIL-125 (Ti) have been applied for the photoconversion of CO_2 to HCOOH, methyl formate, methane, and CO. Different products were formed depending on the structure, modification, and form of MOF. Under Vis-light irradiation, Co/NH_2-MIL-125 (Ti) leads to HCOOH with a yield of 38.4 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} [13]. NH_2-MIL-125 (Ti/Ni) results in CO, CH_4, and H_2 with yields of 5, 0.5, and 0.25 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1}, respectively [14]. The rGO@NH_2-MIL-125 (Ti) composite generates methyl formate ($HCOOCH_3$) with a yield of 1116 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} [15], whereas pristine NH_2-MIL-125 (Ti) produces CO and CH_4 with yields of 8.25 and 1.01 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$, respectively [16]. Efforts are being made to increase the Vis-light activities of MOFs by modifying MOFs with various metals and compounds and manipulating the systems in which photoconversion occurs using different reaction media, photocatalyst concentrations, and processes. However, to date, the modification of NH_2-MIL-125 (Ti) with Cu and Ag to improve its CO_2 photoconversion activity has not been investigated. Ag or Cu modifications can potentially increase the separation of excited charges in photocatalysts [17–19] and enhance the photocatalytic activities under Vis-light irradiation [20] and photoreduction properties of photocatalysts [21]. Moreover, Cu is the only metal that exhibits high selectivity for the electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons (including CH_4 and C_2H_4) [22–24]. Furthermore, theoretical calculation of the overpotential of CO_2 reduction to CH_4 indicates that the overpotential of CO_2 reduction to CH_4 over Cu is the closest to the volcano peak among those for all metal electrode materials [25]. Thus, the Cu ions/clusters included in the MOF structure demonstrate additional catalytic activities, enhancing the overall efficiency of the hybrid system. To the best of our knowledge, only Ao et al. [26] have reported a study on the Cu modification of NH_2-MIL-125 (Ti) (NH_2-MIL-125 (Ti/Cu)), and NH_2-MIL-125 (Ti/Cu) exhibited better properties in the photocatalytic degradation of organic pollutants (for instance, phenol and methyl blue). Several studies have described the impacts of modifying NH_2-MIL-125 (Ti) with Ag on the performances of NH_2-MIL-125 (Ti) in acetaminophen photodegradation [19] and water-splitting reactions [18]. Nevertheless, to the best of our knowledge, no information is available on the application of Cu- and/or Ag-modified NH_2-MIL-125 (Ti) for CO_2 photoconversion.

According to the theory of building units of MOFs reported by Prof. Yaghi, Cu can form SBUs or can become a part of the organic linker (metallolinker), whereas Ag can be incorporated into MOFs in the form of complexes only via modification of the linker [4]. Herein, we demonstrated that Cu-modified NH_2-MIL-125 (Ti) exhibited high performance in CO_2-to-HCOOH photoconversion under Vis-light irradiation (>420 nm). We speculated that different methods of NH_2-MIL-125 (Ti) modulation might affect the photoactivity of NH_2-MIL-125 (Ti); therefore, modifications of octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) with Ag, Cu, and both Ag and Cu were realized by three methods: (*i*) metalation (post-synthetic addition of a metal to coordinating groups), (*ii*) photodeposition (post-synthetic formation of metal/metal oxide nanoparticles (NPs) on MOF surfaces), and (*iii*) incorporation (introduction of a second metal during MOF production and partial replacement of Ti). Effects of the type and amount of metal were systematically analyzed. The obtained materials demonstrated high porosities, high CO_2 sorption capacities, and high CO_2 photoconversion efficiencies under Vis-light irradiation. To prove that the detected HCOOH originated from CO_2 photoconversion and explain the mechanism of this reaction, photoconversion studies were performed using ^{13}C-labeled CO_2 followed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

Table 1
Comparison of the most important currently available literature data on CO_2 photoconversion in the presence of NH_2-MIL-125 (Ti)-based photocatalysts and our results.

Sample name	Conditions for CO_2 conversion	Product and yield	Ref.
Co/NH_2-MIL-125 (Ti)	50 mg MOF in 60 mL AcN/TEOA (5/1, v/v), 300 W Xe lamp with UV-cutoff filter λ >420 nm	HCOOH38.4 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$	[13]
NH_2-MIL-125 (Ti/Ni)	20 mg MOF on the glass fiber in 3 mL AcN and 1 mL TEOA, 30 kPa CO_2, 300 W Xe lamp, λ >350 nm	CO: 5 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$ CH_4: 0,5 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$ H_2: 0,25 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$	[14]
rGO@NH_2-MIL-125 (Ti)	30 mg MOF in 30 mL MeOH, 300 W Hg lamp	$HCOOCH_3$: 1116 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$	[15]
NH_2-MIL-125 (Ti)	10 mg MOF in 15 mL AcN, 1 mL H_2O, 3 mL TEOA, 300 W lamp Xe with UV-cutoff filter AM 1.5 G	CO: 8.25 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$ CH_4: 1.01 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$	[16]
PCN-222 (H_2)	2 mg MOF in 2 mL of 20 mM EG in water, 300 W lamp Xe with UV-cutoff filter λ >420 nm	HCOOH: 10.2 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$	[47]
NH_2-UiO-66 (Zr)	50 mg MOF in 60 mL AcN/TEOA (5/1, v/v), 500 W Xe lamp with UV-cutoff filter λ >420 nm	HCOOH: 26.4 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$	[48]
MOF_met_0.5% Cu	50 mg MOF in 20 mL AcN/TEOA (9/1, v/v), 1000 W Xe lamp with UV-cutoff filter λ >420 nm	HCOOH: 30.1 μmol$h^{-1}g_{cat}^{-1}$ (AQY – 1.18%)	This work

2. Experimental

2.1. Materials

N,N-Dimethylformamide (DMF, p.a.), ethanol (EtOH, 99.8%), acetonitrile (AcN, >99.9%), and silver chloride (p.a.) were purchased

from POCh (Poland). Methanol (MeOH, p.a.) and acetic acid (AcA, 99.9%) were procured from Stanlab (Poland). 2-Aminoterephthalic acid (98%), titanium(IV) isopropoxide (TPOT, 98%), deuterated acetonitrile (AcN-d_6, 99.8%), deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d_6, 99.8%), and C–^{13}C dioxide (99%) were purchased from Merck (Germany). Triethanolamine (TEOA) (99.8%) and copper nitrate hexahydrate (p.a.) were procured from Chempur (Poland).

2.2. Preparation of NH_2-MIL-125 (Ti)

NH_2-MIL-125 (Ti) (termed MOF hereinafter) was prepared via solvothermal synthesis [16]. 2-Aminoterephthalic acid (2.24 g) was dissolved in a mixture of 88 mL of mixtures of DMF, MeOH, and AcA in a 9/1/1 ratio (v/v/v). After dissolution 2.4 mL TPOT was added to the resulting mixture followed by incubation in an ultrasonic bath for 10 min. Thereafter, the acquired mixture was transferred to a Teflon cartridge followed by placement in an autoclave. The reaction was conducted at 150 ℃ for 24 h. To remove impurities from the MOF surface after synthesis, the first purification step was performed in which the powder was washed three times with DMF and MeOH and then washed with boiling DMF for 5 h [27]. Subsequently, it was washed three times with DMF and MeOH. Finally, the obtained material was activated for 3 days in MeOH followed by drying in a vacuum dryer at 200 ℃ for 5 h. The synthesis yield was 1.2 g.

2.3. Fabrication of modified NH_2-MIL-125 (Ti)

NH_2-MIL-125 (Ti) was modified with Cu, Ag, and a mixture of Cu and Ag by two post-synthetic methods (namely, metalation (met) and photodeposition (pho)) and one in-synthetic method (that is, incorporation (inc)). Detailed information about the acquired samples is provided in Table 2. All modified samples were reheated at 200 ℃ for 5 h under vacuum. Samples modified via inc before drying were purified in the same manner as that used for pristine MOF.

In metalation and photodeposition, pristine NH_2-MIL-125 (Ti) was prepared and then modified. In metalation, 200 mg MOF was added to 10 mL AcN in a scintillation vial. Cu^{2+} and Ag^+ precursor ($Cu(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$ and $AgNO_3$, respectively) solutions were added to the abovementioned MOF suspension to achieve a suspension with an appropriate weight ratio of metals and MOF. Theoretical amount of Cu in MOF was in the range of 0.25–1 wt%, whereas that of Ag was 0.5 wt%. Thereafter, the suspension was stirred for 24 h in the dark. Then, the resulting sample was centrifuged and washed three times with AcN and three times with MeOH followed by drying at 200 ℃ for 5 h in a vacuum dryer. The materials obtained using this method were denoted as MOF_met_x%metal (where x is the proportion of metal in MOF).

Table 2
Pristine and modified MOF samples.

Sample label	Type of synthesis method	Type of metal used as a modifier	Metal amount (wt%)
MOF	Solvothermal	-	-
MOF_**met**_0.5%Cu	Solvothermal synthesis followed by metalation	Cu	0.5%
MOF_**met**_0.5%Ag		Ag	0.5%
MOF_**met**_0.5% Cu0.5%Ag		Ag Cu	0.5% 0.5%
MOF_**met**_0.25% Cu		Cu	0.25%
MOF_**met**_1.0%Cu		Cu	1.0%
MOF_**pho**_0.5%Cu	Solvothermal synthesis followed by photodeposition	Cu	0.5%
MOF_**pho**_0.5%Ag		Ag	0.5%
MOF_**pho**_0.5% Cu0.5%Ag		Ag and Cu	0.5%
MOF_**inc**_0.5%Cu	Solvothermal synthesis in the presence of metal ions	Cu	0.5%
MOF_**inc**_0.5%Ag		Ag	0.5%
MOF_**inc**_0.5% Cu0.5%Ag		Ag and Cu	0.5%

In photodeposition, 200 mg MOF was suspended in 20 mL ethanol, and the resulting suspension was transferred to a quartz reactor. Subsequently, a solution of Cu^{2+} ($Cu(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$) and/or Ag^+ ($AgNO_3$) was introduced into the suspension to acquire 0.5 wt% Cu- or/and 0.5 wt % Ag-modified MOF. Before deposition, O_2 was eliminated from the reactor by purging the reactor with N_2. To photodeposit Cu and Ag NPs, the resulting solution was irradiated with ultraviolet (UV)-Vis radiation (1000 W Xe lamp) for 1 h. The obtained material was centrifuged and washed three times with ethanol and methanol followed by drying at 200 ℃ for 5 h in a vacuum dryer. The samples acquired by this method were termed MOF_pho_x%metal (where x is the proportion of metal in MOF).

In the case of MOF modification by incorporation, a precursor solution of Cu^{2+} ($Cu(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$) and/or Ag^+ ($AgNO_3$) was introduced into a mixture of DMF/MeOH/AcA during the solvothermal synthesis of MOF. The amount of Cu and/or Ag was equal to 0.5% by weight relative to that of MOF obtained under the same conditions. Production and purification conditions for the modified MOF were identical to those employed for pristine MOF. The samples acquired via this method were denoted as MOF_inc_x%metal (where x is the proportion of metal in MOF).

2.4. Characterizations of pristine and modified MOFs

Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was conducted using a UV-Vis spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2600) in the wavelength range of 300–800 nm.

Photoluminescence (PL) spectra were recorded using an LS-50B luminescence spectrometer (Perkin Elmer) equipped with a Xe discharge lamp in the wavelength range of 300–700 nm at an excitation wavelength of 300 nm.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were obtained using an FTIR spectrometer (Nicolet iS5, Thermo Fisher) across a wavelength range of 400–4000 cm^{-1} using KBr as both a blank and matrix for the sample (10 wt% sample in KBr).

Morphological analyses were performed by scanning electron microscopy (SEM) using JEOL JSM-7610 F (JEOL) and transmission electron microscopy (TEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using Titan G2 60–300 FEI (Field Electron and Ion Company).

Inductively coupled plasma (ICP) analysis of Cu and Ag was performed by EkotechLab (Poland) in accordance with PN EN ISO 11885:2009.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area, pore size and volume, and CO_2 sorption measurements were conducted using a Micro 200 sorption analyzer (3 P Instrument). CO_2 sorption test was performed under pressure in the range of up to p/p_0 (where p is the gas pressure and p_0 is the atmospheric pressure) - 0.97, which was approximately 1 bar in the range from −50–25 ℃, with a dosing rate of 30 mLg^{-1}. Pore size distribution was calculated using the Horvath-Kawazoe/Saito-Foley method, and heat of adsorption was evaluated using the 3 P-Instrument PAS program.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted using a PHI 5000 VersaProbe spectrometer (Physical Electronics Incorporated) under the following conditions: monochromatic Al Kα radiation ($h\nu$ = 1486.6 eV) and an X-ray source operating at 25 W, 15 kV, a spot size of 100 μm, a pass energy of 23.5 eV, and an energy step of 0.1 eV. The acquired XPS spectra were examined by CasaXPS using the set of the sensitivity factors native for the hardware. Shirley background and Gaussian–Lorentzian peak shapes were utilized for the deconvolution of all spectra.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using Mettler Toledo TGA 2 (Mettler Toledo) in the temperature range of 50–800 ℃ at a heating rate of 10 ℃ min^{-1} under N_2 flow (50 mL min^{-1}).

X-ray diffraction (XRD) was conducted using a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer (Rigaku Corporation) equipped with Cu Kα irradiation in

the 2θ range of 20–70.

2.5. Photocatalytic conversion of CO_2

Due to the difficulty in investigating the efficiency of CO_2 photoconversion caused by the production of fuels from the reaction of impurities existing on the photocatalyst rather than from CO_2 reduction [28], a series of processes were employed to purify the achieved materials. Before main photoconversion, MOFs were subjected a second purification step to remove impurities that could be converted to HCOOH or could interfere with the determination of HCOOH via ion chromatography (IC) by elution at the same retention time.

For this, various cleaning methods described in Supplementary Information (SI) (Text S1) were analyzed, and finally, photopurification was chosen as the best method for eliminating impurities from the photocatalysts. For each CO_2 photoconversion, 50 mg photocatalyst was suspended in a mixture of AcN and TEOA (9/1, v/v) with a total volume of 20 mL. Before each process, photopurification was performed for 2 h by continuously passing a N_2 stream via the system. After photopurification, the photocatalyst sample was centrifuged at 11,000 rpm followed by cleaning thrice with AcN. Thereafter, the purified photocatalyst was resuspended in AcN and TEOA (9/1, v/v) followed by transfer to a reactor with a quartz window and sealing with a rubber septum. Then, the electrolyte containing the photocatalyst was saturated with CO_2 by passing CO_2 gas via the reactor for 30 min at a flow rate of 0.4 $Lmin^{-1}$. Subsequently, the reactor was positioned near the radiation source (a 1000 W Xe lamp, Oriel) with a GG420 cut-off filter ($\lambda > 420$ nm). Samples (1 mL) were obtained at 1-h intervals during 4 h of illumination. Additionally, photoprocesses were conducted using the same conditions (namely, under UV-Vis and Vis-light irradiations) under a N_2 atmosphere and after CO_2 saturation in the dark. Liquid products (such as HCOOH) were examined by IC. Furthermore, the gas phase was analyzed to investigate the generation of other photoconversion products (including H_2, CO, and CH_3OH). The corresponding methodology is explained in SI (Text S2).

For MOF_met_0.5%Cu, a photocatalytic stability test was performed for over three cycles. After each cycle, the material was centrifuged followed by cleaning three times with AcN and drying at 60 °C. Additionally, for the analysis of the liquid sample after CO_2 photoconversion, the sample was analyzed as a mixture of 150 mgr KBr with 15 μL of the test sample (a mixture of 150 mgr KBr and 15 μL of AcN/TEOA mixture, 9/1, v/v, was used as a blank) using FTIR spectrometer (Nicolet iS5, Thermo Fisher).

2.6. Action spectrum analysis

Action spectrum measurements were conducted for MOF_met_0.5% Cu using the previously photopurified MOF_met_0.5%Cu (5 g) in a 2 mL solution of AcN/TEOA (9/1, v/v) saturated with CO_2. The reaction mixture was irradiated at monochromatic wavelengths (380, 400, 420, 440, 460, 480, and 500 nm) for 6 h. Light intensity was measured using an optical power meter (ILT2400, International Light Technologies). During the experiments, the reactor was maintained at 18 C, and the reaction mixture was continuously stirred. Liquid samples were examined by IC to determine the HCOOH concentration. Apparent quantum efficiency (AQE) as a function of wavelength was calculated based on the ratio of the rate of electron consumption to the flux of incident photons by speculating that two photons were required according to reaction stoichiometry [29,30]. AQE (%) was evaluated as follows:

$$AQE = \frac{N \times r}{P \Big/ \frac{hc}{\lambda}} \times 100\%$$

where N is the number of electrons needed to reduce CO_2 to HCOOH, r represents the rate of production of HCOOH molecules (mol s^{-1}), P is the irradiation intensity (m W), h is the Planck constant (6.6261×10^{-34} J s), c denotes the speed of light in vacuum (2.998×10^8 m s^{-1}), and λ is the wavelength of light (m).

2.7. Photoconversion study with $^{13}CO_2$

To confirm the formation of HCOOH via CO_2 photoconversion, a study with isotopically labeled $^{13}CO_2$ was performed using MOF_met_0.5%Cu (12.5 mg) in 5 mL AcN-d_6 under Vis-light irradiation ($\lambda > 420$ nm) for 10 h. The generated HCOOH was analyzed using ^{13}C NMR spectroscopy and GC/MS. ^{13}C NMR spectroscopy was conducted using a Bruker AVANCE III 700 MHz spectrometer, and undiluted liquid samples after photoconversion were directly investigated by NMR spectroscopy. To analyze HCOOH by GC/MS, derivatization was performed. For this, 1 mL liquid product was added to a glass vial (20 mL) containing 1 mL water with 0.1 mL concentrated H_2SO_4. Then, 1 mL ethanol was immediately introduced into the resulting mixture before analysis followed by heating at 80 °C under continuous stirring for 10 min. The derivatized product ethyl formate was examined by headspace GC/MS (GC-2010 Plus and GCMS-QP2010 SE Gas Chromatograph Mass Spectrometer, Shimadzu) using a SH-Stabliwax column; He was used as the carrier gas (injection volume: 200 μL, column temperature: 30 °C, purge flow: 3.0 mL min^{-1}, ion source temperature: 200 °C, and mass detection range: m/z 2–200). The entire mass spectrum and fragment ions at m/z of 74 and 75 (ethyl formate and ethyl [^{13}C] formate) were analyzed. In all analyses, the photoconversion products of normal CO_2 and standard solutions of HCOOH were investigated for comparison.

Additionally, ^1H NMR spectroscopy was conducted by a Bruker AVANCE III 700 MHz spectrometer. For this, liquid samples (10 μL) after photoconversion were added to a specific glass tube for NMR spectroscopy followed by the introduction of 0.5 mL DMSO-d_6.

2.8. Chemoinformatic analysis

In this study, principal component (PC) analysis (PCA) and experimental results were utilized to categorize a set of Cu and Ag MOFs according to their structural similarities. Subsequently, PCA was performed to determine potential correlations between the structures of the synthesized NH_2-MIL-125 (Ti)-based photocatalysts and their efficiencies in the photoreduction of CO_2.

PCA is a statistical technique commonly employed to simplify data by compression. This involves creating a new set of unrelated vectors from the initial dataset and examining the similarities between the investigated objects. In PCA, fresh variables, known as PCs, are formed as linear combinations of the original variables. The first PC accounts for the most significant portion of the variance in the original data matrix, whereas subsequent PCs explain the remaining unexplained variance. Essentially, each object in the original matrix is represented by a set of PCs rather than by original variables. With an increase in the number of PCs, the percentage of total variance explained decreases. Consequently, the number of PCs is typically substantially lower than that of the original variables because the total variance of the data is condensed into the initial PCs. Moreover, all PCs are orthogonal; that is, they are uncorrelated with each other, which is valuable during the analysis of potential similarities between objects. Thus, the information derived from an experimental study on the structures of chemicals was translated into numerical variables (so-called descriptors). Then, structural representations defined by the descriptors of the Cu and Ag MOFs were demonstrated in a two-dimensional (2D) space described by the first and second PC, as indicated by a score plot. To attribute physical meaning to each PC, we adhered to Malinowski's rule, considering only the contributions of descriptors with normalized loadings higher than 0.7 as significant.

Additionally, 2D hierarchical clustering analysis (HCA) unsupervised machine learning based on connecting similarities between objects in

the space of physicochemical characteristics mapped on the descriptor values and Euclidean distances was established.

3. Results and discussion

3.1. Morphologies of pristine and modified MOFs

Surface morphologies of the acquired materials were carefully examined. The obtained MOF particles exhibit octahedral shapes with sizes of 480 ± 153 nm. SEM images (Fig. S1a) reveal that the as-received pristine MOF comprises several impurities (e.g., reagent residues). Therefore, its purification included boiling in DMF at 155 C for 5 h [27] and activation in MeOH for 3 days (Fig. S1b). Then, the material was heated in a vacuum dryer at 200 C for 5 h (Fig. S1c) to evaporate residual solvents. Figures S1d and e show the SEM images of the samples after cleaning in EtOH and AcN/TEOA; nevertheless, these methods were not ultimately selected.

Fig. 1 depicts the SEM images of the purified MOF samples. Pristine MOF (Fig. 1a and S2) and all materials attained by post-synthetic methods (namely, met and pho) demonstrate octahedral structures with sizes in the range of 480 ± 153 nm. Ag and/or Cu modification of MOF by metalation induced small surface defects in the material (Fig. 1b and S2), and no metal NPs were observed. In the cases of MOF_pho_0.5% Ag (Fig. 1e and S2) and MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag (Fig. 1f and S2), spherical Ag NPs were generated on the MOF surfaces (Fig. 1), whereas NPs of copper oxides were detected in the cases of MOF_pho_0.5%Cu (Fig. 1c and S2) and MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag (Fig. 1f and S2). Sizes of the MOFs modified by incorporation were bigger than that of pristine MOF: 694 ± 174, 554 ± 116, and 637 ± 276 nm for MOF_inc_0.5%Cu (Fig. 1d and S2), MOF_inc_0.5%Ag, and MOF_inc_0.5%Cu0.5%Ag, respectively.

3.2. Investigations of crystal structures, surface compositions, and optical properties via XRD, FTIR, ICP, DRS, and XPS

XRD patterns of the pristine and modified MOFs in the 2θ range of 2–40° are shown in Fig. 2 and S3. All materials exhibit high crystallinities with similar diffraction peaks at 2θ = 6.6, 9.4, 9.6, 11.5, 13.4, 14.8, 15.2, 16.5, 17.8, 18.8, 19.4, 20.5, 21.6, 22.4, 23.3, 24.2, 24.8, 26.1, 27.9, 29.5, 32.4, 33.8, and 34.2, typical signals for pristine MOF [6,11, 26]. Peaks related to Ag NPs and Cu and Ag oxides were not noticed for all modified MOFs. The absence of peaks of these compounds is associated with their low concentrations in the fabricated materials [11].

FTIR spectra of the pristine and modified MOFs in the range of 500–4000 cm^{-1} are depicted in Fig. S4. The spectrum of pristine MOF (black line) reveals distinct peaks characteristic of the MOF structure: (1) typical vibrational bands in the 1400–1670 cm^{-1} region associated with the amine group of 2-aminoterephthalic acid in the coordinated Ti structure [31], (2) signals at 450–770 cm^{-1} corresponding to Ti-O vibrations [31], and (3) signals at 2930–3620 cm^{-1} attributed to the NH_2 group [31]. FTIR spectra of the samples modified with Ag demonstrate characteristic signals of Ag-N bonds at 679 cm^{-1} (pink arrow) [32] and Ag-O at 506 cm^{-1} (blue arrow) [33]. In the spectrum of MOF modified with Cu, signals at 956 and 1054 cm^{-1} corresponding to the Cu-N bond (red arrow) are observed [34].

ICP results are presented in Table S1. Predicted and actual amounts of metals in the post-synthetically modified Ag and Cu samples (that is, met and pho samples) are slightly different. The amount of Cu in MOF_inc_0.5%Cu is 0.15 wt%, whereas the amount of Ag in MOF_inc_0.5%Ag is 0.13 wt%. Lowest amounts of these metals are noticed for MOF_inc_0.5%Cu0.5%Ag, in which the contents of Ag and Cu are 0.07 and 0.04 wt%, respectively. The amounts of metals in the modified samples obtained by Ag and Cu inc are significantly lower than the estimated amounts. Because of MOF synthesis, the incorporations of Ag^{+} and Cu^{2+} into the MOF structure were supposed to be unsuccessful, forming a small amount of mixed SBUs together with Ti^{4+}.

Figure S8a shows the corresponding solid-state UV-Vis absorbance spectra acquired via DRS for all the prepared samples in the range of 300–800 nm. The spectra of both pristine and modified MOFs exhibit a maximum absorption peak at 386 nm. Using the Kubelka-Munk transformation, the energy gap for pristine MOF was determined to be 2.76 eV, which is in agreement with that reported in the literature (Fig. S8b) [11,16]. Each modification of MOF with Ag, Cu, and Ag and Cu decreased the irradiation absorbance in the UV range and increased the irradiation absorbance in the Vis range, which was consistent with the findings reported in the literature [26]. Furthermore, the signal at 700 nm observed in the spectrum of MOF_inc_0.5%Ag may be related to the presence of plasmons arising from Ag NPs on the MOF surface [35].

Owing to the semiconducting properties of MOFs, the PL properties of the fabricated materials were investigated. Based on the PL spectra, the recombination rate and types of electron transitions after excitation were compared. Recombination of excited electrons is slower if the PL maxima demonstrates low intensity [36]. Figure S9 depicts the PL spectra in the range of 300–700 nm (λ_{ex} = 300 nm) for the obtained MOFs. The red line represents the PL spectrum of pristine MOF, which is characterized by two strong emission peaks at 458 and 500 nm. During excitation by electromagnetic radiation, electrons from the HOMO level of the nitrogen atom (n, p) are excited to the LUMO level of the C-O bond (π*), followed by a transition to coordinated Ti structures (Ti 3d).The emission is initiated by recombination of excited electrons present at the Ti3d level with the resulting holes present at the HOMO level of the nitrogen atom as shown in Figure S9b [37]. Modifications of MOFs with Cu, Ag, or Cu and Ag decrease the PL intensity, which is in agreement with previous studies, implying slower recombination of reactive electron–hole pairs [38,39]. The highest decrease was noticed when Ag was employed for MOF modification regardless of the method used. Slowest recombination of electron–hole pairs implied by the lowest PL intensity was observed for MOFs modified by photodeposition.

XPS was performed to evaluate the presence and chemical states of elements (Fig. S10 and Table S3). The main point of interest was the estimation of the chemical states and possible bonding of Cu and Ag depending on the kind of sample modification. Cu2p and Ag3d spectra were recorded for Cu and Ag, respectively. Standard survey spectrum for MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag is shown in Fig. S11.

In all the examined samples, the contents of Cu and Ag are substantially low (approximately 0.2–0.4 at%) and these contents are particularly low (below 0.1 at%) in case of the inc modification. XPS results and literature analysis revealed the way Cu^{2+} and Ag^{+} were connected to MOF. In the cases of the samples modified by metalation, Cu2p3 peak is obtained at the binding energy (BE) of 933.1 eV, whereas that of Ag3d5 is acquired at a BE of 368.5 eV. These BEs are less typical for the oxidized compounds of Cu and Ag [40], and the metal ions probably coordinate with the amine groups of the linker 2-aminoterephthalic acid, affording MOF_met [41,42]. For the photodeposited samples, the position of the Cu2p3 peak (at a BE of approximately 932.8 eV) suggests that Cu forms copper (I) oxide [43] on the MOF surface [44,45]. However, the results for the Ag modification of MOF are mixed. The Ag3d5 peak is observed both above and below 368 eV BE, which indicates that aside from silver oxide [40], metallic Ag or bonding similar to that in the metalation samples may be present.

As mentioned earlier, in the case of incorporation modification, the Cu and Ag concentrations in the samples are low, complicating the evaluation of element bonding. Nevertheless, considering the positions of Cu2p3 (932.6 eV) and Ag3d5 (368.4 eV) peaks and literature data [26], we propose that metal ions are incorporated into the MOF crystal lattice (SBU). For MOF_inc_0.5%Ag, the signals are located above 368 eV, suggesting the existence of metallic Ag or organic complexes. XPS results and literature analysis indicated the possible mode of interaction of Cu^{2+} with MOFs (Fig. 3). In metalation, Cu and Ag presumably connect to the material via a coordination bond with the linker amino groups. In incorporation, Cu and Ag are incorporated into the structures of SBUs of MOFs, whereas when Ag is incorporated into SBUs

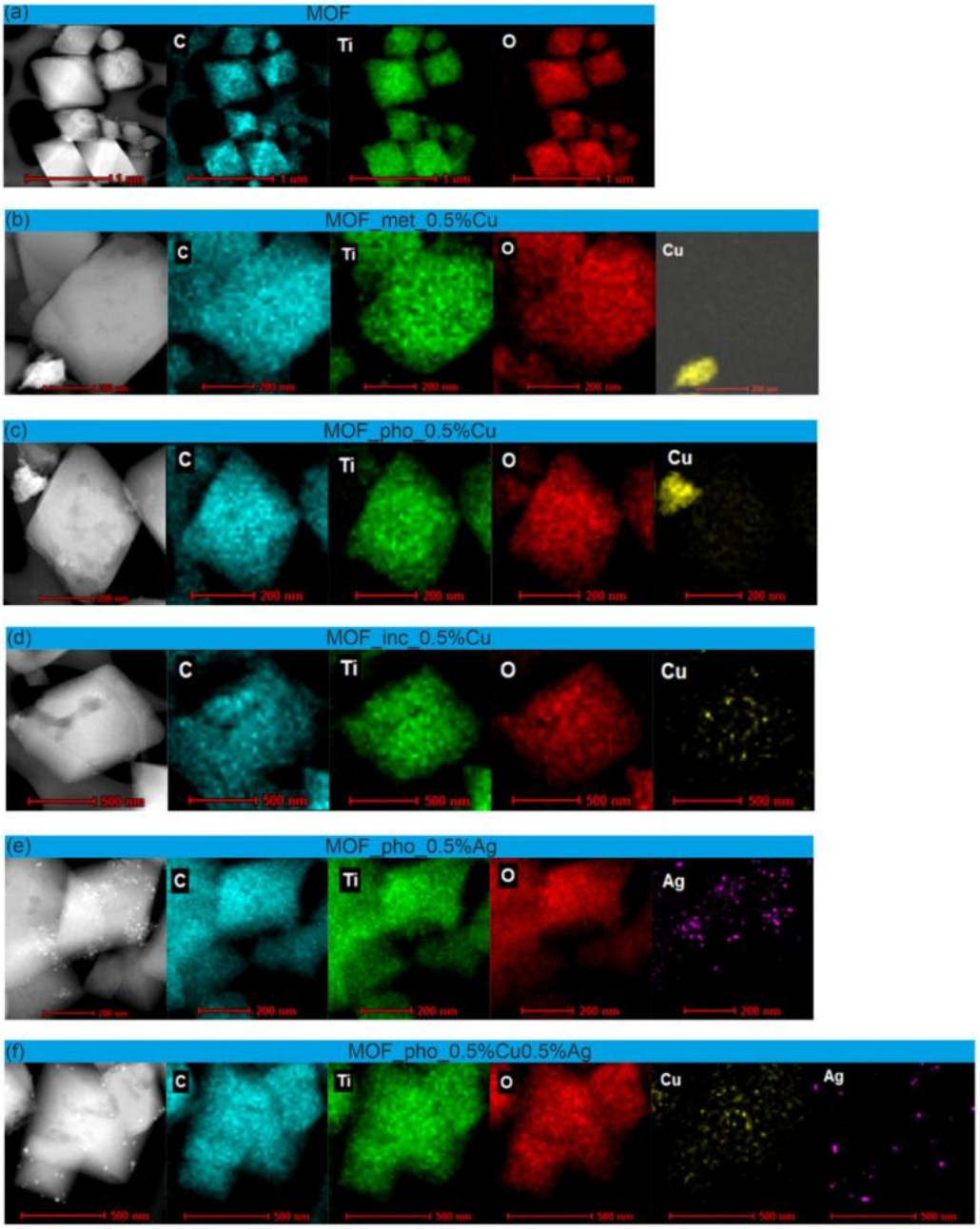


Fig. 1. STEM images with EDS mappings for (a) MOF (pristine NH_2-MIL-125 (Ti)), (b) MOF_met_0.5%Cu, (c) MOF_pho_0.5%Cu, (d) MOF_inc_0.5%Cu, (e) MOF_-pho_0.5%Ag, and (f) MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag.

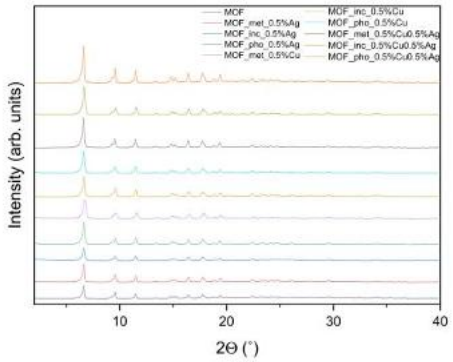


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the MOF samples in the 2θ range of 2–40.

of MOFs, Ag^0 NPs are formed. In pho, copper(I) oxide or Ag_2O/Ag NPs are generated.

3.3. Sorption properties

Specific BET surface areas and CO_2 sorption capacities of pristine MOFs depend on the purification and activation methods (Table S2). MOF before the first step of purification exhibits a surface area of 868 m^2 g^{-1} and CO_2 sorption capacity of 1.02 mmol g^{-1}, which is similar to those reported in previous studies [11,16]. After purification of MOF in boiling DMF followed by three-day activation in MeOH and drying at 200 °C under vacuum, the surface area and CO_2 sorption capacity increased to 1376 m^2 g^{-1} and 6.16 mmol g^{-1}, respectively. Lower BET surface area and CO_2 sorption capacity are observed in the case of non-purified MOF because of the presence of post-synthesis contaminants including unreacted precursors, which can be noticed in the SEM images of the MOF samples (Fig. S1a). BET surface areas, CO_2 sorption capacities, and pore characteristics of pristine MOF and MOFs modified with Ag and/or Cu are provided in Table 3. Additionally, N_2 and CO_2 sorption isotherms are depicted in Fig. S5 and S6. For all samples, the adsorption–desorption of N_2 was examined, and the isotherm demonstrates a type I shape. BET surface areas and CO_2 sorption capacities of modified MOFs with 0.5 wt% metal were lower than those of pristine MOFs. The highest decrease in the BET surface area is observed for the Ag-modified samples, which is probably caused by the existence of a

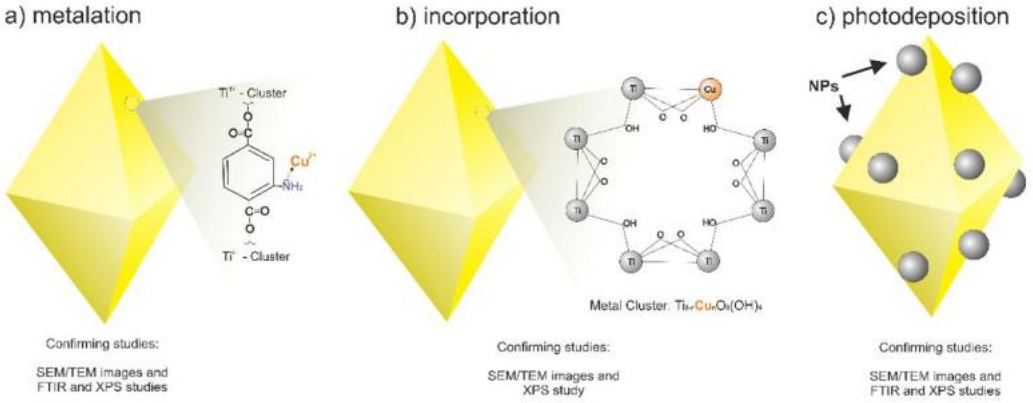


Fig. 3. Schematic models of Cu^{2+}-modified MOFs and the corresponding binding sites.

Table 3
CO_2 sorption capacities under ~1 bar (p/p_0: ~0.97), BET surface areas, and pore characteristics of pristine and modified MOFs.

Sample name	CO_2 sorption (mmol g^{-1})	BET Surface Area (m^2g^{-1})	Pore Volume at $p/p_0 = 0.99$ (cm^3g^{-1})	The most frequent pore diameter (nm)	Median pore diameter (nm)
MOF	6.16	1376	0.65	0.45	0.53
MOF_**met**_0.5%Cu	4.15	1323	0.66	0.47	0.53
MOF_**met**_0.25%Cu	4.20	1395	0.64	0.52	0.54
MOF_**met**_1.0%Cu	3.84	1402	0.76	0.39	0.43
MOF_**met**_0.5%Ag	4.08	924	0.57	0.46	0.52
MOF_**met**_0.5%Cu0.5% Ag	4.85	1096	0.52	0.43	0.47
MOF_**pho**_0.5%Cu	4.19	1346	0.68	0.36	0.43
MOF_**pho**_0.5%Ag	4.74	1218	0.60	0.46	0.53
MOF_**pho**_0.5%Cu0.5% Ag	4.34	933	0.62	0.49	0.55
MOF_**inc**_0.5%Cu	3.26	1160	0.54	0.42	0.44
MOF_**inc**_0.5%Ag	3.78	969	0.65	0.47	0.54
MOF_**inc**_0.5%Cu0.5% Ag	3.94	1000	0.66	0.47	0.54

large Ag atom (or Ag compounds) inside the structures or on the surfaces of MOFs. For Cu-modified MOFs, the BET surface areas were slightly lower than that of pristine MOF, which were 1323, 1346, and 1160 m^2g^{-1} for MOF_met_0.5%Cu, MOF_pho_0.5%Cu, and MOF_inc_0.5%Cu, respectively. Moreover, the CO_2 sorption capacities of the same samples were significantly lower than that of pristine MOF, which were 4.15, 4.19, and 3.26 mmol g^{-1} for MOF_met_0.5%Cu, MOF_pho_0.5%Cu, and MOF_inc_0.5%Cu, respectively. The considerably low sorption capacity and BET surface area of MOF_inc_0.5%Cu may be related to the structural changes induced by the presence of Cu. Furthermore, the CO_2 sorption capacities decreased with an increase in the amounts of Cu in MOFs modified by metalation. The CO_2 sorption capacities for MOFs comprising 0.25, 0.5, and 1.0 wt% Cu were similar (4.20, 4.15, and 3.84 mmol g^{-1}, respectively). The decrease in the CO_2 sorption capacity with an increase in the amounts of Cu in MOFs may be ascribed to the binding of Cu to the N atom of the amino group (Fig. 3), thus blocking its CO_2-binding properties. Comparison of the CO_2 sorption capacities of MOFs modified by different methods reveals that MOFs modulated by inc exhibit the lowest CO_2 sorption capacities. Pore volume and diameter of pristine MOF were 0.65 cm^3 g^{-1} and 0.45 nm, respectively. No significant differences were noticed between the pore volumes and diameters of Ag- and Cu-modified samples. Heats of adsorption were determined for pristine MOF and MOFs modified with Ag and/or Cu based on the CO_2 adsorption–desorption isotherms at 223 and 298 K (Fig. S7b). Heat of adsorption decreased in the CO_2 dose range of 25–90 cm^3 g^{-1} for all tested samples (except for MOF_inc_0.5% Cu0.5%Ag). Cu-modified MOF demonstrates the highest heat of adsorption regardless of the modification method. Heat of adsorption for MOF_met_0.5%Cu is 19.52 kJ mol^{-1} on average, whereas those for MOF_pho_0.5%Cu and MOF_inc_0.5%Cu are 16.93 and 10.94 kJ mol^{-1}, respectively. Temperature-dependent characterization of CO_2 sorption capacity for MOF_met_0.5%Cu (Fig. S7a) indicates that the CO_2 sorption capacity decreases from 12.8 to 4.15 mmol g^{-1} with an increase in temperature from 223 to 298 K.

3.4. Photocatalytic conversion of CO_2

3.4.1. MOF purification methods (initial step of photocatalytic conversion)

Preliminary studies of the photoconversion of CO_2 to HCOOH were conducted using pristine MOF as a photocatalyst and a solution of AcN with 10% TEOA as an electrolyte. Suspension of MOF (acquired after the first purification step) in the electrolyte solution was purged with CO_2 for 30 min, and then, 4-h photoconversion under UV-Vis irradiation was initiated. To verify that HCOOH was produced from CO_2, a blank test was performed by purging the MOF solution with N_2 instead of CO_2. The results shown in Fig. S12 reveal negligible difference between the amounts of HCOOH generated after 4 h of irradiation under N_2 (279 μmol g^{-1}) and CO_2 (289 μmol g^{-1}) atmospheres. Signals corresponding to HCOOH detected in the IC chromatograms in the case of N_2 may have originated from the unreacted precursors adsorbed on the pores of MOF and formed in the results of DMF decomposition during synthesis or first step of purification [4]. Therefore, herein, several MOF purification methods were analyzed, and after each method, the generation of HCOOH under a N_2 atmosphere via a 2-h process under UV-Vis irradiation was examined (Fig. S13). Although 24-h purification of MOF by shaking it in AcN, AcN/TEOA, or EtOH reduced HCOOH production, the amount of generated HCOOH was still in the range of 139–174 μmol g^{-1}. The best results were obtained when MOF was purified in the electrolyte (AcN with 10% TEOA) for 2 h under UV-Vis irradiation (photopurification), which reduced the amount of produced HCOOH to below 10 μmol g^{-1}. Consequently, before each photocatalytic process, MOF was subjected to photopurification (that is, the second step of purification and initial step of photocatalytic conversion).

3.4.2. CO_2 photoconversion by pristine and modified MOFs

CO_2 photoconversion efficiencies of pristine MOF (after photopurification) under a CO_2 atmosphere after 4 h of reaction were 85.2 and 53.6 μmol g^{-1} under UV-Vis and Vis-light irradiations, respectively (Fig. S14). In contrast, under a N_2 atmosphere, generating formic acid were 5.6 and 2.7 μmol g^{-1}. For reference, the electrolyte solution under N_2 and CO_2 atmospheres was separately irradiated with UV-Vis, and in both cases, no HCOOH was generated. Catalytic formation of HCOOH in the absence of light was also not detected. Additionally, the production of gaseous products (H_2, CO, and CH_4) during photoconversion was investigated, and no significant amounts of these products were observed.

Fig. 5 depicts the kinetics of HCOOH generation under Vis-light irradiation using MOFs modified with Cu, Ag, and both metals via the three methods. Highest photoconversion efficiency (120.4 μmol g^{-1} in 4 h) was acquired for MOF_met_0.5%Cu. Lower photoconversion efficiencies (105.0 and 71.8 μmol g^{-1}) were obtained for MOF_pho_0.5%Cu and MOF_inc_0.5%Cu, respectively. HCOOH generation efficiencies were slightly higher for MOFs modified with Ag by metalation and photodeposition. However, the HCOOH generation efficiency of MOF_inc_0.5%Ag was lower than that of pristine MOF. Moreover, the HCOOH generation efficiency of MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag was lower (35.6 μmol g^{-1}) than that of pristine MOF. The low HCOOH production efficiency can potentially be attributed to the formation of Ag NPs on the MOF surface. This occurrence arises from the low Fermi levels of Ag NPs, leading to the confinement of accumulated electrons in the LUMO band of MOF or Cu_2O. Consequently, the recombination of electrons and holes is effectively suppressed, as evidenced by the PL spectra shown in Fig. S13 [46]. Nevertheless, this process simultaneously impedes the reduction of CO_2 because the electrons do not rapidly reduce CO_2 and are instead accumulated in Ag NPs.

CO_2 photoreduction efficiency of MOF_met_0.5%Cu is similar to that of Co/NH_2-MIL-125 (Ti), which was obtained by Fu et al. [13] and examined under similar photochemical conditions (38.4 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} yield). Additional literature reports the use of MOF or modified MOF under different photoreduction conditions (radiation- and solution-based conditions). Chen et al. [14] synthesized NH_2-MIL-125 (Ti/Ni), which resulted in a total efficiency of 5.75 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} (CO, CH_4, and H_2) when exposed to radiation with $\lambda > 350$ nm; furthermore, Cheng et al. [16] obtained a pristine MOF that generated a total of 9.26 μmol h^{-1} g_{cat}^{-1} products (CO and CH_4) when exposed to simulated sunlight using filter AM 1.5 G. In addition, the resulting material shows better performance photoreduction of CO_2 compared to other MOFs tested under similar exposure conditions, for example with PCN-222 (H_2) [47] and NH_2-UiO-66[48]. Potentially, some MOFs encapsulated in a conductive membrane or deposited on a conductive layer could serve as a catalyst for photoelectroreduction [49,50] or electroreduction reactions [51–54] of CO_2 to acids and alcohols as previous studies show. However, although the use of MOFs in photoeletroreduction or electroreduction processes can boost the efficiency of product generation, these technologies require application of voltage, and therefore more energy consuming and expensive.

For MOF modification, selecting an appropriate amount of modifier is important. Therefore, the effect of the Cu amount in the range of 0.25–1 wt% used for MOF modification by metalation on the HCOOH generation efficiency was analyzed (Fig. S15). For MOF_met_0.25%Cu and MOF_met_1.0%Cu, the efficiencies of CO_2 photoconversion to HCOOH in 4 h are 41.6 and 81.2 μmol g^{-1}, respectively, which are considerably lower than that of MOF_met_0.5%Cu. These efficiencies are significantly lower than that of NH_2-MIL-125 (Ti) metallized with Co (2% wt.), which exhibits the highest HCOOH production efficiency [16]. In contrast, Ao et al. [26] modified NH_2-MIL-125 (Ti) with Cu via an incorporation method. The incorporation of 1.5 wt% Cu into the MOF material resulted in the highest efficiency for the photodegradation of methyl blue and phenol under Vis-light irradiation.

Note that the HCOOH generation efficiency is related to the heat of CO_2 adsorption by pristine and metallized MOFs. The highest heat of adsorption is detected for MOF_met_0.5%Cu (19.5 kJ mol^{-1}), which

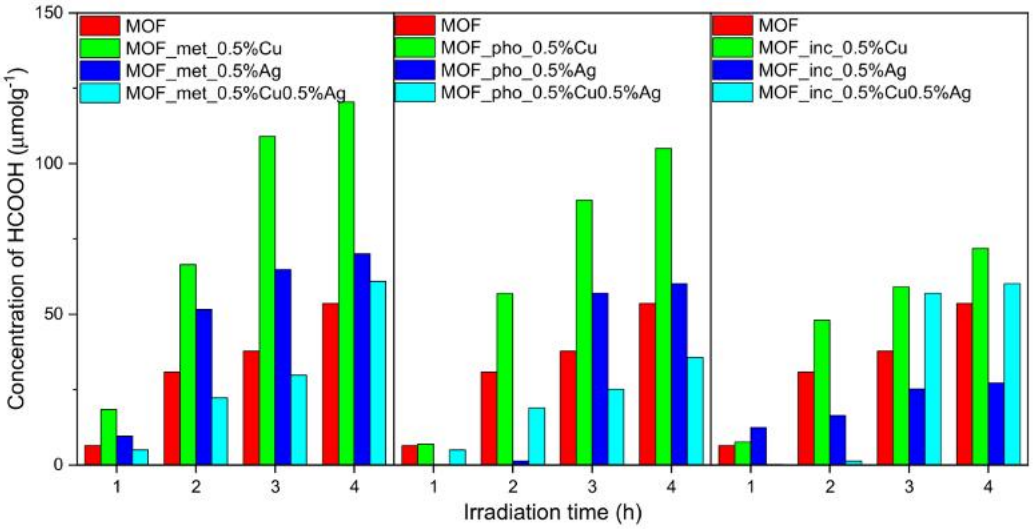


Fig. 4. HCOOH generation by the photoconversion of CO_2 under Vis-light irradiation ($\lambda > 420$ nm) using MOFs modified with Cu, Ag, and both metals via a) metalation, b) photodeposition, and c) incorporation.

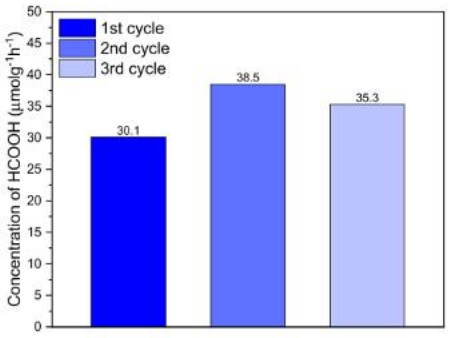


Fig. 5. Efficiency of HCOOH generation over MOF_met_0.5%_Cu during three cycles of CO_2 photoconversion to HCOOH under Vis-light irradiation ($\lambda > 420$ nm).

demonstrates the highest HCOOH production efficiency. Substantially lower heats of adsorption are observed for MOF, MOF_met_0.25%Cu, and MOF_met_1.0%Cu (14.6, 15.2, and 16.6 kJ mol^{-1}, respectively), leading to lower CO_2 photoconversion efficiencies. Generally, a positive heat of adsorption indicates that the CO_2 molecules adsorbed on the MOF surface release heat. The stronger the bond between CO_2 and MOF, the more the energy released and the more the energy needed to desorb CO_2 from the MOF surface [55]. Therefore, the stronger the bonding of CO_2 to the MOF surface, the easier the conversion of CO_2 to HCOOH.

Additionally, some studies [56,57] have revealed that the efficiency of CO_2 photoreduction to hydrocarbons strictly depends on CO_2 sorption by the photocatalyst, which is the primary component responsible for sorption [57]. In this study, no correlation was noticed between the CO_2 photoreduction efficiency and CO_2 sorption capacity. Pristine MOF exhibits a CO_2 sorption capacity of 6.16 mmol g^{-1}, which decreases to 4.15 mmol g^{-1} for the most photoactive sample MOF_met_0.5%Cu. The lack of correlation between the CO_2 sorption capacity and photoconversion efficiency of MOF stems from the fact that photoconversion was conducted in an electrolyte consisting of AcN and TEOA, where TEOA demonstrates strong CO_2 sorption properties (−1.1 mol CO_2/TEOA mol^{-1}) [58]. Thus, TEOA can substantially increase the CO_2 sorption capacities of solutions by forming hydroxy carbonates (TEOA-HCO_3) [59]. Consequently, the contributions of MOF-type materials dispersed in AcN/TEOA to CO_2 sorption may be insignificant. For the tested system, MOF_met_0.5%Cu (50 mg) theoretically sorbed 0.2 mmol CO_2, whereas TEOA (2 mL) sorbed 16.7 mmol CO_2.

3.4.3. Photocatalytic stability test

Photocatalytic stability of MOF_met_0.5%Cu was investigated during 3 cycles of CO_2 photoconversion to HCOOH under Vis-light irradiation ($\lambda > 420$ nm), and the results are depicted in Fig. 5. Efficiency of CO_2 reduction to HCOOH in the first cycle is 30.1 μmol g^{-1} h^{-1} and remains at similar levels (with a slight increase) in the subsequent cycles, reaching 38.5 and 35.3 μmol g^{-1} h^{-1} in the second and third cycles, respectively. XRD patterns of pristine MOF and MOF_met_0.5%Cu before and after photocatalytic processes are shown in Fig. S16. In the XRD pattern of MOF_met_0.5%Cu, a slight decrease signal intensity at 7° with no change in the number or shift of reflections can be observed. Furthermore, SEM images were acquired, which confirm the unchanged structure of the material, indicating its high stability.

3.4.4. Mechanism of CO_2 photoconversion

To verify the formation of HCOOH from CO_2 via photoconversion using MOF_met_0.5%Cu, studies were performed using isotopically labeled [^{13}C] $^{13}CO_2$ instead of CO_2. Analysis of the isotopically labeled products in the obtained samples by ^{13}C NMR and ^{1}H NMR spectroscopies and headspace GC/MS confirmed the photoconversion of CO_2 to HCOOH. Photoconversion using $^{13}CO_2$ was conducted in a small reactor, in which 12.5 mg MOF_met_0.5%Cu was suspended in a 5 mL solution of TEOA (10%) in AcN-d_6. The resulting system was saturated with $^{13}CO_2$ and subjected to Vis-light irradiation ($\lambda > 420$ nm) for 10 h. The corresponding ^{13}C NMR spectra are shown in Fig. 6. Clear signals arising from dissolved $^{13}CO_2$ (126 ppm) and $H^{13}CO_3^-$ (159 ppm) present in the

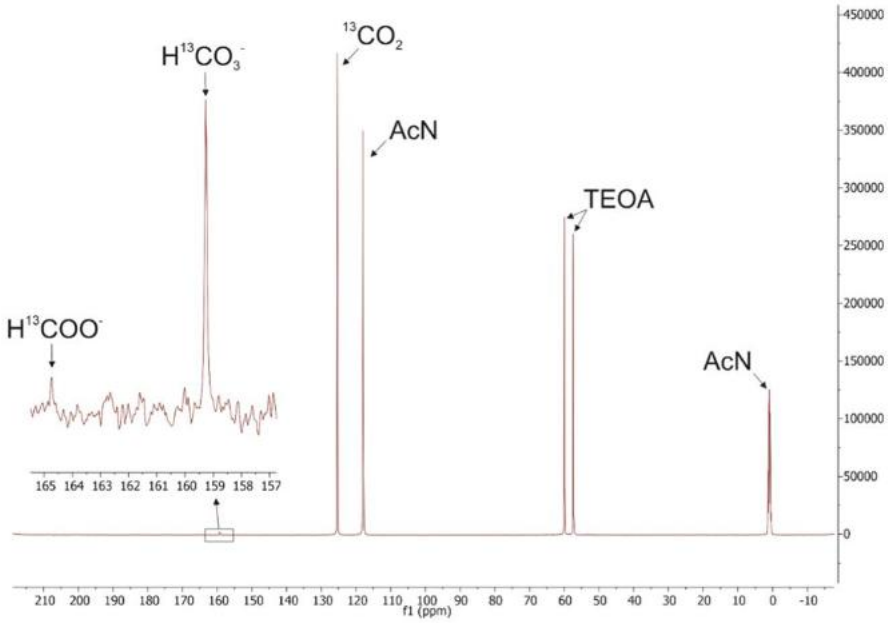


Fig. 6. ^{13}C NMR spectra of the products obtained via photoconversion using [^{13}C] CO_2 and 12.5 mg MOF_met_0.5%Cu for 10 h in 5 mL AcN/TEOA under Vis-light irradiation.

electrolyte and photoreduced $H^{13}COO^-$ (165 ppm) can be noticed [13, 60]. Note that when non-isotopic CO_2 was employed in the process, these signals were not observed. Additionally, ^1H NMR studies were performed on the electrolyte solution, on the HCOOH standard solution, and after 2 h of CO_2 photoconversion and photoprocessing under a N_2 atmosphere to identify protons in HCOOH. Results (Fig. S17) reveal an evident signal at 9.62 ppm corresponding to H in HCOOH formed during the photoconversion of CO_2, whereas this signal is absent in the spectrum of the sample produced via photoprocessing under a N_2 atmosphere.

The second technique employed to verify HCOOH formation from CO_2 was headspace GC/MS. Before actual GC/MS of HCOOH acquired from the sample, derivatization was conducted using ethanol [61]. During derivatization, the main reaction was the esterification of HCOOH with ethanol to form ethyl formate (Eq. 1). Moreover, because of heating and the presence of sulfuric acid as an esterification catalyst, side reactions can occur: oxidation of ethanol to acetic acid (Eq. 2), esterification of acetic acid to ethyl acetate (Eq. 3), or generation of ethyl ether (Eq. 4) [61–64].

$$HCOOH + C_2H_5OH \rightarrow \mathbf{HCOOC_2H_5} + H_2O \quad (1)$$

$$2\ C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2\ CH_3COOH \quad (2)$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O \quad (3)$$

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O \quad (4)$$

Figure S18 depicts the extracted chromatograms of *m/z* 74 and 75 corresponding to the molar masses of ethyl formate and ethyl ^{13}C-formate, respectively [61,65]. Strong signals of *m/z* 74 can be noticed for the standard HCOOH solution (Fig. S18b) and CO_2 photoconversion products (Fig. S18c); in contrast, an intense signal of *m/z* 75 can be observed for the products generated via $^{13}CO_2$ photoconversion (Fig. S18d), whereas no signals of *m/z* 74 and 75 are detected for the pure electrolyte (AcN/TEOA) (Fig. S18a). Mass spectra of the HCOOH standard solution and products acquired from the photoconversion of CO_2 and $^{13}CO_2$ are shown in Fig. S19 [65]. These spectra clearly confirm that HCOOH is produced by the photoreduction of CO_2.

Figures S18c and d depict additional signals arising from ethyl acetate and ethyl ethanoate, which may have originated from the side reactions of ethanol (Eqs. 2–4).

Mechanism of CO_2 photoconversion to HCOOH using MOF_met_0.5%Cu was proposed (Fig. 7a). In the first step, CO_2 is probably adsorbed by MOF and TEOA. Under Vis-light irradiation, MOF is excited and e^-/h^+ pairs are created in LUMO and HOMO, respectively. Next, CO_2 adsorbed on the pores and MOF surface are directly reduced to COO^- by electrons. Simultaneously, the oxidation of TEOA by h^+ affords acetaldehyde and H^+ [11], and CO_2 adsorbed by TEOA is released. COO^- reacts with H^+, forming HCO_2^-, which is converted to HCOOH using e^- and H^+ in the next step [66,67].

In addition, the presence of formic acid was confirmed after 4 h of CO_2 photoconversion using MOF_met_0.5%Cu under visible light by FTIR analysis (Figure S20). Characteristic stretching vibration bands (ν_s) of O-H bonds at 2945 and 2816 cm^{-1}, C-H at 2888 cm^{-1}, C=O at 1657 cm^{-1}, C-O at 1146 cm^{-1}, and bending vibration band (ν_b) of O-H bonds at 887 cm^{-1} and O-C-O at 563 cm^{-1}, characteristic of HCOOH, can be observed [68]

Proposed excitation mechanisms of MOF, MOF_met_0.5%Cu, MOF_inc_0.5%Cu, and MOF_pho_0.5%Cu are shown in Fig. 7b. HOMO potentials and energy gaps for pristine MOF, MOF_met_0.5%Cu, and MOF_inc_0.5%Cu were calculated from the XPS results and the Kubelka-Munk transformation of the DRS plot, respectively. Due to the composite nature of MOF_pho_0.5%Cu (MOF with Cu_2O), the energy gap for the MOF part was acquired from pristine MOF, whereas that for Cu_2O was obtained from literature data [69]. HOMO potentials for MOF and MOF_inc_0.5%Cu were 2.12 and 2.07 V and energy gaps 2.76 and

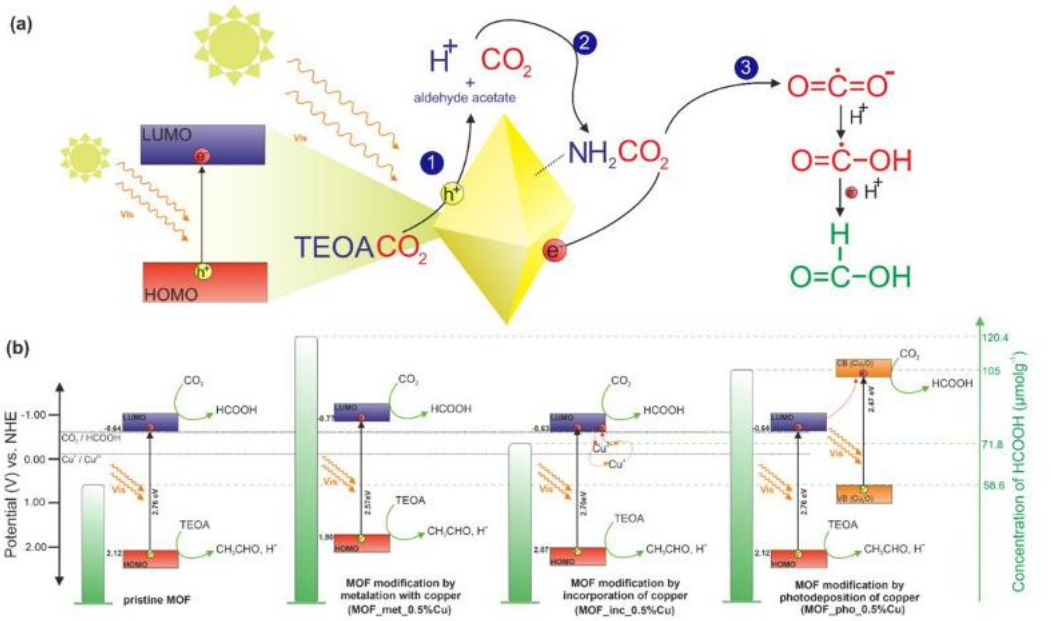


Fig. 7. (a) Proposed pathway of CO_2 photoreduction by MOF in TEOA/AcN and (b) proposed mechanism of excitation under visible-light irradiation of MOF, MOF_met_0.5%Cu, MOF_inc_0.5%Cu, and MOF_pho_0.5%Cu [26,60].

2.70 eV, respectively. This indicates that the LUMO potentials of MOF and MOF_inc_0.5%Cu reach −0.64 and −0.63 V, respectively. These values are slightly higher than the CO_2/HCOOH reduction potential (-0.61 V). The small difference between the CO_2/HCOOH reduction overpotential and LUMO band potential may have a definite impact on the low efficiency of CO_2 conversion to HCOOH (58.6 and 71.8 μmol g^{-1}) when the photocatalyst is excited with Vis-light radiation (λ > 420 nm) [26]. Compared to MOF, MOF_inc_0.5%Cu and MOF_pho_0.5% Cu, MOF_met_0.5%Cu demonstrates the highest HCOOH generation efficiency (120.4 μmol g^{-1}) with a significantly lower energy gap of 2.57 eV and a LUMO potential of 0.77 V, effectively affecting the CO_2 photoconversion efficiency. Persistently high CO_2 photoconversion efficiency of MOF_pho_0.5%Cu (105 μmol g^{-1}) may be ascribed to the possible charge transfer from LUMO of MOF to the conduction band of Cu_2O with higher reduction potential than the LUMO potential [69].

AQE is an important parameter that describes the photoactivities of materials under irradiation with a selected wavelength range; however, information on AQEs of MOFs is lacking. AQEs of MOF_0.5%Cu in the wavelength range of 380–500 nm (action spectra analysis) are shown in Fig. 8 and Table S4. Highest AQE of 1.18% was obtained for the reaction conducted at 380 nm. AQE decreases with an increase in the applied wavelength, which appropriately corresponds with the absorption spectrum of the investigated photocatalyst MOF_met_0.5%Cu. Note that AQEs at 400, 420, and 440 nm are still similar (0.98, 0.83, and 0.75%, respectively). Comparing the acquired results with literature data is difficult because of the lack of information on these MOFs. In the case of NH_2-UiO-66 containing Ir single atoms, AQE of CO_2 reduction to HCOOH reaches 2.51% at 420 nm [70]. The yield of the as-prepared sample is also lower than that of the selected semiconductor materials, e.g., 3% for CuO-Pd/H_xMoO_{3-y} in the conversion of CO_2 to CO at 600 nm [71] and 5.23% for CoDAC-3.5 in the transformation of CO_2 to methane at 400 nm [72].

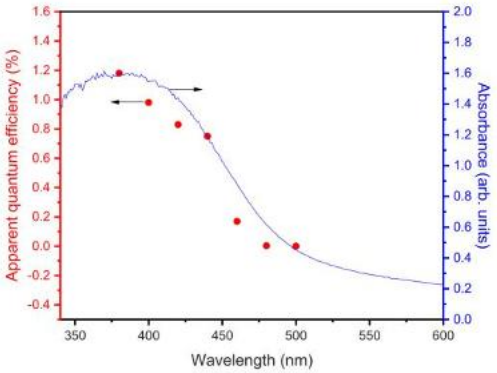


Fig. 8. AQEs for MOF_met_0.5%Cu obtained under monochromatic irradiation with wavelength in the range of 380–480 nm.

3.5. Structural similarity

In this study, the PCA approach was adopted to group the MOFs separately modified with Cu, Ag, and a combination of both metals based on their structural similarities and then to search for suggestions on possible relationships between MOF-based structures and their HCOOH production efficiencies.

For PCA, a hybrid MOF modified with Cu, Ag, or a combination of Cu and Ag was explored in the space of structural descriptors derived from experimental studies (Table 3). First two PCs (PC1 and PC2) accounted for 53.6% (27.6% from PC1 and 26.2% from PC2) of the total variance in

the dataset. As discussed in Section 2.8, a physical interpretation can be attributed to a specific PC by considering the contributions of the original descriptors to that PC, as indicated by their loading values (only the contributions of descriptors with normalized loadings higher than 0.7 are significant). We speculated that the objects, i.e., MOF modified with Cu, Ag, or a combination of Cu and Ag, located close to each other in the plot were structurally similar (Fig. 9). Thus, we distinguished three primary groups (A, B, and C) with similar structures among PC1 (Fig. 9) and three main groups (D, E, and F) among PC2 (Fig. 9). Thereafter, the structures that belonged to the six primary groups were transferred into a range scale of their photocatalytic activities, where the ranges corresponded to the standardized HCOOH generation efficiencies after 4 h ($\mu molg^{-1}$) of photoconversion under Vis-light irradiation (Fig. S21). Thus, structurally similar MOFs exhibit the same range of activities (the same color of plot dots) that prove the correlation between the structure and HCOOH production efficiency (Fig. 9 and S21). The samples can be concluded to demonstrate different at% Ti in XPS study (XPS Ti), at%C in XPS study (XPS C) and at%O in XPS study (XPS O), and absorbances at 380 nm (Fig. 9 and S20). In addition to the loading values (Fig. S20), PC2 represents BET surface areas, pore volumes, XPS Ag, and XPS Cu of the investigated MOF structures.

Group A comprises MOF_inc_0.5%Ag, which exhibits the highest XPS O and Ti (at%) and the lowest XPS C and absorbance at 380 nm. Then, Group C that contains MOF_inc_0.5%Ag0.5%Cu demonstrates the highest absorbance at 380 nm and XPS C and the lowest XPS O and Ti (at %). In contrast, Group B consists of the rest of MOFs that exhibit similarities in the context of XPS O, XPS Ti, XPS C, and absorbance at 380 nm (at%). In the case of PC2, three groups with similar structures are observed (Fig. 9). Group D comprises MOF_met_0.5%Cu, MOF_met_0.25%Cu, MOF_met_1.0%Cu, MOF_pho_0.5%Cu, MOF_inc_0.5%Cu, and MOF_inc_0.5%Cu0.5%Ag. Group D demonstrates the lowest BET surface area ($m^2\ g^{-1}$) and pore volume ($cm^3\ g^{-1}$) and the highest XPS Ag (at%). Group E contains MOF_met_0.5%Cu, MOF_met_0.25%Cu, MOF_met_1.0%Cu, MOF_pho_0.5%Cu, MOF_inc_0.5%Cu, and MOF_inc_0.5% Cu0.5%Ag. Group E (Fig. 9, S20, and S21) exhibits an average BET surface area and pore volume and higher XPS Cu (at%) than that of Group D. Nevertheless, the most active group of structures among PC2 consists of MOF_pho_0.5%Cu and MOF_met_0.5%Cu. The most active samples are represented by the highest BET surface areas and pore volumes and high XPS Cu (at%) when compared with those of Group D and E (Fig. 9, S20, and S21). Similar results are achieved via 2D HCA (Fig. S22).

4. Conclusions

In summary, herein, after examining three ways, i.e. metalation, photodeposition, and incorporation, of modifying NH_2-MIL-125 (Ti) with Cu and Ag, the introduction of Cu into NH_2-MIL-125 (Ti) by metalation is discovered to be the most beneficial for CO_2-to-HCOOH photoconversion; this implies that the abovementioned method is the simplest, fastest, and most effective approach for NH_2-MIL-125 (Ti) modification. Advanced analyses by STEM-EDS, XPS, and FTIR spectroscopy reveal that (*i*) the metal is bound to free amine groups by coordination bonds after metalation, (*ii*) the metal is incorporated into SBUs after incorporation, and (*iii*) the metal exists in the form of metal oxide NPs on the MOF surface after photodeposition.

The way of Cu introduction into MOFs affected the efficiency of CO_2 photoconversion into HCOOH under Vis-light irradiation (>420 nm) in the following order: metalation (30.1 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) > photodeposition (26.25 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$) > incorporation into SBU (17.95 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$). During metalation, the amount of Cu ions used for MOF modification was varied from 0.25 to 1 wt% with respect to the mass of MOF, and the optimal amount of Cu ions was discovered to be 0.5 wt%. Addition of 0.5 wt% Cu^{2+} to NH_2-MIL-125 (Ti) suspended in AcN resulted in MOF with 0.33 wt% Cu (MOF_met_0.5%Cu), as determined by ICP. Photoactivity of MOF_met_0.5%Cu was more than twice that of pristine MOF, and this sample maintained its efficiency and crystal structure without any visible changes during the three consecutive cycles of HCOOH generation. Furthermore, MOF_met_0.5%Cu exhibited the highest heat of CO_2 adsorption as compared to those of pristine MOF and MOFs

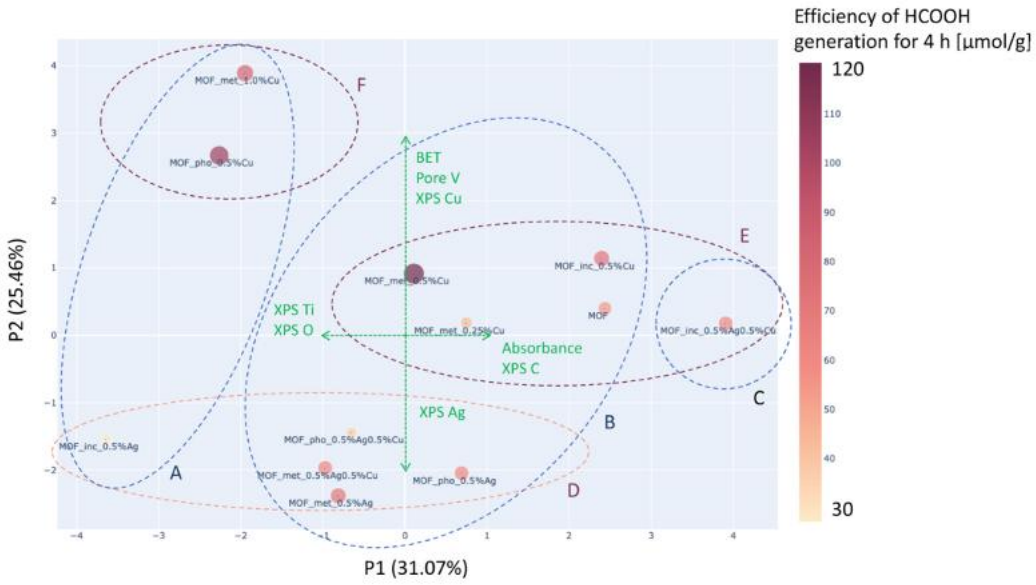


Fig. 9. Score plots obtained via the two principal component analyses performed for NH_2-MIL-125 (Ti)-based photocatalysts. Pink color represents the HCOOH generation efficiency under visible-light irradiation.

metalized with Cu in other amounts; this may lead to the conclusion that the stronger binding of CO_2 to the MOF surface facilitates the conversion of CO_2 to HCOOH. Existence of complexed Cu in metalized NH_2-MIL-125 (Ti) was confirmed by STEM-EDS, FTIR spectroscopy (956 and 1054 cm^{-1} bands attributed to the presence of Cu-N bond were detected in the FTIR spectra) and XPS (BE = 933.1 eV for Cu2p3 probably arising from the existence of metal ions coordinates).

Finally, we can conclude that the high photocatalytic activity observed for Cu-modified NH_2-MIL-125 can be ascribed to (i) an augmentation in the heat of CO_2 adsorption, (ii) deceleration in the recombination of excited electrons, and (iii) an increase in the over-potentials of the LUMO bands. To verify that the detected HCOOH originated from CO_2 photoconversion, $^{13}CO_2$ as a reagent, ^{13}C NMR spectroscopy, and headspace GC/MS have been employed. Experimental investigations were also supported by PCA to determine the possible relationships between the MOF-based structures and their HCOOH production efficiencies. PCA suggests that both the amount of Cu and specific surface area are key parameters in the case of modified NH_2-MIL-125 (Ti) employed for CO_2-to-HCOOH photoconversion, which is consistent with the results of experimental studies.

CRediT authorship contribution statement

Mateusz Adam Baluk: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Aleksandra Pieczyńska:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation. **Paweł Mazierski**: Methodology. **Malwina Kroczewska:** Investigation. **Kostiantyn Nikiforow:** Writing – original draft, Investigation. **Alicja Mikolajczyk:** Writing – original draft, Investigation, Formal analysis. **Joanna Dołżonek:** Investigation. **Justyna Łuczak:** Writing – review & editing, Resources, Project administration, Funding acquisition. **Adriana Zaleska-Medynska:** Writing – review & editing, Supervision, Resources, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding author (MAB and AZM)

Acknowledgments

This research was financially supported by Polish National Science Centre (grant No. NCN 2021/41/B/ST4/00849.

Appendices

Supplementary information

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.apcatb.2024.124107.

References

[1] E.M. Bridges, L.R. Oldeman, Global Assessment of Human-Induced Soil Degradation, {Http://Dx.Doi.Org/10.1080/089030699263212}. 13 (2010) 319–325. https://doi.org/10.1080/089030699263212.

[2] S.P. Singh, P. Singh, Effect of CO2 concentration on algal growth: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 38 (2014) 172–179, https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.05.043.

[3] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO2 photoconversion: catalysts and reactors, Catal. Today 224 (2014) 3–12, https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2013.12.006.

[4] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks, Introd. Reticular Chem. Met. Fram. Covalent Org. Fram. (2019) 1–509, https://doi.org/10.1002/9783527821099.

[5] R.A. Maia, B. Louis, W. Gao, Q. Wang, CO2 adsorption mechanisms on MOFs: a case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework, React. Chem. Eng. 6 (2021) 1118–1133, https://doi.org/10.1039/D1RE00090J.

[6] L. Pukdeejorhor, S. Wannapaiboon, J. Berger, K. Rodewald, S. Thongratkaew, S. Impeng, J. Warnan, S. Bureekaew, R.A. Fischer, Defect engineering in MIL-125-(Ti)-NH2 for enhanced photocatalytic H2 generation, J. Mater. Chem. A. 11 (2023) 9143–9151, https://doi.org/10.1039/D2TA09963B.

[7] Y. Fu, J. Wu, R. Du, K. Guo, R. Ma, F. Zhang, W. Zhu, M. Fan, Temperature modulation of defects in NH2-UiO-66(Zr) for photocatalytic CO2 reduction, RSC Adv. 9 (2019) 37733–37738, https://doi.org/10.1039/C9RA08097J.

[8] J. Yang, B. Liu, F. Ma, Study on photocatalytic degradation of CEES by ZIF-8, NTU-9 and MOF-525, IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 546 (2020) 042065, https://doi.org/10.1088/1755-1315/546/4/042065.

[9] Y. An, Y. Liu, H. Bian, Z. Wang, P. Wang, Z. Zheng, Y. Dai, M.H. Whangbo, B. Huang, Improving the photocatalytic hydrogen evolution of UiO-67 by incorporating Ce4+-coordinated bipyridinedicarboxylate ligands, Sci. Bull. 64 (2019) 1502–1509, https://doi.org/10.1016/J.SCIB.2019.07.030.

[10] Q. Li, K. Wang, H. Wang, M. Zhou, B. Zhou, Y. Li, Q. Li, Q. Wang, H.M. Shen, Y. She, Metalloporphyrin-Based Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction: The Influence of Metal Centers, Processes 11 (2023) 1042, https://doi.org/10.3390/PR11041042/S1.

[11] M.A. Baluk, P. Mazierski, A. Pieczyńska, K. Nikiforow, G. Trykowski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, MOF/TiO2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation, Catal. Sci. Technol. (2023), https://doi.org/10.1039/D3CY00531C.

[12] G.E.M. Schukraft, B. Moss, A.G. Kafizas, C. Petit, Effect of band bending in photoactive MOF-based heterojunctions, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 19342–19352, https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C00335/ASSET/IMAGES/LARGE/AM2C00335_0006.JPEG.

[13] Y. Fu, H. Yang, R. Du, G. Tu, C. Xu, F. Zhang, M. Fan, W. Zhu, Enhanced photocatalytic CO2 reduction over Co-doped NH2-MIL-125(Ti) under visible light, RSC Adv. 7 (2017) 42819–42825, https://doi.org/10.1039/C7RA06324E.

[14] S. Chen, G. Hai, H. Gao, X. Chen, A. Li, X. Zhang, W. Dong, Modulation of the charge transfer behavior of Ni(II)-doped NH2-MIL-125(Ti): Regulation of Ni ions content and enhanced photocatalytic CO2 reduction performance, Chem. Eng. J. 406 (2021) 126886, https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126886.

[15] Y. Zhao, W. Cai, J. Chen, Y. Miao, Y. Bu, A highly efficient composite catalyst constructed from NH2-MIL-125(Ti) and reduced graphene oxide for CO2 photoreduction, Front. Chem. 7 (2019) 789, https://doi.org/10.3389/FCHEM.2019.00789/BIBTEX.

[16] X.M. Cheng, X.Y. Dao, S.Q. Wang, J. Zhao, W.Y. Sun, Enhanced photocatalytic CO2 reduction activity over NH2-MIL-125(Ti) by facet regulation, ACS Catal. 11 (2021) 650–658, https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.0C04426/SUPPL_FILE/CS0C04426_SI_001.PDF.

[17] M. Sun, F. Yu, J. Wang, Y. Wang, X. Jing, C. Duan, d-NH2-MIL-125 doped with Cu NPs for light-driven hydrogen evolution, Chem. Commun. 59 (2023) 8456–8459, https://doi.org/10.1039/D3CC01770B.

[18] W. Cui, J. Shang, H. Bai, J. Hu, D. Xu, J. Ding, W. Fan, W. Shi, In-situ implantation of plasmonic Ag into metal-organic frameworks for constructing efficient Ag/NH2-MIL-125/TiO2 photoanode, Chem. Eng. J. 388 (2020) 124206, https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124206.

[19] V. Muelas-Ramos, C. Belver, J.J. Rodriguez, J. Bedia, Synthesis of noble metal-decorated NH2-MIL-125 titanium MOF for the photocatalytic degradation of acetaminophen under solar irradiation, Sep. Purif. Technol. 272 (2021) 118896, https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.118896.

[20] R. Kaur, A. Kaur, R. Kaur, S. Singh, M.S. Bhatti, A. Umar, S. Baskoutas, S.K. Kansal, Cu-BTC metal organic framework (MOF) derived Cu-doped TiO2 nanoparticles and their use as visible light active photocatalyst for the decomposition of ofloxacin (OFX) antibiotic and antibacterial activity, Adv. Powder Technol. 32 (2021) 1350–1361, https://doi.org/10.1016/J.APT.2021.02.037.

[21] K. Bhattacharyya, G.P. Mane, V. Rane, A.K. Tripathi, A.K. Tyagi, Selective CO2Photoreduction with Cu-Doped TiO2Photocatalyst: Delineating the Crucial Role of Cu-Oxidation State and Oxygen Vacancies, J. Phys. Chem. C. (2021), https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.0C08441/SUPPL_FILE/JP0C08441_SI_001.PDF.

[22] Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, Production of CO and CH4 in electrochemical reduction of CO2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution, Chem. Lett. 14 (1985) 1695–1698, https://doi.org/10.1246/CL.1985.1695.

[23] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 85 (1989) 2309–2326, https://doi.org/10.1039/F19898502309.

[24] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO2 at metal electrodes in aqueous media, Electrochim. Acta 39 (1994) 1833–1839, https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7.

[25] S. Xu, E.A. Carter, Theoretical Insights into Heterogeneous (Photo)electrochemical CO2 Reduction, Chem. Rev. 119 (2019) 6631–6669, https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00481.
[26] D. Ao, J. Zhang, H. Liu, Visible-light-driven photocatalytic degradation of pollutants over Cu-doped NH2-MIL-125(Ti), J. Photochem. Photobiol. A Chem. 364 (2018) 524–533, https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.06.044.
[27] S. Hu, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, A. Zhang, C. Song, G. Zhang, X. Guo, Solvothermal synthesis of NH2-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron, CrystEngComm 16 (2014) 9645–9650, https://doi.org/10.1039/C4CE01545B.
[28] J. Strunk, Separating fiction from fact for photocatalytic CO2 reduction, 2023, Nat. Chem. 159 (15) (2023) 1209–1211, https://doi.org/10.1038/s41557-023-01293-z.
[29] O. Cavdar, A. Malankowska, D. Amgar, P. Mazierski, J. Łuczak, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, Remarkable visible-light induced hydrogen generation with ZnIn2S4 microspheres/CuInS2 quantum dots photocatalytic system, Int. J. Hydrog. Energy 46 (2021) 486–498, https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.09.212.
[30] M. Miodyńska, A. Mikolajczyk, P. Mazierski, T. Klimczuk, W. Lisowski, G. Trykowski, A. Zaleska-Medynska, Lead-free bismuth-based perovskites coupled with g–C3N4: A machine learning based novel approach for visible light induced degradation of pollutants, Appl. Surf. Sci. 588 (2022) 152921, https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.152921.
[31] S. Liu, Q. Zou, Y. Ma, W. Sun, Y. Li, J. Zhang, C. Zhang, L. He, Y. Sun, Q. Chen, B. Liu, H. Zhang, K. Zhang, A novel amorphous CoSx/NH2-MIL-125 composite for photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light, J. Mater. Sci. 55 (2020) 16171–16183, https://doi.org/10.1007/S10853-020-05210-4/FIGURES/9.
[32] A.H. Sabzevar, G.R. Hashemitabar, M. Rad, J. Vatandoost, Synthesis and Biological Properties of Silver Chloride Nanoparticles Using Cell-free Extracts of Aeromonas hydrophila and Antibacterial Activity against Drug-Resistant Bacteria, Braz. Arch. Biol. Technol. 64 (2021) e21210010, https://doi.org/10.1590/1678-4324-2021210010.
[33] A. Ahmad, J. Liu, X. Liu, L. Li, Y. Xu, X. Guo, Synthesis of Ag2O nano-catalyst in the spherical polyelectrolyte brushes and its application in visible photo driven degradation of dye, E-Polym. 16 (2016) 57–63, https://doi.org/10.1515/EPOLY-2015-0194/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
[34] J. Du, Y. Zhao, J. Chen, P. Zhang, L. Gao, M. Wang, C. Cao, W. Wen, C. Zhu, Difunctional Cu-doped carbon dots: catalytic activity and fluorescence indication for the reduction reaction of p-nitrophenol, RSC Adv. 7 (2017) 33929–33936, https://doi.org/10.1039/C7RA05383E.
[35] E. Daublytė, A. Zdaniauskienė, T. Charkova, Microwave synthesis of silver core-silica decorated nanoparticles, Chemija 33 (2022). ⟨http://opensubmissionsystem.com/index.php/chemija/article/view/7⟩ (accessed August 18, 2023).
[36] G. Agostini, C. Lamberti, Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, Charact. Semicond. Heterostruct. Nanostruct. (2008), https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53099-8.X0001-2.
[37] J. Wang, A.S. Cherevan, C. Hannecart, S. Naghdi, S.P. Nandan, T. Gupta, D. Eder, Ti-based MOFs: New insights on the impact of ligand composition and hole scavengers on stability, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution, Appl. Catal. B Environ. 283 (2021) 119626, https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119626.
[38] M. Kozak, P. Mazierski, M. Baluk, J. Żebrowska, W. Lisowski, G. Trykowski, P. Skowron, A. Zaleska-Medynska, Anodized multi – component titanium alloys carrying antibacterial features, Appl. Surf. Sci. 613 (2023) 156009, https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.156009.
[39] S.R. Eun, S. Mavengere, J.S. Kim, Preparation of Ag-TiO2/Sr4Al14O25:Eu2+,Dy3 + photocatalyst on phosphor beads and its photoreaction characteristics, Page 261, Catal 2021 Vol. 11 (11) (2021) 261, https://doi.org/10.3390/CATAL11020261.
[40] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, Handbook of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Perkin-Elmer Corp. (1992) 260. ⟨https://search.worldcat.org/title/27133797⟩ (accessed January 16, 2024).
[41] F.L. Liu, Z.H. Xu, X.Y. Zhang, X.P. Wang, D. Sun, Unusual N?H activation of 2-aminopyrimidine: supramolecular assembly into an agi metal–organic framework, Chem. – Asian J. 9 (2014) 452–456, https://doi.org/10.1002/ASIA.201301244.
[42] B. Mortada, T.A. Matar, A. Sakaya, H. Atallah, Z. Kara Ali, P. Karam, M. Hmadeh, Postmetalated zirconium metal organic frameworks as a highly potent bactericide, Inorg. Chem. 56 (2017) 4739–4744, https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.7B00429/SUPPL_FILE/IC7B00429_SI_001.PDF.
[43] M.C. Biesinger, Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra, Surf. Interface Anal. 49 (2017) 1325–1334, https://doi.org/10.1002/SIA.6239.
[44] P.A. Bharad, A.V. Nikam, F. Thomas, C.S. Gopinath, CuOx-TiO2 Composites: electronically integrated nanocomposites for solar hydrogen generation, ChemistrySelect 3 (2018) 12022–12030, https://doi.org/10.1002/SLCT.201802047.
[45] L. Li, X. Chen, X. Quan, F. Qiu, X. Zhang, Synthesis of CuO x/TiO2Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance, ACS Omega (2022), https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C07364/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C07364_0010.JPEG.
[46] F. Zhang, Y.H. Li, M.Y. Qi, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Boosting the activity and stability of Ag-Cu2O/ZnO nanorods for photocatalytic CO2 reduction, Appl. Catal. B Environ. 268 (2020) 118380, https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118380.
[47] J. Jin, Porphyrin-based metal–organic framework catalysts for photoreduction of CO2: understanding the effect of node connectivity and linker metalation on activity, N. J. Chem. 44 (2020) 15362–15368, https://doi.org/10.1039/D0NJ03507F.
[48] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, Studies on photocatalytic CO2 reduction over NH2-Uio-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal–organic frameworks, Chem. – A Eur. J. 19 (2013) 14279–14285, https://doi.org/10.1002/CHEM.201301728.
[49] M. Perfecto-Irigaray, I. Merino-Garcia, J. Albo, G. Beobide, O. Castillo, A. Luque, S. Pérez-Yáñez, Copper(II)-porphyrin functionalized titanium(IV) metal-organic aerogels for the visible-light driven conversion of CO2 to alcohols, Mater. Today Energy 36 (2023) 101346, https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2023.101346.
[50] A. Angulo-Ibáñez, M. Perfecto-Irigaray, I. Merino-Garcia, N. Luengo, A. M. Goitandia, J. Albo, E. Aranzabe, G. Beobide, O. Castillo, S. Pérez-Yáñez, Metal-organic aerogels based on titanium(IV) for visible-light conducted CO2 photoreduction to alcohols, Mater. Today Energy 30 (2022) 101178, https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2022.101178.
[51] N. Landaluce, M. Perfecto-Irigaray, J. Albo, G. Beobide, O. Castillo, A. Irabien, A. Luque, A.S.J. Méndez, A.E. Platero-Prats, S. Pérez-Yáñez, Copper(II) invigorated EHU-30 for continuous electroreduction of CO2 into value-added chemicals, Sci. Rep. 2022 121. 12 (1) (2022) 7, https://doi.org/10.1038/s41598-022-11846-w.
[52] M. Perfecto-Irigaray, J. Albo, G. Beobide, O. Castillo, A. Irabien, S. Pérez-Yáñez, Synthesis of heterometallic metal–organic frameworks and their performance as electrocatalyst for CO2 reduction, RSC Adv. 8 (2018) 21092–21099, https://doi.org/10.1039/C8RA02676A.
[53] J. Albo, M. Perfecto-Irigaray, G. Beobide, A. Irabien, Cu/Bi metal-organic framework-based systems for an enhanced electrochemical transformation of CO2 to alcohols, J. CO2 Util. 33 (2019) 157–165, https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2019.05.025.
[54] J. Albo, D. Vallejo, G. Beobide, O. Castillo, P. Castaño, A. Irabien, Copper-based metal–organic porous materials for CO2 electrocatalytic reduction to alcohols, ChemSusChem 10 (2017) 1100–1109, https://doi.org/10.1002/CSSC.201600693.
[55] W.A. Brown, R. Kose, D.A. King, The role of adsorption heats and bond energies in the assignment of surface reaction products: ethyne and ethene on Ni{110}, J. Mol. Catal. A Chem. 141 (1999) 21–29, https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00246-5.
[56] M. Flores-Flores, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, T.O. Do, CO2 adsorption and photocatalytic reduction over Mg(OH)2/CuO/Cu2O under UV-Visible light to solar fuels, Mater. Chem. Phys. 227 (2019) 90–97, https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.01.062.
[57] M.A. Ávila-López, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, CO2 adsorption and its visible-light-driven reduction using CuO synthesized by an eco-friendly sonochemical method, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 382 (2019) 111933, https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.111933.
[58] A. Chakma, J.P. Lemonier, E. Chornet, R.P. Overend, Absorption of CO2 by aqueous triethanolamine (TEA) solutions in a high shear jet absorber, Gas. Sep. Purif. 3 (1989) 65–70, https://doi.org/10.1016/0950-4214(89)85003-0.
[59] D. Ohde, B. Thomas, S. Matthes, Z. Percin, C. Engelmann, P. Bubenheim, K. Terasaka, M. Schlüter, A. Liese, Fine Bubble-based CO2 Capture Mediated by Triethanolamine Coupled to Whole Cell Biotransformation, Chem. Ing. Tech. 91 (2019) 1822–1826, https://doi.org/10.1002/CITE.201900113.
[60] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, An amine-functionalized titanium metal–organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO2 reduction, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 3364–3367, https://doi.org/10.1002/ANIE.201108357.
[61] D. Zhou, Q. Hou, W. Liu, X. Ren, Rapid determination of formic and acetic acids in biomass hydrolysate by headspace gas chromatography, J. Ind. Eng. Chem. 47 (2017) 281–287, https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2016.11.044.
[62] S. Mostrou, A. Nagl, M. Ranocchiari, K. Föttinger, J.A. Van Bokhoven, The catalytic and radical mechanism for ethanol oxidation to acetic acid, Chem. Commun. 55 (2019) 11833–11836, https://doi.org/10.1039/C9CC05813C.
[63] N. Calvar, B. González, A. Dominguez, Esterification of acetic acid with ethanol: reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column, Chem. Eng. Process. Process. Intensif. 46 (2007) 1317–1323, https://doi.org/10.1016/J.CEP.2006.10.007.
[64] S.W. Colley, J. Tabatabaei, K.C. Waugh, M.A. Wood, The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr2O3 catalyst, J. Catal. 236 (2005) 21–33, https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2005.09.012.
[65] D.Van Raalte, A.G. Harrison, IONIZATION AND DISSOCIATION OF FORMATE ESTERS BY ELECTRON IMPACT, ⟨Https://Doi.Org/10.1139/V63-296⟩. 41 (2011) 2054–2059. https://doi.org/10.1139/V63-296.
[66] S. Matsuoka, T. Kohzuki, C. Pac, A. Ishida, S. Takamuku, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, Photocatalysis of oligo(p-phenylenes). Photochemical reduction of carbon dioxide with triethylamine, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4437–4442, https://doi.org/10.1021/J100190A057/ASSET/J100190A057.FP.PNG_V03.
[67] T.N. Gemeda, L.H. Chang, Y.T. Liang, V.H.K. Phan, G. Fadhilah, F. Prasetyo, M. T. Ahmed, A Recent Review on Photocatalytic CO2 Reduction in Generating Sustainable Carbon-Based Fuels, Green. Energy Technol. (2023) 205–261, https://doi.org/10.1007/978-981-19-6748-1_4/COVER.
[68] A. Bergantini, S. Pilling, H. Rothard, P. Boduch, D.P.P. Andrade, Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues, Mon. Not. R. Astron. Soc. 437 (2014) 2720–2727, https://doi.org/10.1093/MNRAS/STT2082.
[69] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, Cu2O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction, Sci. Rep. 2016 61. 6 (2016) 1–13, https://doi.org/10.1038/srep35158.
[70] Y.C. Hao, L.W. Chen, J. Li, Y. Guo, X. Su, M. Shu, Q. Zhang, W.Y. Gao, S. Li, Z.L. Yu, L. Gu, X. Feng, A.X. Yin, R. Si, Y.W. Zhang, B. Wang, C.H. Yan, Metal-organic framework membranes with single-atomic centers for photocatalytic CO2 and O2

reduction, 2021 121, Nat. Commun. 12 (2021) 1–11, https://doi.org/10.1038/s41467-021-22991-7.
[71] H. Yin, J. Li, New insight into photocatalytic CO2 conversion with nearly 100% CO selectivity by CuO-Pd/HxMoO3−y hybrids, Appl. Catal. B Environ. 320 (2023) 121927, https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121927.
[72] J. Wang, E. Kim, D.P. Kumar, A.P. Rangappa, Y. Kim, Y. Zhang, T.K. Kim, Highly durable and fully dispersed cobalt diatomic site catalysts for CO2 photoreduction to CH4, Angew. Chem. 134 (2022) e202113044, https://doi.org/10.1002/ANGE.202113044.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Effect of Copper and Silver Modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the Photoreduction of Carbon Dioxide to Formic Acid over this Framework under Visible-Light Irradiation

Mateusz A. Baluk*[1], Aleksandra Pieczyńska[1], Paweł Mazierski[1], Malwina Kroczewska[2] Kostiantyn Nikiforow[3], Alicja Mikolajczyk[4,5], Joanna Dołżonek[6], , Justyna Łuczak[2], Adriana Zaleska-Medynska*[1]

*Mateusz Adam Baluk = mateusz.baluk@phdstud.ug.edu.pl

*Adriana Zaleska-Medynska = adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl

[1] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

[2] Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, 80-233 Gdańsk, Poland

[3] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

[4] Laboratory of Environmental Chemoinformatics, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

[5] QSAR Lab Sp. Z o. o., Trzy Lipy 3, 80-172 Gdansk, Poland

[6] Department of Environmental Analysis, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

Contents:

1. Text S1: Description of sample purification before the main photoconversion process

2. Text S2: Analysis of liquid and gaseous product samples

3. Text S3: Description of mass spectra for analysis with $^{13}CO_2$

4. Table S1. Results of the ICP analysis of all samples.

5. Table S2. Purification methods and their effects on BET Surface Area and CO_2 sorption

6. Table S3. Results of the XPS analysis of the MOF and modified MOF.

7. Table S4. Investigated irradiance values and calculated reaction rate and AQE values.

8. Fig. S1. SEM images of (a) contaminated MOF after synthesis; (b) purified in boiling DMF and after 3 days in MeOH; (c) heated at 200˚C in a vacuum; (d) boiling in EtOH 60*C; (e) purified for 24 h in TEOA/AcN (10%).

9. Fig. S2. SEM images of NH_2-MIL-125 (Ti) modified by various methods and amounts of Cu and/or Ag

10. Fig. S3. X-ray diffraction (pXRD) patterns of MOF samples with different amounts of Cu in the range of 2-70˚.

11. Figure S4. FTIR spectra of pristine and modified MOF, with arrows indicating the characteristic signals for Ag-N (pink arrows), Ag-O (blue arrows), and Cu-N (red arrows) bonds in the range of 400-4000 cm^{-1}.

12. Fig. S5. BET isotherms for pristine and modified MOF.

13. Fig. S6. CO_2 sorption isotherms for pristine and modified MOF.

14. Fig. S7. (a) CO_2 sorption dependence on temperature of MOF_met_0.5%Cu and (b) heat of sorption of CO_2 as a function of the amount of adsorbed gas in the range 25-90 cm^3/g based on sorption isotherms at 223 K and 298 K (calculated by 3P Instruments' PAS program) for pristine and modified MOF.

15. Fig. S8. UV-Vis absorbance spectra in the range of 300-800 nm for pristine and modified MOF

16. Fig. S9. (a) Photoluminescence intensity plot in the range of 300–700 nm at an excitation wavelength of 300 nm (b) proposed charge transfer and charge recombination processes after excitations NH_2-MIL-125.

17. Fig. S10. High resolution spectra of the C1s, O1s, N1s, Ti2p, Cu2p and Ag3d region of (a) MOF and modified MOF by (b) copper; (c) silver, (d) copper and silver.

18. Fig. S11 Fig. S11. XPS survey spectrum for MOF and modified MOF samples.

19. Fig. S12. Formic acid production using unpurified MOF under N_2 and CO_2 atmosphere.

20. Fig. S13. Amount of formic acid generated (as an impurity) in 2 h nitrogen atmosphere processes with MOF purified by different methods.

21. Fig. S14. Kinetics of formic acid generation using purified MOF (photo-purification 2 h, Xe lamp) under UV-Vis, Vis or in the dark under N_2 and CO_2 atmosphere.

22. Fig. S15. Kinetics of HCOOH generation using MOFs modified with Cu in different amounts (wt.%) via metalation under Vis-light irradiation for 4 h.

23. Fig. S16. XRD analysis of pristine MOF and MOF_met_0.5%Cu before and after CO_2 photoconversion.

24. Fig. S17. ^{1}H NMR analysis of AcN/TEOA, HCOOH standard solution 100 μM and CO_2 photoconversion products for 2 h in CO_2, N_2 for 2 h use 50 mg MOF_met_0.5%Cu in 20 mL TEOA/AcN under visible light.

25. Fig. S18. HeadSpace-GC-MS analysis of derivatization samples of (a) electrolyte (acetonitrile/TEON, 9/1, v/v); (b) 100 uM HCOOH in electrolyte; (c) photoconversion product of [C-12] CO2 after 4 h of photoconversion process using MOF_met_0.5%Cu; (d) photoconversion product of [C-13] CO_2 after 4 h of photoconversion process using MOF_met_0.5%Cu.

26. Fig. S19. Mass spectra and extracted spectra for 74 and 75 m/z for obtained a) ethyl formate signals in samples of formic acid standard solution, b) solution after photoconversion process with CO_2, and c) solution after photoconversion process with $^{13}CO_2$.

27. Fig. S20. FTIR spectra of sample drop in KBr after photoconversion of CO_2 for 4 h at visible light (λ>420 nm) using MOF_met_0.5%Cu.

27. Fig. S21. Loading values of latent vectors: (a) Normalized loadings LV1, (b) Normalized loadings LV2.

28. Fig. S22. The sample distribution among PC1-PC3 (size of dot corresponds to the efficiency of investigated NH2-MIL-125 (Ti)-based photocatalysts)

29. Fig. S23. 2-D Hierarchical Cluster Analysis (2D-HCA)

30. Literature

Text S1: Methodology of purification applied for the MOF-based photocatalysts before main photoconversion

All photochemical processes were conducted in a 30 mL glass reactor with a quartz window thermostated at 10 °C using a cryostat. Photoprocesses were performed in a 20 mL solvent mixture. A Xe lamp (Oriel, 1000 W) was used as the radiation source. If the process was conducted under UV-Vis irradiation, the entire radiation spectrum of the Xe lamp was used, whereas a GG420 radiation cutoff filter ($\lambda > 420$ nm) was employed for processes performed under Vis-light irradiation.

To ensure reliable and accurate results of the photocatalytic conversion study, preliminary 2-h photoprocess tests were conducted before commencing the main experiments. During these tests, the MOF samples were cleaned using various methods: (1) 24-h purification in AcN; (2) 24-h purification in AcN and TEOA; (3) purification in EtOH; (4) photopurification for 2 h using a Xe lamp; and (5) photopurification for 2 h using a 375 nm light-emitting diode; thereafter, they were subjected to photocatalytic reactions under a N_2 atmosphere. Primary objective of these preliminary tests was to investigate the amount of HCOOH produced via the photocatalytic reactions involving the different MOF samples. Via these tests, the efficacy of each purification method was evaluated, thereby allowing the selection of the optimal preparation technique for subsequent main experiments. For the best purification method (namely, 2-h photopurification using a Xe lamp), the amount of HCOOH generated was examined under UV-Vis- and Vis-light irradiation in the presence of N_2 and CO_2 and in the dark under a CO_2 atmosphere.

Text S2: Analysis of the products in liquid and gaseous samples

Liquid samples were analyzed by ion chromatography using Metrohm AG's 940 Professional IC Vario with a conductivity detector fitted with a Metrosep A Supp-10 100 × 4.0 mm as a column termostated in 40 °C. The mobile phase was 5 mM Na_2CO_3 and 5 mM $NaHCO_3$, flow rate was 0.8 $mL \cdot min^{-1}$, and injection volume was 30 µL.

Gaseous phase was investigated by a gas chromatography system equipped with a thermal conductivity detector (TRACE 1300; Thermo Scientific) comprising a HayeSep Q (100/120) column (Restek); N_2 at a flow rate of 1 $mL \cdot min^{-1}$ was used as the carrier gas; analytical conditions were chosen based on our previous study [1].

Text S3: Description of the mass spectra for the analysis conducted using $^{13}CO_2$

Based on the literature, the following mechanism of ion fragmentation was proposed: Figure S22a and b show M^+ corresponding to m/z 74. Additionally, small signals can be noticed at m/z 73, which are characteristic of M^+ (without H) particles. Fragmentation of the matrix particles results in CH_2 (not visible in the mass spectra), $HOCH_2^+$ (m/z 31), and CO (not visible in the mass spectra) originating from the acidic part. Moreover, the signal at m/z 31 may have stemmed from CH_2OH^+ originating from the reaction of H and CO as neutral fragments. Figure S22c depicts the mass spectrum of ethyl ^{13}C-formate. Use of ^{13}C-HCOOH to produce ethyl ^{13}C-formate can lead to $[H^{13}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3]^+$ with m/z 75 and ^{13}CO (m/z 29), which can form $^{13}CH_2OH^+$ with m/z 32, because of fragmentation [2].

Ion fragmentations for ethyl formate and ethyl ^{13}C-formate are presented as follows (where n.v. denotes not visible in the mass spectra):

$HCOO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow [HCOO\text{-}CH_2\text{-}CH_3]^+$ (m/z 74) $\rightarrow [COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3]^+$ (m/z 73)

$HCOO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow CH_2$ (n.v.) + CO (n.v.) + $HOCH_2^+$ (m/z 31)

H (n.v.) + CO (n.v.) $\rightarrow CH_2OH^+$ (m/z 31)

$H^{13}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow [H^{13}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3]^+$ (m/z 75) $\rightarrow [^{13}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3]^+$ (m/z 74)

$H^{13}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow CH_2$ (n.v.) + ^{13}CO (n.v.) + $HOCH_2^+$ (m/z 31)

H (n.v.) + ^{13}CO (n.v.) $\rightarrow {}^{13}CH_2OH^+$ (m/z 32)

Table S1. Ag and Cu amounts determined based on the ICP analysis.

Sample	wt. %. Ag	wt % Cu
MOF	-	-
MOF_**met**_0.5%Cu	-	0.33
MOF_**met**_0.5%Ag	0.31	-
MOF_**met**_0.5%Cu0.5%Ag	0.48	0.38
MOF_**met**_0.25%Cu	-	0.21
MOF_**met**_1.0%Cu	-	0.73
MOF_**pho**_0.5%Cu	-	0.43
MOF_**pho**_0.5%Ag	0.48	-
MOF_**pho**_0.5%Cu0.5%Ag	0.42	0.45
MOF_**inc**_0.5%Cu	-	0.15
MOF_**inc**_0.5%Ag	0.13	-
MOF_**inc**_0.5%Cu0.5%Ag	0.07	0.04

Table S2. Purification methods and their effects on the BET surface area and CO_2 sorption capacity of pristine MOF.

Purification method	**BET Surface Area (m^2g^{-1})**	**CO_2 capacity ($mmolg^{-1}$)**
No purification (only three times washing with DMF and MeOH after synthesis)	868	1.02
Purification in boiling DMF for 5 h followed by washing 3 times with DMF and MeOH and drying at 80 °C under vacuum	999	1.13
Purification in boiling DMF for 5 h followed by washing 3 times with DMF and MeOH, activation in MeOH for 3 days, and drying at 80 °C under vacuum	1345	2.99
Purification in boiling DMF for 5 h followed by washing 3 times with DMF and MeOH, activation in MeOH for 3 days, and drying at 200 °C under vacuum	1376	6.16

Table S3. XPS results for MOF and modified MOFs.

Sample name	at. % (total)					
	C	N	Ti	O	Cu	Ag
MOF	51.01	6.59	7.99	34.43	-	-
MOF_**met**_0.5%Cu	50.2	6.28	8.22	35.06	0.24	-
MOF_**met**_0.25%Cu	49.97	6.44	8.22	35.26	0.13	-
MOF_**met**_1.0%Cu	49.08	6.01	8.38	36.05	0.47	-
MOF_**met**_0.5%Ag	48.6	6.69	8.97	35.54	-	0.2
MOF_**met**_0.5%Cu0.5%Ag	48.67	6.49	8.65	35.85	<LOQ	0.35
MOF_**pho**_0.5%Cu	49.27	5.97	8.74	35.62	0.41	-
MOF_**pho**_0.5%Ag	51.38	6.88	7.72	33.69	-	0.33
MOF_**pho**_0.5%Cu0.5%Ag	49.07	6.74	8.70	35.04	0.32	0.13
MOF_**inc**_0.5%Cu	52.30	6.02	7.97	33.65	0.07	-
MOF_**inc**_0.5%Ag	46.6	5.45	10.13	37.65	-	0.19
MOF_**inc**_0.5%Cu0.5%Ag	54.09	6.32	7.47	32.08	<LOQ	0.03

Table S4. Investigated irradiation intensities and calculated reaction rates and AQEs.

Wavelength (m)	Irradiation intensity (m·W)	Amount of HCOOH (mol)	Reaction rate ($mol \cdot s^{-1}$)	AQE (%)
3.8×10^{-7}	1.20	4.86×10^{-9}	2.25×10^{-11}	1.180
4×10^{-7}	1.30	4.61×10^{-9}	2.13×10^{-11}	0.981
4.2×10^{-7}	1.73	5.45×10^{-9}	2.52×10^{-11}	0.830
4.4×10^{-7}	2.10	6.24×10^{-9}	2.89×10^{-11}	0.748
4.6×10^{-7}	5.01	3.46×10^{-10}	1.60×10^{-11}	0.166
4.8×10^{-7}	5.50	8.22×10^{-11}	3.81×10^{-13}	0.003
5×10^{-7}	5.65	0.00	0.00	0.00

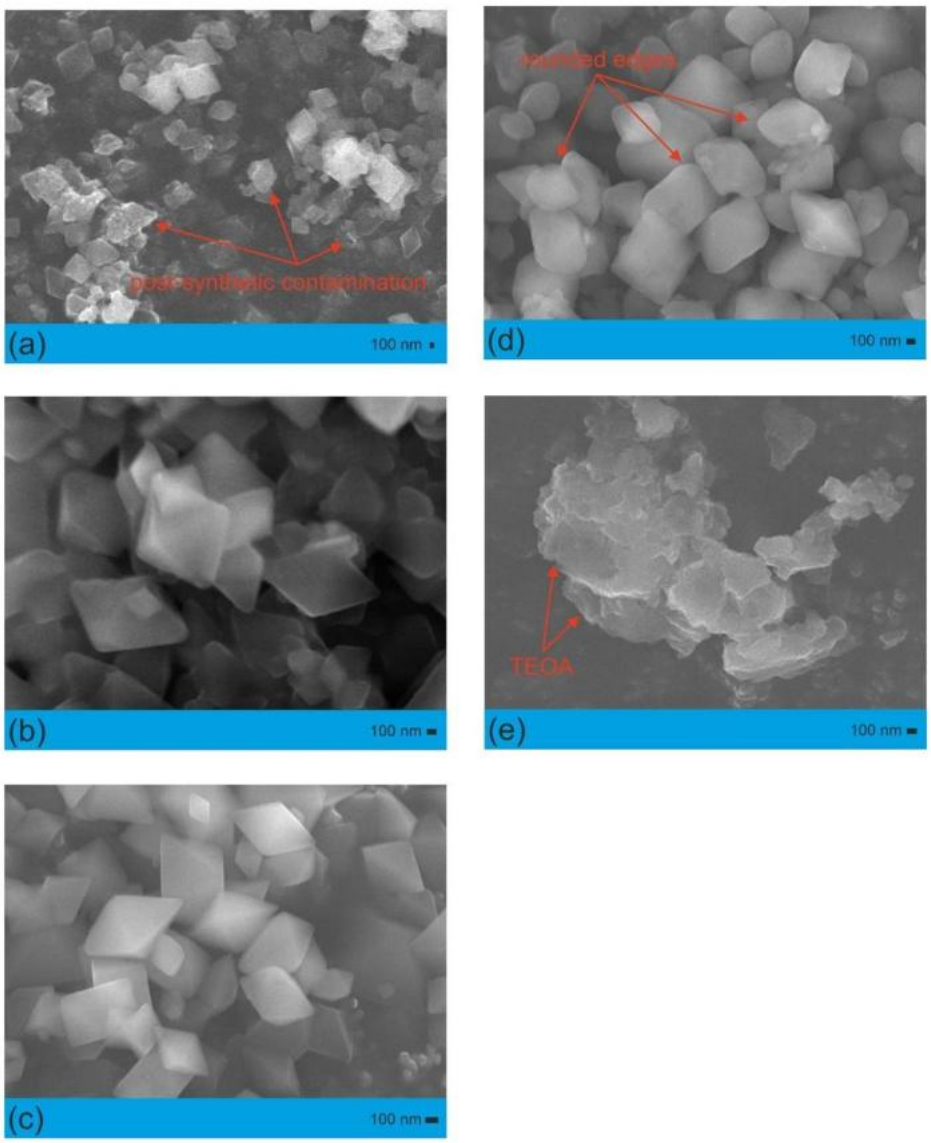


Fig. S1. SEM images of (a) contaminated MOF after synthesis, (b) MOF purified in boiling DMF followed by in MeOH after 3 days, (c) MOF heated at 200 ˚C under vacuum, (d) MOF purified in boiling EtOH at 60 ˚C, and (e) MOF purified for 24 h in TEOA/AcN (10%).

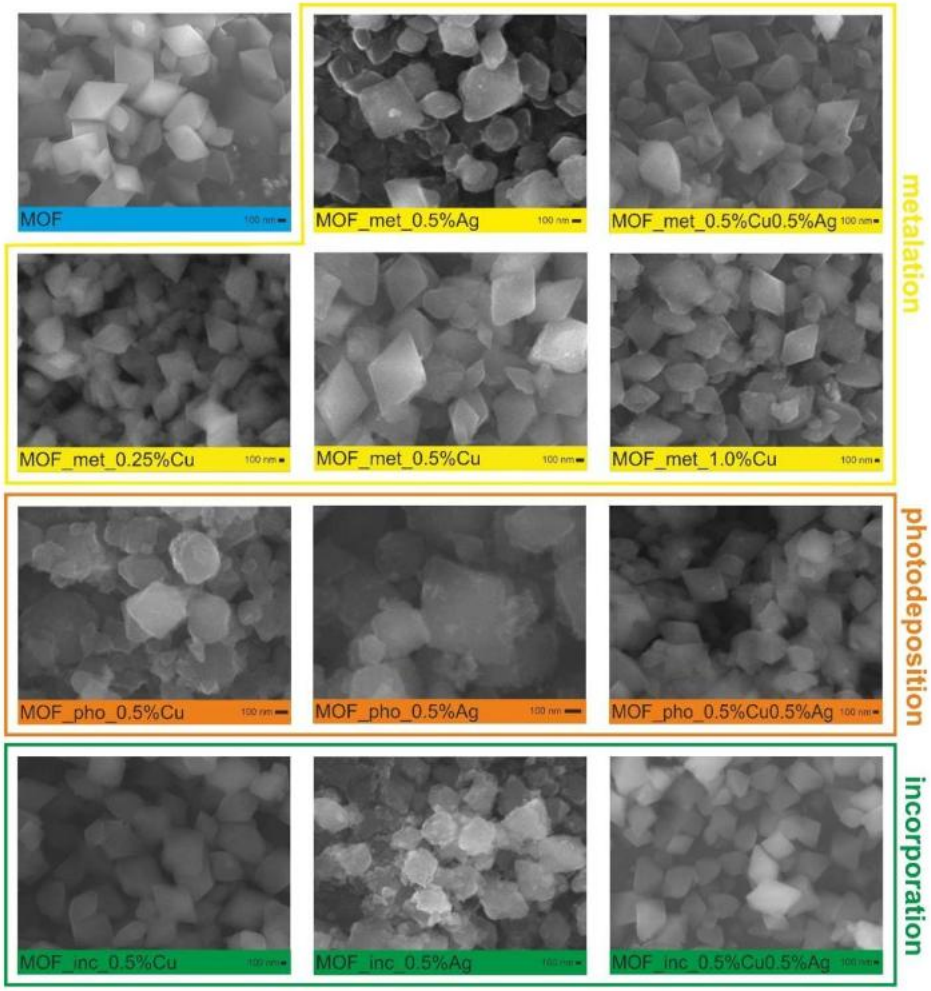


Fig. S2. SEM images of NH_2-MIL-125 (Ti) modified with Cu and/or Ag in different amounts using various methods.

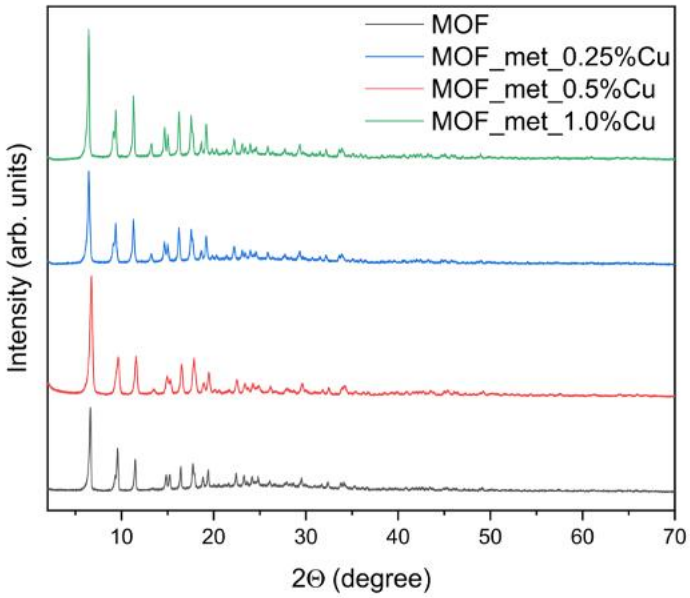


Fig. S3. X-ray diffraction (XRD) patterns in the range of 2–70° for the MOF samples with different amounts of Cu.

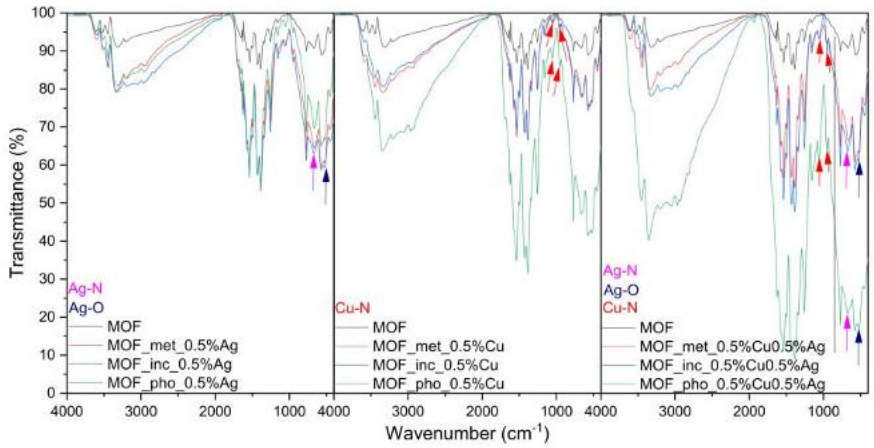


Fig. S4. FTIR spectra of pristine and modified MOFs, with arrows indicating the characteristic signals for Ag-N (pink arrows), Ag-O (blue arrows), and Cu-N (red arrows) bonds in the range of 400–4000 cm^{-1}.

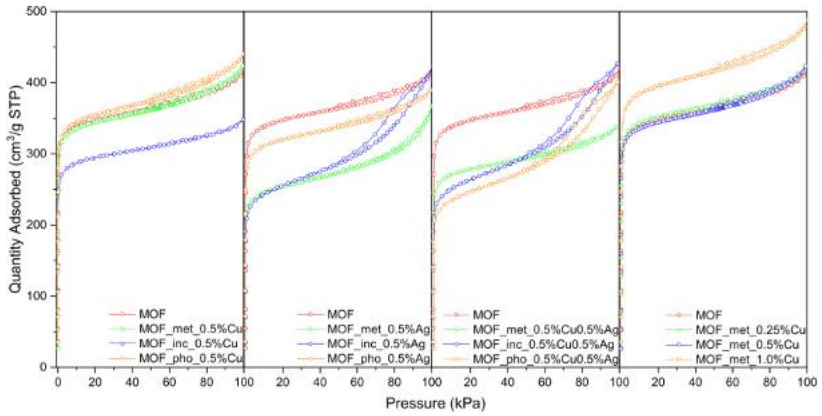


Fig. S5. BET isotherms for pristine and modified MOFs.

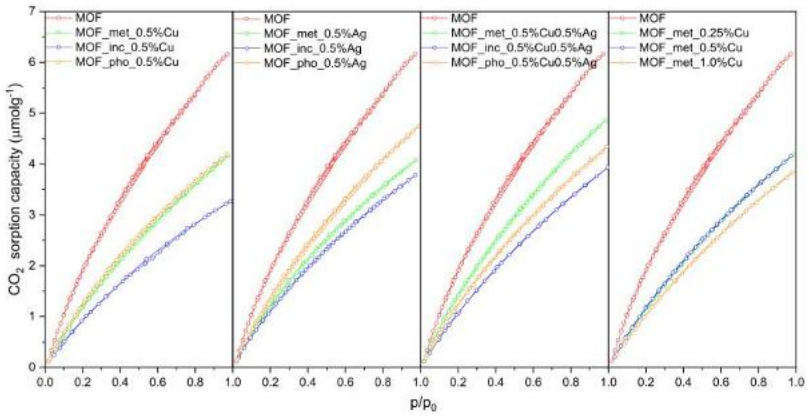


Fig. S6. CO_2 sorption isotherms for pristine and modified MOFs.

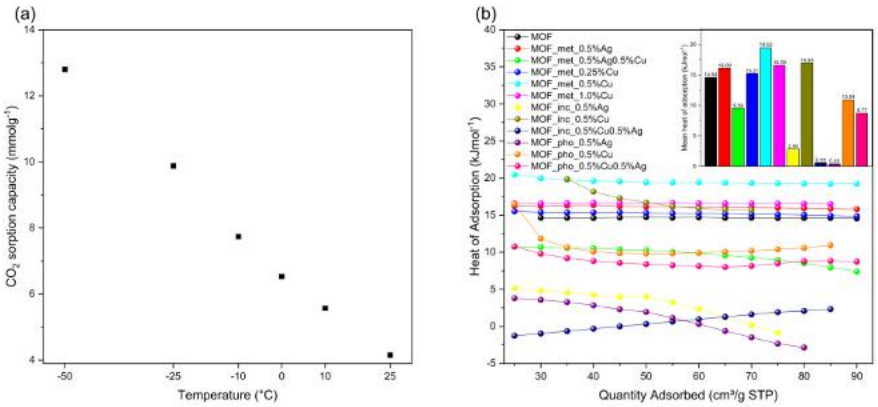


Fig. S7. (a) Dependence of CO_2 sorption capacity of MOF_met_0.5%Cu on temperature and (b) heat of CO_2 adsorption as a function of the amount of adsorbed gas in the range of 25–90 cm^3/g based on the sorption isotherms at 223 and 298 K (calculated by 3P Instruments' PAS program) for pristine and modified MOFs.

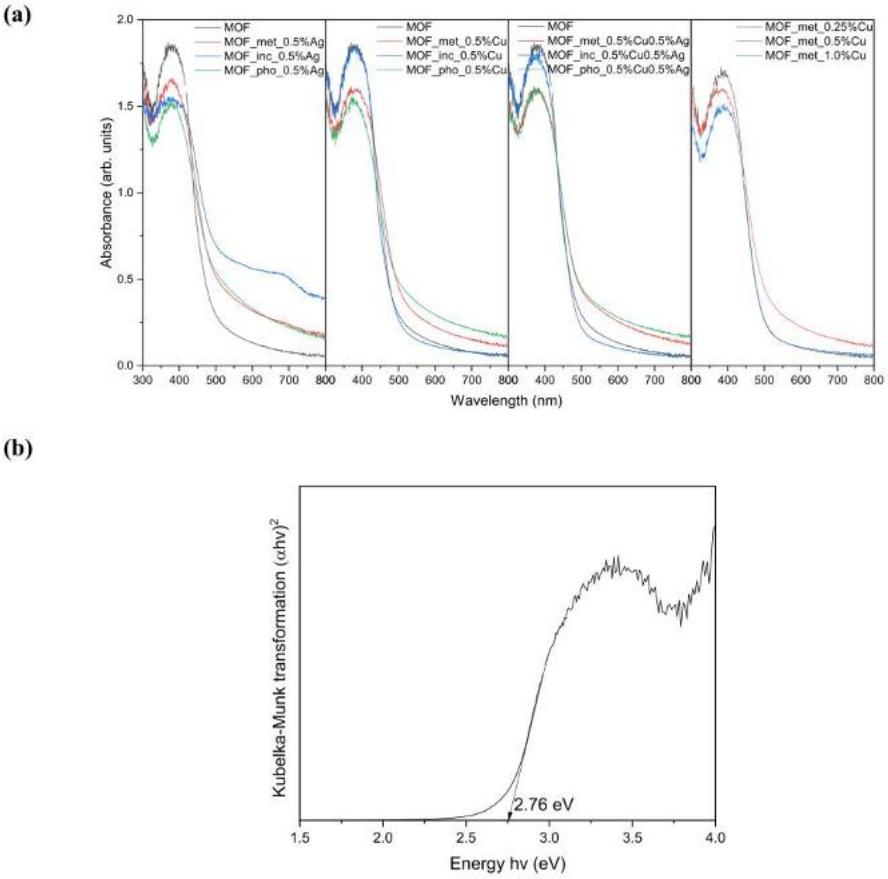
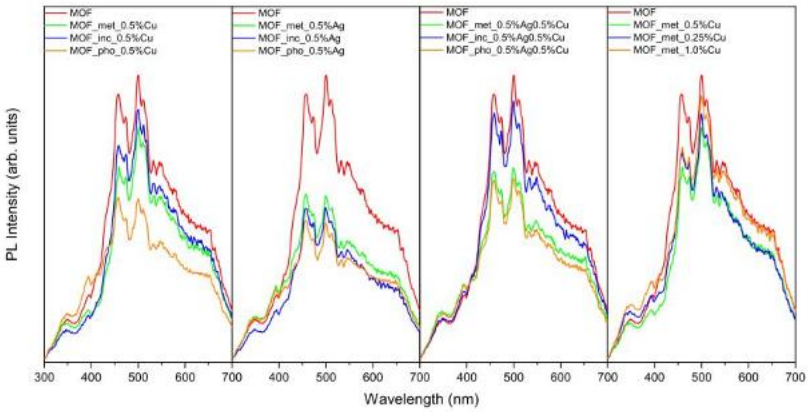


Fig. S8. (a) UV-Vis absorbance spectra in the range of 300–800 nm for pristine and modified MOFs and (b) determination of band gap using Kubelka-Munk transformation for pristine MOF.

(a)



(b)

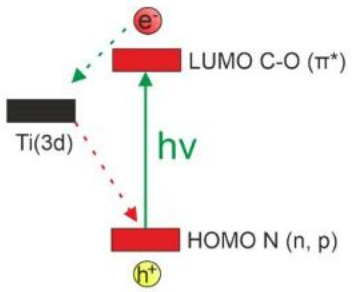


Fig. S9. (a) Photoluminescence intensity plot in the range of 300–700 nm at an excitation wavelength of 300 nm (b) proposed charge transfer and charge recombination processes after excitations NH_2-MIL-125.

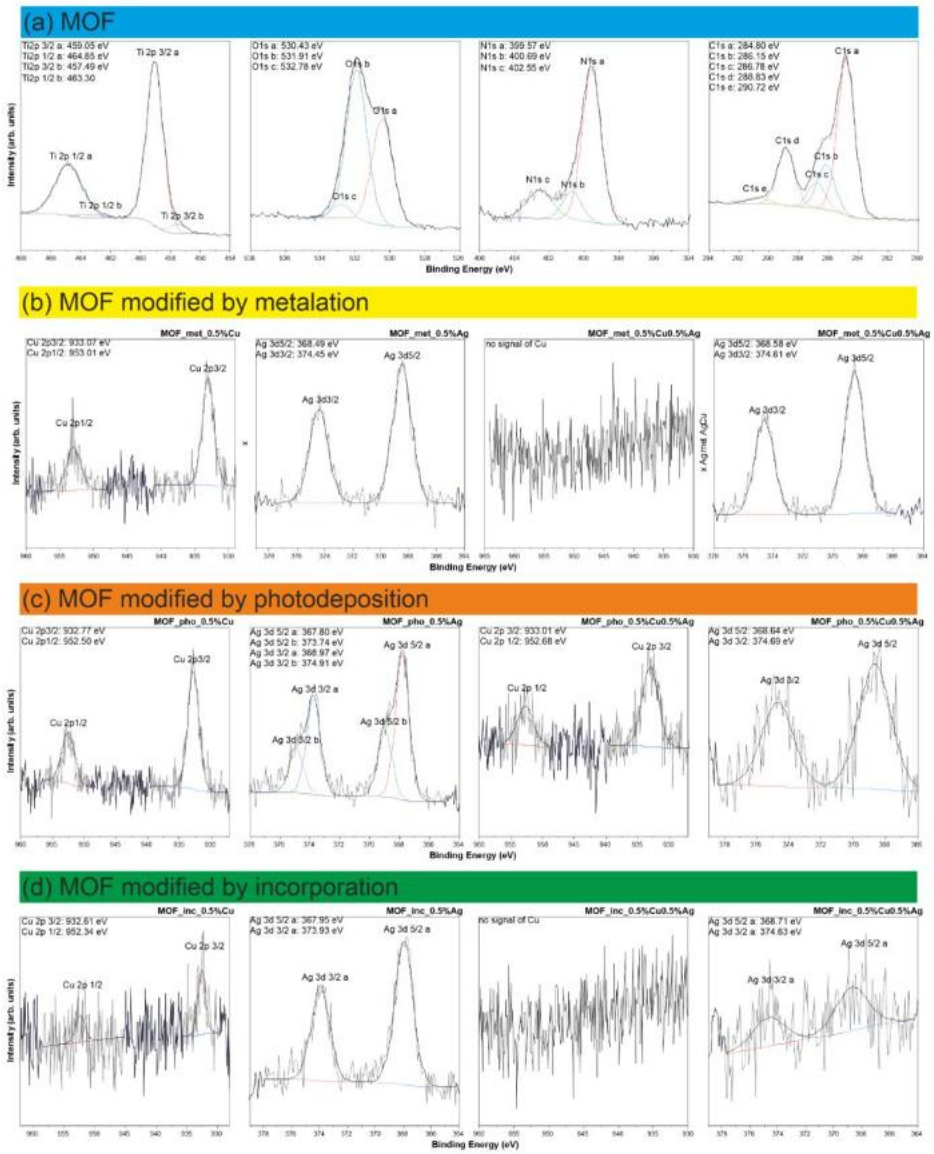


Fig. S10. High-resolution (a) C1s, O1s, N1s, and Ti2p spectra of MOF and Cu2p and Ag3d spectra of MOFs modified by (b) metalation, (c) photodeposition, and (d) incorporation.

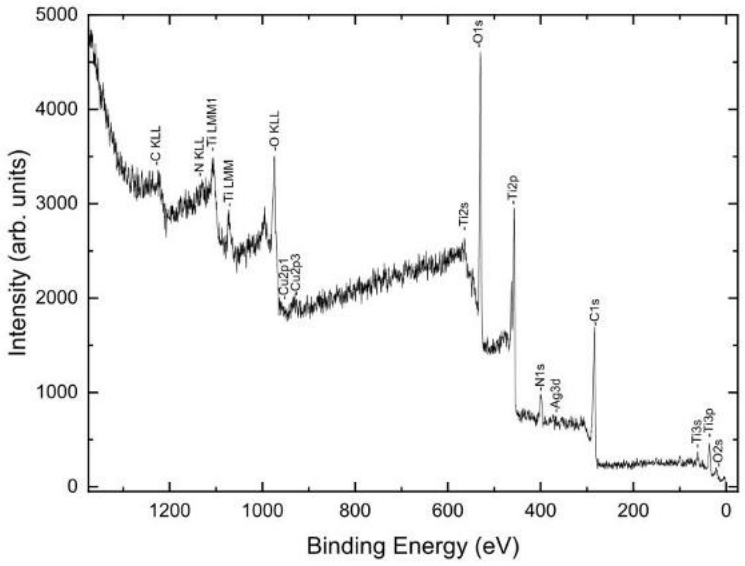


Fig. S11. Survey spectra for MOF_pho_0.5%Cu0.5%Ag.

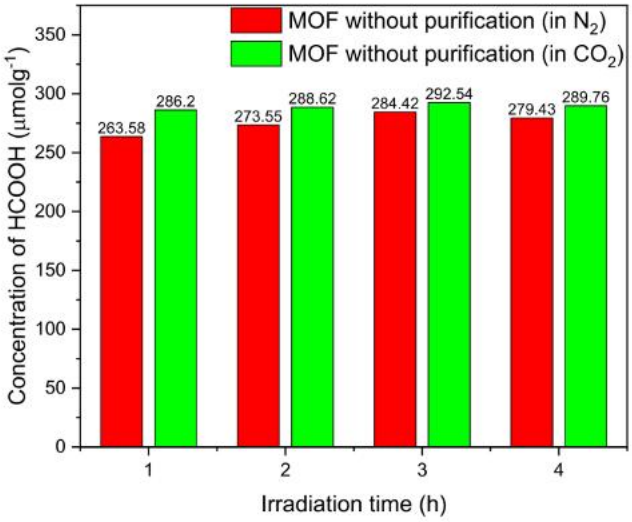


Fig. S12. HCOOH production using unpurified MOF under N_2 and CO_2 atmospheres.

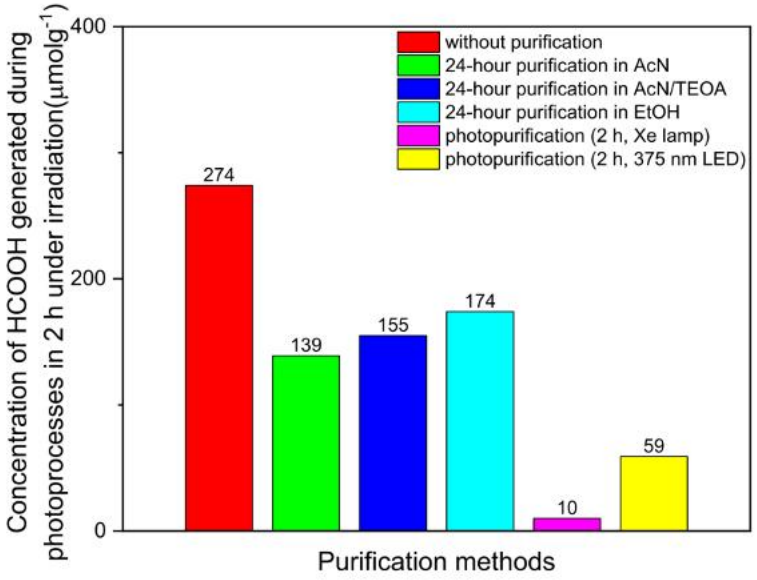


Fig. S13. Amounts of HCOOH generated (as an impurity) during photoprocesses in 2 h under a N_2 atmosphere using MOFs purified by different methods.

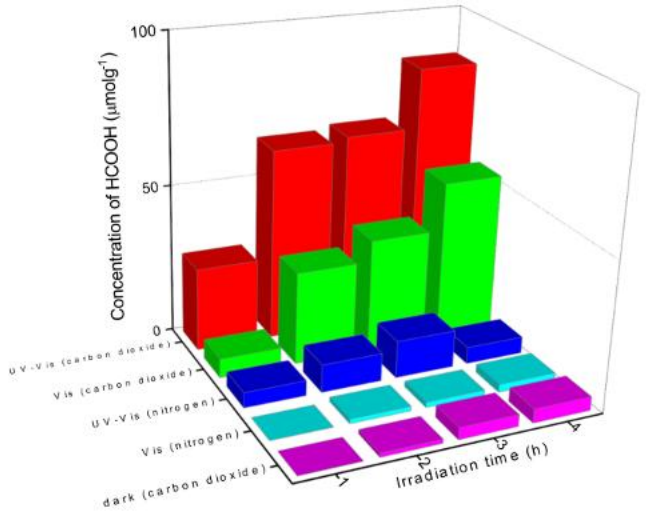


Fig. S14. Kinetics of HCOOH production using purified MOF (photopurification for 2 h using a Xe lamp) under UV-Vis irradiation, under Vis-light irradiation, and in the dark under N_2 and CO_2 atmospheres.

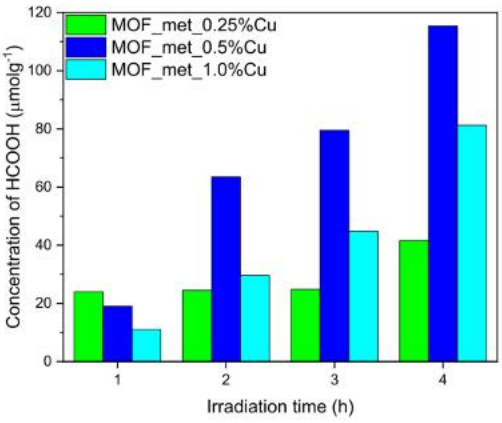


Fig. S15. Kinetics of HCOOH generation using MOFs modified with Cu in different amounts (wt.%) via metalation under Vis-light irradiation for 4 h.

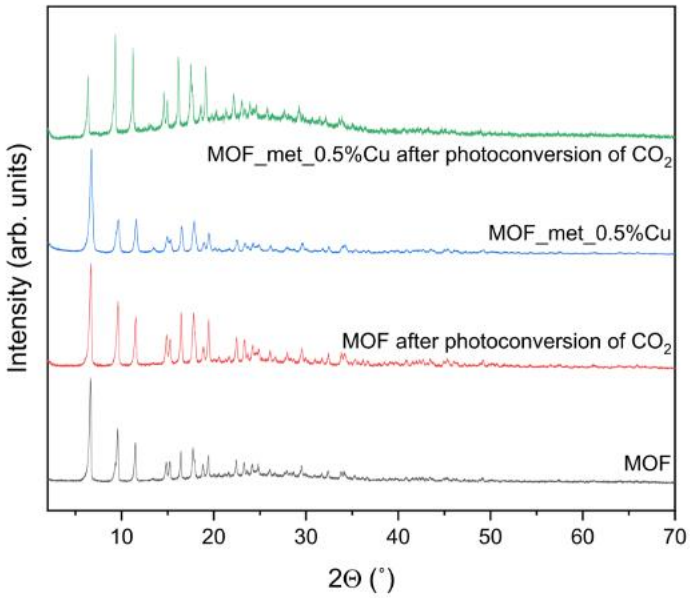


Fig. S16. XRD patterns of pristine MOF and MOF_met_0.5%Cu before and after CO_2 photoconversion.

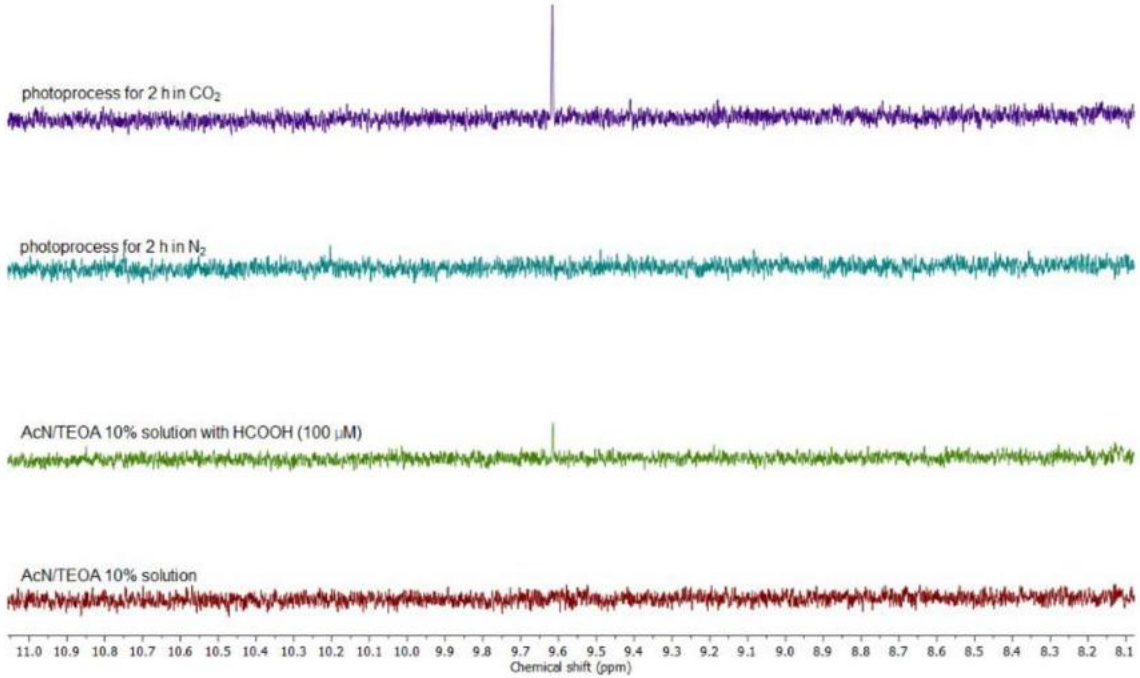


Fig. S17. ^{1}H NMR spectra of AcN/TEOA, 100 µM HCOOH standard solution, and products obtained via CO_2 photoconversion for 2 h in CO_2 and N_2 using 50 mg MOF_met_0.5%Cu in 20 mL TEOA/AcN under visible-light irradiation.

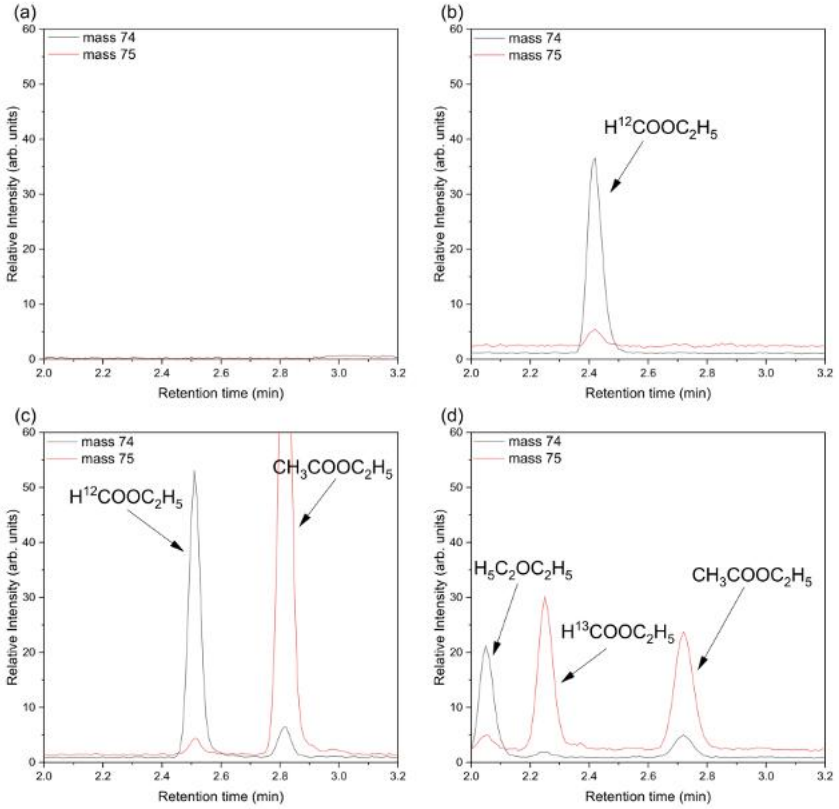


Fig. S18. Headspace GC/MS spectra of the derivatized samples: (a) electrolyte (acetonitrile/TEON, 9/1, v/v), (b) 100 μM HCOOH in electrolyte, (c) photoconversion product of [C-12] CO_2 after 4 h of photoconversion using MOF_met_0.5%Cu, and (d) photoconversion product of [^{13}C] CO_2 after 4 h of photoconversion using MOF_met_0.5%Cu.

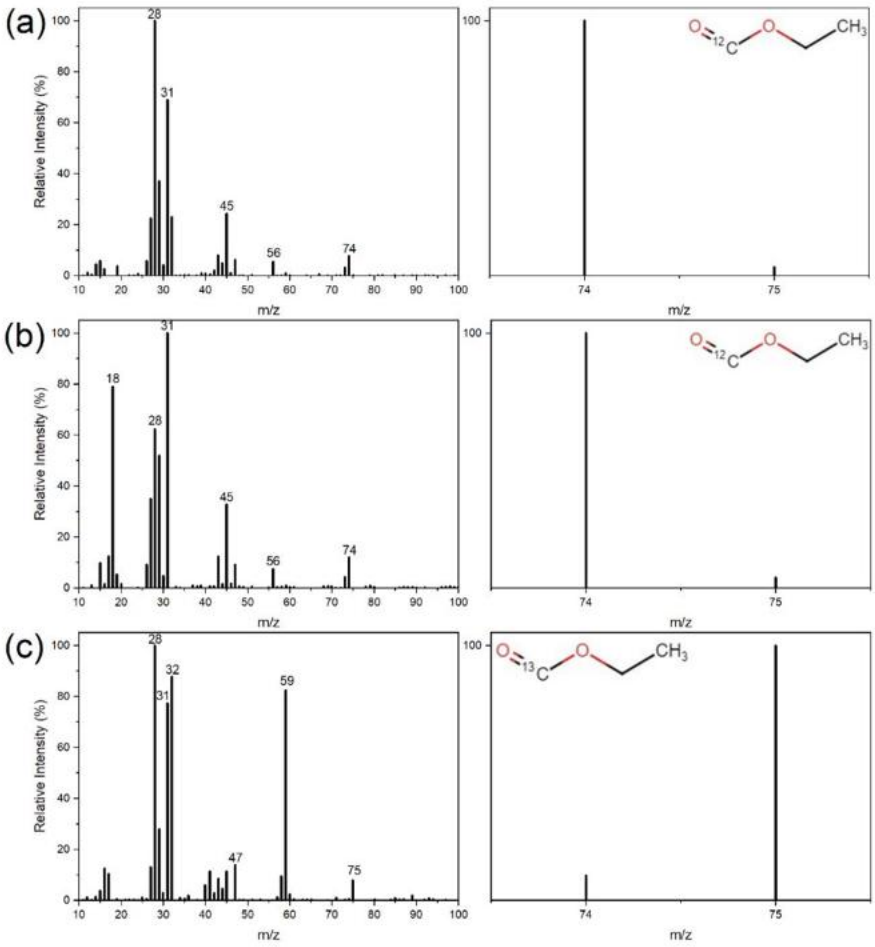


Fig. S19. Mass and extracted spectra for 74 and 75 m/z: a) ethyl formate in the HCOOH standard solution, b) solution after photoconversion of CO_2, and c) solution after photoconversion of $^{13}CO_2$.

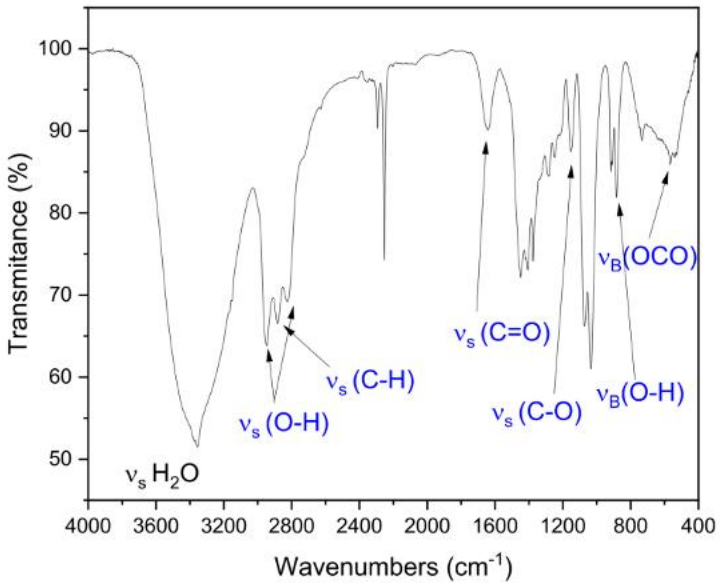


Fig. S20. FTIR spectra of sample drop in KBr after photoconversion of CO2 for 4 h at visible light (λ>420 nm) using MOF_met_0.5%Cu.

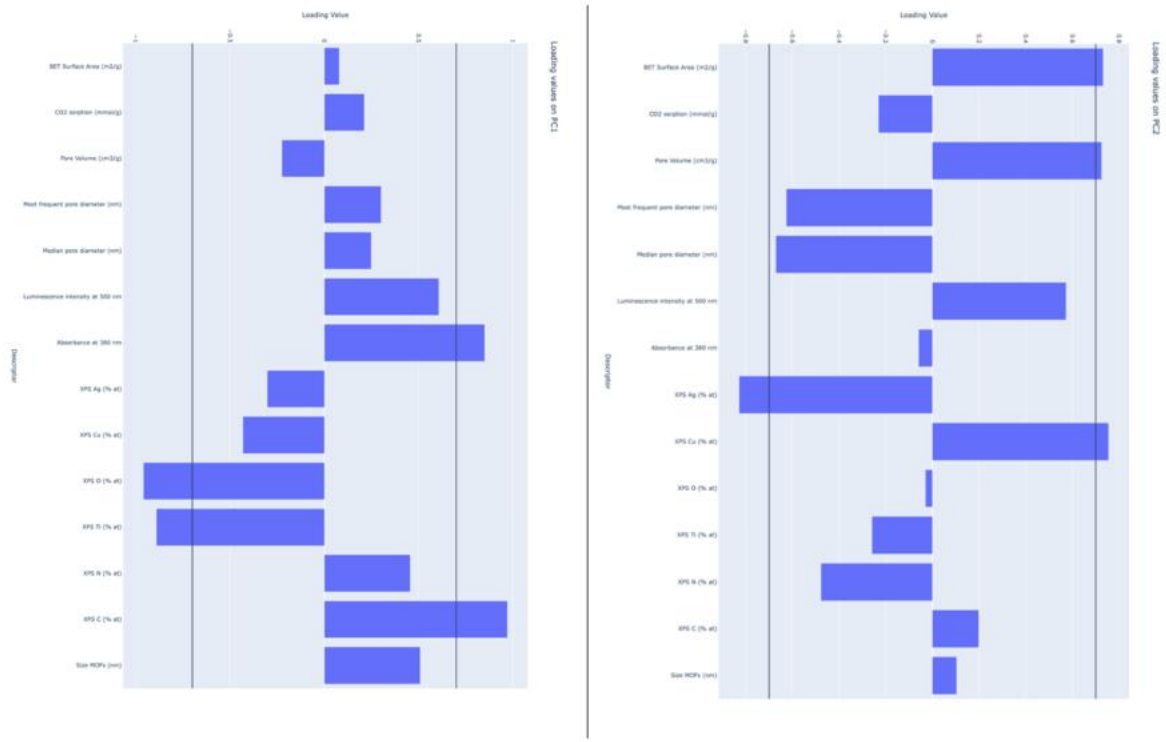


Fig. S21. Loading values of latent vectors (Normalized loadings LV1 and Normalized loadings LV2)

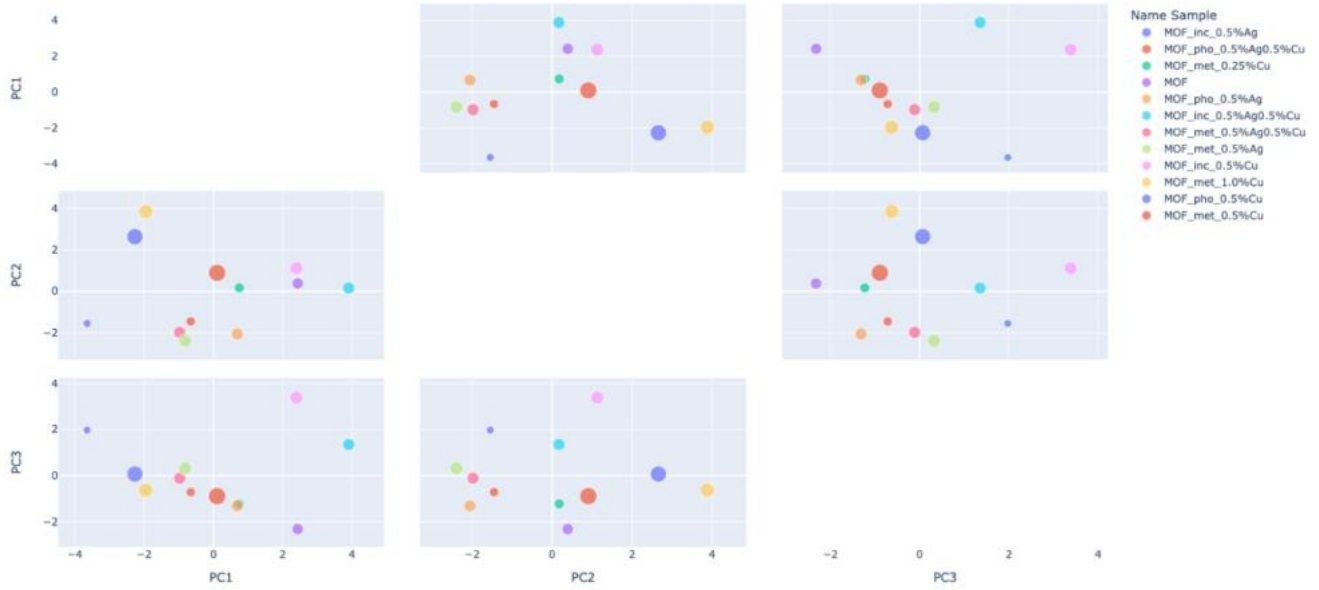


Fig. S22. Sample distribution among PC1–PC3 (size of the dot corresponds to the efficiencies of the investigated NH_2-MIL-125 (Ti)-based photocatalysts).

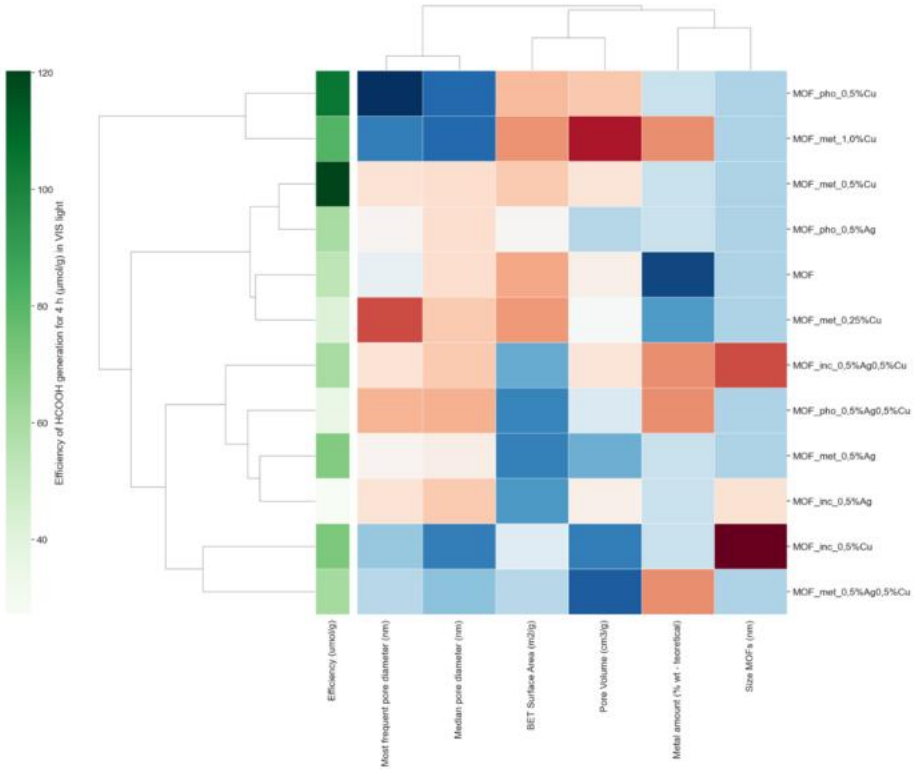


Fig. S23. 2D Hierarchical cluster analysis (2D-HCA).

Literature

[1] M.A. Baluk, P. Mazierski, A. Pieczyńska, K. Nikiforow, G. Trykowski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, MOF/TiO2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation, Catal. Sci. Technol. (2023). https://doi.org/10.1039/D3CY00531C.

[2] D. Van Raalte, A.G. Harrison, IONIZATION AND DISSOCIATION OF FORMATE ESTERS BY ELECTRON IMPACT, Https://Doi.Org/10.1139/V63-296. 41 (2011) 2054–2059. https://doi.org/10.1139/V63-296.

[3] B. Song, C. Sizemore, L. Li, X. Huang, Z. Lin, K.S. Moon, C.P. Wong, Triethanolamine functionalized graphene-based composites for high performance supercapacitors, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 21789–21796. https://doi.org/10.1039/C5TA05674H.

9.3. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A3) z materiałami uzupełniającymi

Chemical Engineering Journal 492 (2024) 152313

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Short communication

Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions

Mateusz A. Baluk [a,7,*], Aleksandra Pieczyńska [a,1], Malwina Kroczewska [b,2], Justyna Łuczak [b,c,3], Krzysztof Matus [d,4], Kostiantyn Nikiforow [e,5], Adriana Zaleska-Medynska [a,6,*]

[a] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland
[b] Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland
[c] Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland
[d] Materials Research Laboratory, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego Street 18A, Gliwice 44-100, Poland
[e] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:
NH_2-MIL-125 (Ti)
Hot injection
MOFs
Photocatalysis

1. Introduction

NH_2-MIL-125 (Ti), a metal–organic framework (MOF) comprising secondary building units (SBUs) composed of coordinated Ti^{4+} ions, is linked together by 2-aminoterephthalic anions (ATA)[1,2]. NH_2-MIL-125 (Ti) has an energy gap of about 2.7 eV [3], making this material a suitable photocatalyst for hydrogen photogeneration [2], photoreduction of CO_2 [4], and UV–Vis and Vis photodegradation of pollutants [5]. In addition, this material has been used as a humidity detector [6] and in selective photooxidation reactions [7]. The most popular method for synthesizing this material, the high-pressure solvothermal method, requires a suitable high-pressure reactor, and the synthesis is conducted in small solvent volumes (limited by the reactor size), usually at 150 °C for 24 h[4]. This synthesis results in a large amount of material that exhibits shape polymorphism related to the amount of modulators present (e.g., acetic acid (AcA) [4] and surfactants [5,8]) and the volume of solvents used [9]. The material can be obtained in the form of an octahedron, truncated octahedron (TO), flattened decahedron (FD), and round plates (RP) [4].

2. Results and discussion

The hot injection method comprises the fast injection of cold precursor solution into a boiling second precursor of material. Herein, this method was used for the first time to prepare NH_2-MIL-125 (Ti) an octahedral shape. The synthesis involved the injection of titanium isopropoxide (TPOT) into a boiling solution (120 °C) of a mixture of N,N-dimethylmethanamide (DMF), methanol (MeOH), acetic acid (AcA), and dissolved ATA. The synthesis setup contained a round-bottom flask equipped with a reflux condenser, as shown in Fig. 1a. The methodology is described in detail in the Supporting Information (Text 1 and Text 2).

Fu et al. [10] and Safarkhani et al. [11] reported similar procedures for obtaining NH_2-MIL-125(Ti); however, the synthesis time was much longer (48 h and 60 h), and the obtained particles were of irregular

* Corresponding authors.
E-mail addresses: mateusz.baluk@phdstud.ug.edu.pl (M.A. Baluk), adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl (A. Zaleska-Medynska).
[1] Orcid: 0000-0003-0920-8118.
[2] Orcid: 0000-0003-3161-0867.
[3] Orcid: 0000-0001-9939-7156.
[4] Orcid: 0000-0002-4015-5600.
[5] Orcid: 0000-0001-6135-8514.
[6] Orcid: 0000-0003-3817-296X
[7] Orcid: 0000-0003-1174-5182

https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152313
Received 22 March 2024; Received in revised form 11 May 2024; Accepted 15 May 2024
Available online 16 May 2024
1385-8947/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

shape [10–12]. Fig. 1b shows the color changes of the synthesis mixture before, immediately after TPOT addition, and after 0.5, 30, 120, and 240 min of synthesis. The color of the mixture changes during heating from dark brown to orange, ending in yellow at 240 min. Materials obtained at 0.5, 2, 3, 4, 8, and 12 h of synthesis were characterized (named respectively: MOF_hotinj_X, where X represents the number of hours of ongoing synthesis), determining their crystallinity (Fig. S1), morphology (Fig. S2), and BET specific surface areas (Table S1). The powders obtained at 0.5 and 2 h (MOF_hotinj_0.5 and MOF_hotinj_2) were amorphous, irregular small particles (Fig. S1) with sizes of 21.9 ± 5.6 and 49.0 ± 11.1 nm (Fig. S3a,b), and specific surface areas of 126 and 60 m^2g^{-1}, respectively. After 3 h of synthesis (MOF_hotinj_3), the material was a mixture of irregular small particles with poorly formed octahedral particles. In addition, small signals at ~ 7°, 9°, and 11° (Fig. S1) on the XRD pattern were noticed, which are typical for NH_2-MIL-125 (Ti). After 4 h (MOF_hotinj_4), homogeneous octahedral particles (Fig. S2) of 579.0 ± 136.8 nm (Fig. S3d) were obtained, which showed a high specific surface area of 646 m^2g^{-1} (Table S1). MOF_hotinj_4 exhibited high crystallinity, with the presence of signals on the XRD pattern at ~ 7°, 9°, 11°, 15°, 17°, 18°, and 20° (Fig. S1), definitively confirming the structure of NH_2-MIL-125(Ti).

Furthermore, TEM-SAED analysis was performed for the materials obtained by hot injection and then heating for 0.5, 2, 3 and 4 h, which are shown in Fig. S4 a-d, respectively. This study confirms the amorphous character of the MOF_hotinj_0.5 and MOF_hotinj_2 samples, showing irregular shapes, and the partial formation of octahedra in the case of the MOF_hotinj_3 sample.

Similar XRD spectra were obtained for the samples produced at 8 (MOF_hotinj_8) and 12 h (MOF_hotinj_12). Increasing the reaction time to 8 and 12 h resulted in larger octahedral particles (Fig. S2) with sizes of 628.7 ± 162.5 and 863.0 ± 214.6 nm (Fig. S3e,f), while decreasing the specific surface area to 409 and 375 m^2g^{-1} (Table S1). Based on these studies, it was determined that 4 h of synthesis at 120 °C is suitable for obtaining highly crystalline NH_2-MIL-125 with an octahedral shape, characterized by the highest active surface area.

For comparison, NH_2-MIL-125 (Ti) was also synthesized using a typical solvothermal method (MOF_solvothermal_24) from the same amount of components as MOF_hotinj_4. A summary of the most important properties of these materials is presented in Table 1. The yield for the MOF_solvothermal_24 synthesis was lower (0.73 g) than that for the MOF_hotinj_4 synthesis (1.25 g), approximately 40 % less. Fig. 2a show the SEM images and particle size distribution, comparing MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4. In both methods, the obtained materials showed identical crystal arrangements (Fig. 2b). Although XRD analysis showed high crystallinity of the MOF_hotinj_4 sample, according to TEM-SAED study, it shows lower crystallinity than the MOF_solvothermal_24 sample (Fig. S4e), which is probably due to presence of impurities in the MOF_hotinj_4 (Fig. S4d). TEM-EDS studies show identical uniform distribution of Ti, O, N, C atoms in MOF_hotinj_4 and both MOF_solvothermal_24 (Fig. 3).

Table 1
Comparison of measured parameters for NH2-MIL-125 (Ti) obtained by solvothermal method for 24 h and hot injection for 4 h.

Parameters	Type of method:	
	solvothermal for 24 h	hot injection for 4 h
Synthesis efficiency	0.73 g	1.25 g
Size of particles	788 ± 208 nm	597 ± 137 nm
BET Surface Area	983 m^2g^{-1}	646 m^2g^{-1}
Pore volume (at $p/p_0 \sim 1$)	0.45 cm^3g^{-1}	0.37 cm^3g^{-1}
Most frequent pore size (HK/SF method)	0.45 nm	0.42 nm
Capacity of CO_2 at 1 bar	2.41 $mmolg^{-1}$	1.98 $mmolg^{-1}$
Mean heat of adsorption of CO_2	22.92 $kJmol^{-1}$	18.20 $kJmol^{-1}$
Band gap	2.693 eV	2.687 eV
Phenol photodegradation efficiency for 1 h) under UV–Vis light (λ > 200 nm)	56.0 %	59.2 %
Phenol photodegradation efficiency for 1 h) under UV–Vis light (λ > 300 nm)	31.2 %	29.3 %

Larger octahedral particles (787.8 ± 208.3 nm) were formed using the solvothermal method. These particles were also characterized by a higher BET surface area and pore volume (Table 1).The reduced BET surface area for MOF_hotinj_4 may be due to the presence of more particles of hard-to-degrade DMF in the pores than in the pores of MOF_solvothermal_24 or the presence of unreacted reactants due to the 4-hour rapid synthesis (Fig. S4d).

Both materials exhibited a similar shape of the nitrogen adsorption–desorption isotherm, which can be attributed to type I (Fig. S5a). MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 exhibit a pore size distribution (Fig. S5b), with the most frequent sizes being 0.45 and 0.42 nm, and similar pore volumes being 0.45 and 0.37 cm^3g^{-1}, respectively. The total capacity of CO_2 at ~ 1 bar was 2.41 $mmolg^{-1}$ and 1.98 $mmolg^{-1}$

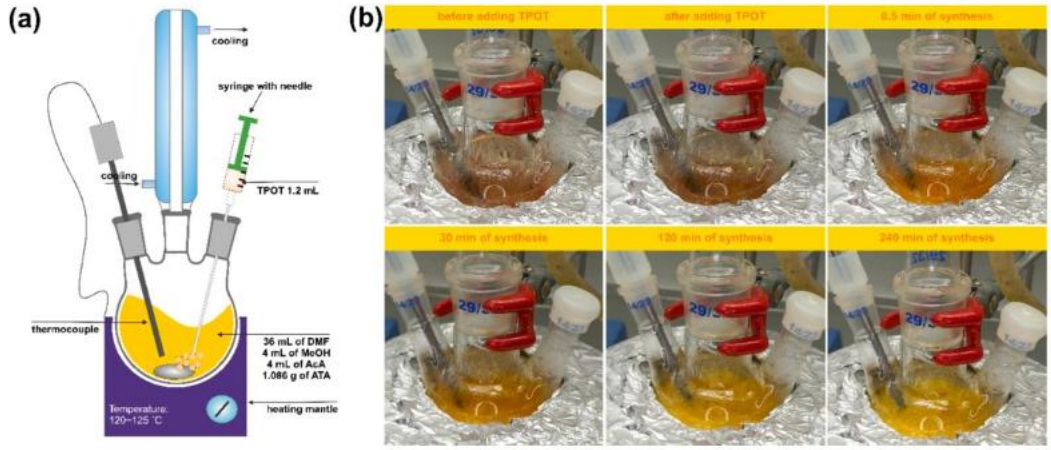


Fig. 1. (a) Schematic of the synthesis of NH_2-MIL-125 (Ti) with an octahedral shape by hot injection method and (b) real photos of the color change of solutions with synthesis time.

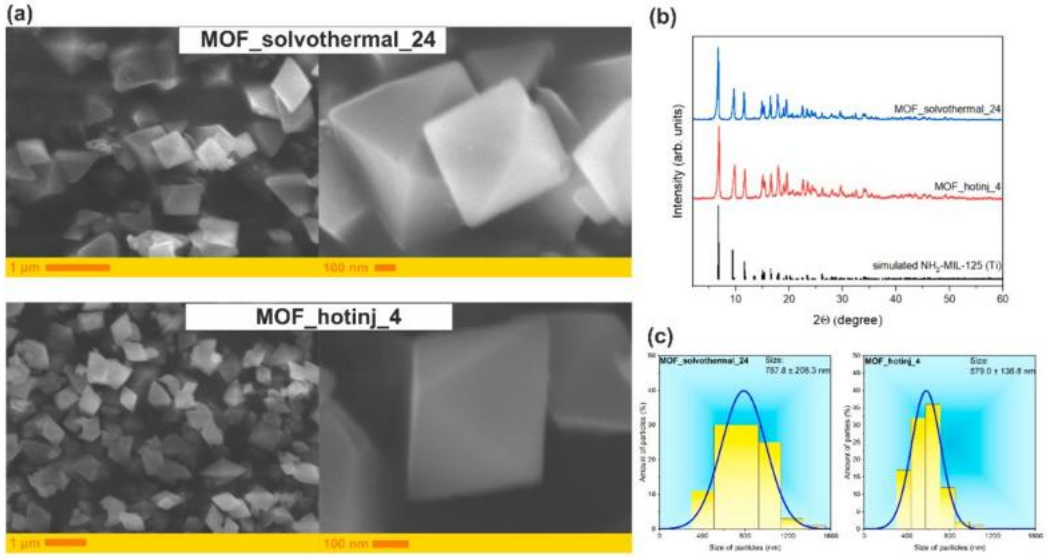


Fig. 2. (a) SEM images of MOF_hotinj_4 and MOF_solvothermal_24, (b) XRD pattern of MOF_hotinj_4 and MOF_solvothermal_24 and simulations of XRD of NH_2-MIL-125 (Ti) (using crystallography date from card No. 7,211,159 – Crystallography Open Database, using Vesta software to visualization) and (c) size distribution of MOF_sovothermal_24 and MOF_hotinj_4.

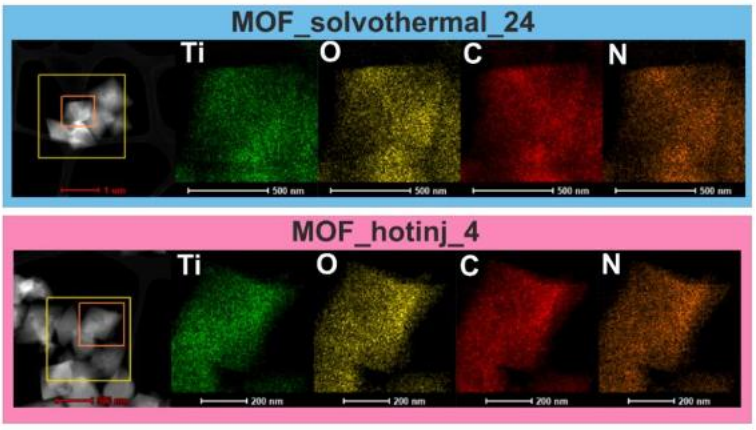


Fig 3. TEM images of MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 with Ti, O, C and N mapping.

for materials obtained by the solvothermal and hot injection methods, respectively. Similarly, the values of the heat of adsorption of CO_2 were 22.92 and 18.20 kJmol^{-1}(Fig. S5c), respectively.

The thermal stability of the obtained materials was examined by TG–DTA and is shown in Fig. S6. Both materials exhibit high thermal stability up to 300 °C and additionally show weight decreases in similar temperature ranges. The weight loss up to 100 °C and 150 °C for MOF_hotinj_4 and MOF_solvothermal_24, respectively, was likely due to the removal of residual adsorbed water and guest molecules, while the decrease at about 200 °C was due to the removal of solvent (DMF) molecules from the pores of the material [13].

The faster weight loss in the case of the sample obtaining by hot injection followed by 4 h heating (MOF_hotinj_4) than in the case of obtaining by 24 h solvothetmal treatment (MOF_solvothermal_24) is probably due to the faster decomposition of DMF and its release from the pores by small particles obtained by the results of the hot injection method than, in the case of large particles obtained by the traditional solvothermal method[14–16]. The highest weight loss was observed at 340 °C and 360 °C for MOF_hotinj_4 and MOF_solvothermal_24, respectively, which was attributed to the discharge of the MOF structure [9].

In addition, the surface compositions of the material were examined

by XPS. Fig. S7 shows the high-resolution XPS spectra of the O 1 s, Ti 2p, N 1 s and C 1 s regions to the corresponding deconvolution of the MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4. Details of the peaks' positions (binding energy (BE)) and % at. are shown in Table S2 The MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 samples do not differ in their analysis results, as confirmed by the same analyses characterizing the material by XRD or FTIR. In both samples, 5 signals can be identified in the C 1 s region corresponding to C-C/C-H (at ~ 284.8 eV BE), C-N (at ~ 286.1 eV BE), C C/C O (at ~ 286.9 eV BE) [2] and π electrons in aromatic rings (at ~ 290.5 eV BE) [17]. Three peaks can be identified from Ti-O at ~ 530.3 eV BE, C O at ~ 531.8 eV BE and –OH at ~ 532.5 eV BE [18], as well as three signals from $–NH_2$ at ~ 399.5 eV BE, residual DMF at ~ 400.5 eV BE [19] and positively charged N groups ($–NH^+$) at ~ 402.6 eV BE [20]. In the case of titanium, the Ti 2p spectrum was deconvoluted into 4 peaks at ~ 459.0 eV, ~464.8 eV which corresponded to Ti^{IV}-O in the titanium-oxo cluster [21] and at ~ 457.5 eV and ~ 463.3 eV BE which corresponded to o likely be titanium oxide(III) [22], which is created under X-ray exposure [23]. For a better preview, the survey spectra for these materials, which do not show significant differences from each other, are shown in Fig. S8 and all peak positions from O, Ti, N and C.

Absorbance spectra from the UV–Vis range (300–700 nm) were examined, showing a similar absorption band with almost identical intensity at around 400 nm for both materials (Fig. S9). The energy gap, calculated using the Kubelka–Munk transformation, for MOF_solvothermal_24 is 2.693 eV, while for MOF_hotinj_4, it is comparable at 2.687 eV.

Therefore, the photocatalytic activity of the obtained materials was tested in a model reaction of phenol photodegradation under UV–Vis or Vis irradiation, respectively. The methodology is described in detail in the Supporting Information (Text 3). Phenol, one of the most commonly detected contaminants (mainly from industrial wastewater) in aquatic environments, can be decomposed by active oxygen species, created on the surface of MOFs excited by light irradiation and acting like semiconductors. Both materials (MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4) showed similar efficiency of phenol (C_0 = 20 mgL^{-1}) photodegradation under UV–Vis (λ > 200 nm), UV–Vis (λ > 300 nm) and Vis (λ > 420 nm) irradiation, respectively, for 1 h, as shown in Fig. 4. Irradiation at wavelength > 200 nm was found to result in phenol degradation of 56.0 % and 59.2 % within 1 h using MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4, respectively. Note that in this case the efficiency is enhanced by the presence of the photocatalyst, since under UV–Vis λ > 200 nm photolysis of phenol without the presence of MOFs is 37.2 % (Fig. 4a). Under UV–Vis λ > 300 nm, photolysis of phenol does not occur, while both materials show an efficiency of degradation of the pollutant equal to about 30 % (Fig. 4b). Under Vis λ > 420 nm irradiation, a slight decrease in the amount of phenol can be seen in both cases (Fig. 4c), which may be related to the slight sorption of this compound into the pores of the MOFs, which occurs to a small extent after waiting 30 min in the dark before irradiation (as described in the SI section of the test methodology) (Fig. 4d).

To compare the stability of the obtained materials, their photodegradation efficiency of phenol was tested using UV–Vis λ > 200 nm for 1 h in three cycles (Fig. S10). In both cases, the material shows high photocatalytic stability with almost unchanged efficiency. The materials after the stability cycles were characterized using XRD, which showed a slight decrease in crystallinity compared to the starting material (Fig. S11a).

In addition, a 24-hour stability test in water was conducted. Both materials dissociated in water for 24 h with continuous stirring did not undergo much loss of crystallinity (Fig. S11b). HPLC analysis showed that the release of 2-aminoterephthalic acid from MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 was 196 $\mu molg_{cat}^{-1}$ and 212 $\mu molg_{cat}^{-1}$, respectively. The

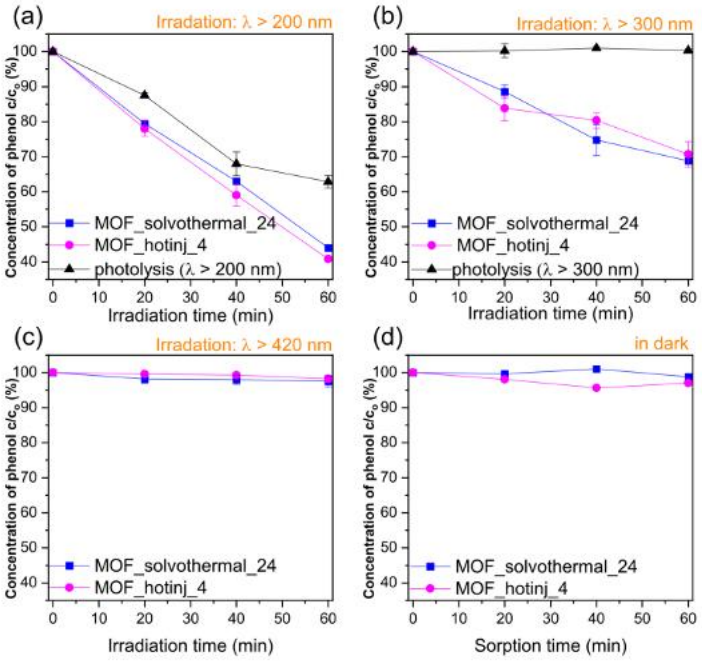


Fig 4. Kinetics of photodegradation of phenol using MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 under (a) UV–Vis light about λ > 200 nm; (b) UV–Vis light about λ > 300 nm; (c) Vis light using λ > 420 nm; and (d) sorption of phenol in dark.

presence of acid in water may be the result of release from MOFs or may be residues after synthesis.

To elucidate the photodegradation mechanism, the phenol degradation was investigated after 1 h of UV–Vis $\lambda > 200$ nm radiation in the presence active species scavengers, such as benzoquinone (BQ) and tetrbutanol (t-But) (Fig. S12). Once again, we obtain similar results for both materials. The usege of BQ (O_2^- scavenger) almost completely inhibited phenol degradation, while the presence of t-But (OH scavenger) slowed down this process by half. Accordingly, a mechanism for NH_2-MIL-125 (Ti) excitation and photodegradation pathways of phenol is proposed in Fig. S13X. Irradiation of MOFs results in the excitation of electrons from the HOMO to LUMO band [2], causing the reduction of water molecules to the reactive O_2^- and ·OH species, which decompose phenol to intermediates and finally to CO_2 and water.

Using the solvothermal method, it is feasible to obtain various shapes (octahedron, truncated octahedron, flattened decahedron, round plates) of NH_2-MIL-125 by adjusting the volume of solvents used or adding a modulator. Analogous modifications were applied in the hot injection method to obtain different shapes of NH_2-MIL-125 (Ti). To control the morphology, different amounts of AcA, which acts as a modulator, were added. To obtain round plates (RP), no AcA was added; for flattened decahedra (FD), 1 mL of AcA was added; and for truncated octahedra (TO), 2 mL of AcA was added (naming the samples MOF_hotinj_RP, MOF_hotinj_FD, and MOF_hotinj_TO, respectively), keeping the residual precursors at the same amounts as in the MOF_hotinj_4 synthesis. It was observed that the absence of AcA or its small amount resulted in the failure to develop the NH_2-MIL-125 structure, while the addition of 2 mL of AcA led to the formation of unformed octahedra (Fig. S14). To compare the morphology of the samples obtained under solvothermal conditions using different amounts of AcA, analogous amounts of the modulator were used for the hot injection synthesis. However, in the synthesis of NH_2-MIL-125(Ti) by hot injection with less than 4 mL of AcA, highly amorphous materials were obtained (Fig. S15).

Formic acid, used in the synthesis, acts as a modulator, that is, a compound that influences the morphology of the molecule. During nucleation, it competes with the linker for attachment to the emerging NH_2-MIL-125 (Ti), altering the backbone structure at the corresponding faces. Specifically, increasing the amount of formic acid reduces the {001} faces in favor of {111} faces [4]. In the proposed synthesis, the pressure inside the flask ranges from 7 to 15 mbar. It can be hypothesized that to obtain NH_2-MIL-125 (Ti) in shapes other than octahedra, the synthesis should either be conducted under pressure (in a high-pressure reactor) [4] or extended over several dozen hours, as supported by literature[10,11]. Furthermore, a detailed discussion of the advantages and disadvantages of the solvothermal and hot injection methods for synthesizing NH_2-MIL-125 (Ti) is provided in Table S3.

Fig. 5 shows the proposed mechanism of NH_2-MIL-125 (Ti) crystal growth. According to the Bravais-Friedel-Donnay-Harker theory, the morphology of the crystals and final particle shape depends on the slowest growing faces [24]. Shen Hu et al. [25], found that it is possible to control the growth rate of different faces of MOFs by controlling the rate of hydrolysis of the precursor or the addition of organic acid as modulator. In hot injection method, when TPOT is injected into a hot DMF solution containing ATA and AcA, the first cage-like structures begin to form. Subsequently, adsorption of acetic acid to faces {111} occurs, limiting crystal growth in this direction. It is worth noting that the acid selectively blocks the {111} face, which allows the {001} face to grow faster and finally take the shape of an octahedron. In the absence of acetic acid, MOFs crystallize by growing in the {001} and {111} directions in different ratios depending on the concentration of reactants, however, the formation of octahedron process is longer [4].

3. Conclusions

In summary, a new, fast, and efficient method for the synthesis of NH_2-MIL-125 has been developed. This method is six times faster and 40 % more efficient than the conventional solvothermal method. In addition, it operates under milder temperatures and pressures, making it less energy-intensive and more environmentally friendly. It is noteworthy that the materials obtained by both methods exhibited similar structural, sorption, and photocatalytic properties. The primary limitation of hot injection synthesis is its production of a single type of morphology—octahedra. Nevertheless, this developed method presents substantial opportunities for further research, such as scaling up the process.

CRediT authorship contribution statement

Mateusz A. Baluk: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation. **Aleksandra Pieczyńska:** Writing – review & editing, Methodology. **Malwina Kroczewska:** Investigation. **Justyna Łuczak:** Resources.

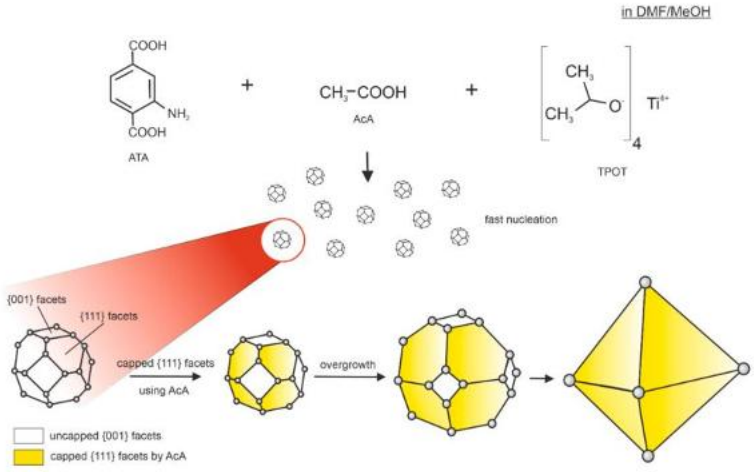


Fig. 5. Proposed mechanism for the synthesis of NH_2-MIL-125 (Ti) okateders.

Krzysztof Matus: Investigation. **Kostiantyn Nikiforow:** Investigation. **Adriana Zaleska-Medynska:** Writing – review & editing, Supervision, Resources, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding author (MAB and AZM).

Acknowledgments

We are grateful to the anonymous reviewers of an earlier version of this manuscript for valuable comments.

This work was founded by the National Science Centre Poland within the scope of PRELUDIUM project No. 2023/49/N/ST5/01046 "New composites of modified TiO_2 NTs with nano-MOFs for photoconversion CO_2 to solar fuels"

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152313.

References

[1] O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki, C.S. Diercks, Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks (2019), https://doi.org/10.1002/9783527821099.

[2] M.A. Baluk, P. Mazierski, A. Pieczyńska, K. Nikiforow, G. Trykowski, T. Klimczuk, A. Zaleska-Medynska, MOF/TiO2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation, Catal. Sci. Technol. 13 (2023) 5033–5047, https://doi.org/10.1039/D3CY00531C.

[3] L. Sun, Y. Yuan, F. Wang, Y. Zhao, W. Zhan, X. Han, Selective wet-chemical etching to create TiO2@MOF frame heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution, Nano Energy 74 (2020) 104909, https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2020.104909.

[4] X.M. Cheng, X.Y. Dao, S.Q. Wang, J. Zhao, W.Y. Sun, Enhanced photocatalytic CO2 reduction activity over NH2-MIL-125(Ti) by facet regulation, ACS Catal. 11 (2021) 650–658, https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04426.

[5] S. Hu, M. Liu, K. Li, C. Song, G. Zhang, X. Guo, Surfactant-assisted synthesis of hierarchical NH2-MIL-125 for the removal of organic dyes, RSC Adv. 7 (2017) 581–587, https://doi.org/10.1039/C6RA25745C.

[6] Y. Zhang, Y. Chen, Y. Zhang, H. Cong, B. Fu, S. Wen, S. Ruan, A novel humidity sensor based on NH2-MIL-125(Ti) metal organic framework with high responsiveness, J. Nanoparticle Res. 15 (2013) 1–6, https://doi.org/10.1007/s11051-013-2014-6.

[7] X. Zhao, Y. Zhang, P. Wen, G. Xu, D. Ma, P. Qiu, NH2-MIL-125(Ti)/TiO2 composites as superior visible-light photocatalysts for selective oxidation of cyclohexane, Mol. Catal. 452 (2018) 175–183, https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2018.04.004.

[8] J. Łuczak, M. Kroczewska, M. Baluk, J. Sowik, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks, Adv. Colloid Interface Sci. 314 (2023) 102864, https://doi.org/10.1016/J.CIS.2023.102864.

[9] S. Hu, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, A. Zhang, C. Song, G. Zhang, X. Guo, Solvothermal synthesis of NH2-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron, CrstEngComm 16 (2014) 9645–9650, https://doi.org/10.1039/C4CE01545B.

[10] Y. Fu, K. Zhang, Y. Zhang, Y. Cong, Q. Wang, Fabrication of visible-light-active MR/NH2-MIL-125(Ti) homojunction with boosted photocatalytic performance, Chem. Eng. J. 412 (2021) 128722, https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.128722.

[11] M. Safarkhani, A. Ojaghi, S.M. Nezhad, H. Daneshgar, A.C. Paiva-Santos, F. Radmanesh, M. Bagherzadeh, E.N. Zare, N. Rabiee, P. Makvandi, Engineered (NH2)-MIL-125(Ti)/copolymer@MnFe2O4 nanocomposite for synergistic eradication of cancer cells via DOX/pCRISPR delivery, Adv. Compos. Hybrid Mater. 7 (2024) 1–21, https://doi.org/10.1007/S42114-023-00825-Y/TABLES/1.

[12] M. Bagherzadeh, M. Safarkhani, M. Kiani, F. Radmanesh, H. Daneshgar, A. M. Ghadiri, F. Taghavimandi, Y. Fatahi, N. Safari-Alighiarloo, S. Ahmadi, N. Rabiee, MIL-125-based nanocarrier decorated with Palladium complex for targeted drug delivery, Sci. Reports 121 (12) (2022) 1–15, https://doi.org/10.1038/s41598-022-16058-w.

[13] R.R. Solís, A. Gómez-Avilés, C. Belver, J.J. Rodriguez, J. Bedia, Microwave-assisted synthesis of NH2-MIL-125(Ti) for the solar photocatalytic degradation of aqueous emerging pollutants in batch and continuous tests, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 106230, https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106230.

[14] A. Schejn, L. Balan, V. Falk, L. Aranda, G. Medjahdi, R. Schneider, Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations, CrstEngComm 16 (2014) 4493–4500, https://doi.org/10.1039/C3CE42485E.

[15] M. Gharib, V. Safarifard, A. Morsali, Ultrasound assisted synthesis of amide functionalized metal-organic framework for nitroaromatic sensing, Ultrason. Sonochem. 42 (2018) 112–118, https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2017.11.009.

[16] Y. Luan, Y. Qi, Z. Jin, X. Peng, H. Gao, G. Wang, Synthesis of a flower-like Zr-based metal–organic framework and study of its catalytic performance in the Mannich reaction, RSC Adv. 5 (2015) 19273–19278, https://doi.org/10.1039/C4RA15257C.

[17] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. de D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, Carbon N. Y. 33 (1995) 1585–1592, https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00120-3.

[18] A.P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 177 (2001) 23–45, https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00594-X.

[19] D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang, Z. Li, Noble metals can have different effects on photocatalysis over metal-organic frameworks (MOFs): a case study on M/NH2-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au), Chem. – A Eur. J. 20 (2014) 4780–4788, https://doi.org/10.1002/CHEM.201304067.

[20] R. Bibi, L. Wei, Q. Shen, W. Tian, O. Oderinde, N. Li, J. Zhou, Effect of amino functionality on the uptake of cationic dye by titanium-based metal organic frameworks, J. Chem. Eng. Data. 62 (2017) 1615–1622, https://doi.org/10.1021/ACS.JCED.6B01012/SUPPL_FILE/JE6B01012_SI_001.PDF.

[21] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 887–898, https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086.

[22] G. National Institute of Standards and Technology, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1, (2012).

[23] P. Paunović, A. Grozdanov, P. Makreski, G. Gentile, Structural changes of TiO2as a result of irradiation by e-beam and x-rays, J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME. 142 (2020), https://doi.org/10.1115/1.4046944/1082696.

[24] J. Liu, G. Yu, R. Zhang, X. Huang, W. Chen, Theoretical predication of the high hydrogen evolution catalytic activity for the cubic and tetragonal SnP systems, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 5521–5530, https://doi.org/10.1039/C9CP00618D.

[25] S. Hu, M. Liu, X. Guo, Z. Kuang, K. Li, C. Song, G. Zhang, Effect of titanium ester on synthesizing NH2-MIL-125(Ti): Morphology changes from circular plate to octahedron and rhombic dodecahedron, J. Solid State Chem. 262 (2018) 237–243, https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2018.03.027.

SUPLEMENTARY INFORMATION

Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: fast and mild conditions

Mateusz A. Baluk*[1], Aleksandra Pieczyńska[1], Malwina Kroczewska[2], Justyna Łuczak[2], Krzysztof Matus[4], Kostiantyn Nikiforow[5] Adriana Zaleska-Medynska*[1]

*Mateusz Adam Baluk = mateusz.baluk@phdstud.ug.edu.pl

*Adriana Zaleska-Medynska = adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl

[1] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

[2] Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

[3]Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

[4] Materials Research Laboratory, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego Street 18A, Gliwice, 44-100, Poland

[5] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

Experimental details

Text 1. Materials

N,N-Dimethylformamide (DMF, p.a.) was purchased from POCh (Poland); methanol (MeOH, p.a.) and acetic acid (AcA, 99.9%) were purchased from STANLAB (Poland). 2-Aminoterephthalic acid (ATA, 98%) and titanium(IV) isopropoxide (TPOT, 98%), benzoquinone (BQ, 98%), tetr-butanol (t-But, 99%) and phenol (Ph, 99%) (were purchased from Merck (Germany). were obtained from CHEMPUR (Poland).

Text 2. Hot injection synthesis of NH_2-MIL-125 (Ti)

The hot injection synthesis of octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) was conducted using a three-necked flask (100 mL volume) equipped with a strong cooling reflux condensation, rubber baffles, and a heating jacket with a thermocouple in solution. A premixed solution of 36 mL DMF, 4 mL MeOH, and 4 mL AcA was placed in the flask, and 1.086 g of ATA was completely dissolved. The solution was heated to boiling (at a preset temperature of 130°C), and then, through a rubber septum, 1.2 mL of TPOT was quickly injected (using a needle syringe) into the solution. The mixture was heated with constant stirring (at a preset temperature of 130°C but maintained between 120°C–125°C) for 0.5, 2, 3, 4, 8, and 12 h. To obtain different shapes, synthesis trials were conducted using the same amounts of ATA, DMF, and MeOH with varying amounts of AcA (2, 1, 0 mL) aiming to synthesize truncated octahedra (MOF_hotinj_4_TO), flattened decahedra (MOF_hotinj_4_FD), and round plates (MOF_hotinj_4_RP). For comparison, NH_2-MIL-125 (Ti) was also synthesized using a typical solvothermal method with identical reactant and solvent amounts in a 100 mL Teflon cartridge for 24 h at 150°C (MOF_solvothermal_24 with 4 mL AcA, MOF_solvothermal_24_TO with 2 mL AcA, MOF_solvothermal_24_FD with 1 mL AcA, and MOF_solvothermal_24_RP without AcA). After both rapid and solvothermal syntheses, the material was centrifuged and washed three times with DMF and three times with MeOH. The material was then dried in a convection oven at 60°C until dry, followed by further drying in a vacuum oven at 200°C for 12 h. For ease of reference, the variable parameters of NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis are summarized in Table S1.

Text 3. Characterization of samples

Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and absorbance were measured using a UV–Vis spectrophotometer (SHIMADZU UV-2600, Japan) within the wavelength range of 300–700 nm.

Morphological analyses were conducted using a scanning electron microscope (SEM) equipped with a JEOL JSM-7610F.

The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area and CO_2 capacity were determined using a sorption analyzer (3P Instrument Micro 200) to collect data on BET surface area, isotherm, pore size, and volume. The pore size distribution was calculated using the Horvath–Kawazoe/Saito and Foley (HK/SF) method, and the heat of adsorption was calculated using the 3P-Instrument PAS program.

Thermogravimetric (TG) and differential thermal (DTA) analysis was performed using a Mettler Toledo TGA 2 apparatus. The analysis was conducted in the range of 50°C–800°C with a heating rate of $10°C min^{-1}$ under N_2 flow ($50 ml min^{-1}$).

Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted on a Rigaku MiniFlex 600 diffractometer equipped with Cu Kα irradiation in the 2θ range of 20°–70°.

Studies using Transmission Electron Microscopy (TEM) were performed with the FEI S/TEM TITAN 80-300 electron microscope. This instrument was set to an operating voltage of 300 kV and features a Schottky-type field emission gun. It also includes a CETCOR Cs-probe corrector made by CEOS Company, along with an Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) detector. Before conducting the TEM analysis, the samples were dispersed in pure alcohol with the help of an ultrasonic cleaner. A drop of this mixture was then placed on carbon-coated copper grids.

PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI Inc., Japan) spectrometer was used to conduct XPS measurements under the following conditions: monochromatic Al Kα radiation (hν = 1486.6 eV); a scanning X-ray source was operated at 25 W, 15 kV, 100 μm spot size, with a pass energy of 23.5 eV, and an energy step of 0.1 eV. The obtained XPS spectra were analyzed using the CasaXPS software and he Shirley background and Gaussian–Lorentzian peak shapes were used for the deconvolution of all spectra.

The photocatalytic properties were investigated in a model photodegradation reaction of phenol (Ph). The reactions were conducted in a quartz-window glass reactor containing 20 mL of a Ph

solution at a concentration of 20 mgL^{-1} and a photocatalyst (either MOF_hotinj_4 or MOF_solvothermal_24) at a concentration of 1 gL^{-1} in DI water. An Xe lamp (Oriel, 1000 W) placed 30 cm from the reactor served as the radiation source. Prior to the start of the process, the solution containing the photocatalyst and Ph was stirred for 30 min in the dark to establish an adsorption–desorption equilibrium. A reference sample (0.5 mL) was then taken, and the reactor was exposed for 60 min, with 0.5 mL samples taken at 20, 40 and 60 min intervals. The process was conducted using a continuous stream of clean air. The stability of MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 was evaluated in three successive cycles. After each cycle, the photocatalysts were isolated, subjected to purification with water, and then used in the next cycle. Investigating the mechanism of phenol photodegradation involved running processes using benzoquinone (5 mM) and tert-butanol (5 mM) as $O_2^{\cdot-}$ and $^{\cdot}OH$ scavengers, respectively. The Ph samples were analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) using a diode array detector (DAD) (Shimadzu) equipped with a Kinetex XB-C18 column (150 × 3 mm; 5 µm) (Phenomenex), thermostated at 40°C. 10% of acetonitrile and 90% of aqueous solution of trifluoroacetic acid (0.005%) were used as the mobile phase in an isocratic program, with a flow rate of 0.5 mL min^{-1}. The injection volume was 20 µL, and the analytical wavelength was 275 nm.

Supplementary results

Table. S1. Synthesis parameters as characteristics of the obtained materials

Sample	Time of synthesis (h)	Amount of AcA (ml)	Obtained shape	Size (nm)	BET surface area (m^2g^{-1})
MOF_hotinj_0.5	0.5	4	irregular small particles	21.9 ± 5.6	126
MOF_hotinj_2	2	4	irregular small particles	49.0 ± 11.1	60
MOF_hotinj_3	3	4	irregular small particles with a few octahedra	112.1 ± 79.7	368
MOF_ hotinj _4	4	4	octahedra	579.0 ± 136.8	646
MOF_ hotinj _8	8	4		628.7 ± 162.5	409
MOF_ hotinj _12	12	4		863.0 ± 241.6	375
MOF_ hotinj _4_TO	4	2	incomplete octahedra	-	56
MOF_ hotinj _4_FD	4	1	irregular small particles	-	50
MOF_ hotinj _4_RP	4	0	irregular small particles	-	54
MOF_solvothermal_24	24	4	octahedra	787.8 ± 208.3	983
MOF_solvothermal_24_TO	24	2	truncated octahedra	344.5 ± 182.0	-
MOF_solvothermal_24_FD	24	1	flattened decahedra	386.3 ± 163.1	-
MOF_solvothermal_24_RP	24	0	round plates	283.9 ± 93.1	-

Table S2. Results of the XPS analysis of MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4.

	MOF_solvothermal_24		MOF_hotinj_4	
Name	Position (eV)	% at.	Position (eV)	% at.
O 1s a	530.31	10.87	530.32	8.28
O 1s b	531.82	17.01	531.86	17.77
O 1s c	532.5	5.12	532.55	4.65
Total O		33		30.7
Ti 2p 3/2 a	458.96	4.14	459.02	3.69
Ti 2p 1/2 a	464.75	2.07	464.81	1.84
Ti 2p 3/2 b	457.53	0.45	457.45	0.22
Ti 2p 1/2 b	463.33	0.23	463.25	0.11
Total Ti		6.89		5.86
N 1s a	399.52	3.65	399.57	3.94
N 1s b	400.51	2.57	400.55	2.52
N 1s c	402.63	1.27	402.48	1.42
Total N		7.49		7.88
C 1s a	284.78	26.03	284.82	28.78
C 1s b	286.13	9.14	286.22	8.81
C 1s c	286.88	4.53	286.91	4.07
C 1s d	288.76	11.94	288.83	12.95
C 1s e	290.52	0.99	290.52	0.97
Total C		52.63		55.58

Table S3. Comparison of solvothermal and hot injection methods for NH_2-MIL-125(Ti) synthesis.

Criterium	**Solvothermal method**	**Hot Injection Method**
Rate of reaction	longer (24 h)	faster (4 h)
Temperature of synthesis	150°C	120°C–125°C
Synthesis efficiency	0.73 g	1.25 g
Process control	difficult to precisely control temperature and pressure	allows precise control of heating time, possibility of adding multiple modifiers during synthesis
Possible morphology	octahedra, truncated octahedra, flat decahedra and round pellets	only octahedra
Energy efficient	higher temp., longer time	lower temp., shorter time
Equipment limitations	high-pressure reactor	laboratory round-bottom flask requirement of continuous cooling reflux using water or refrigerant
Scale	the need to adapt the synthesis to the small volume of the reactor	potential for scale-up

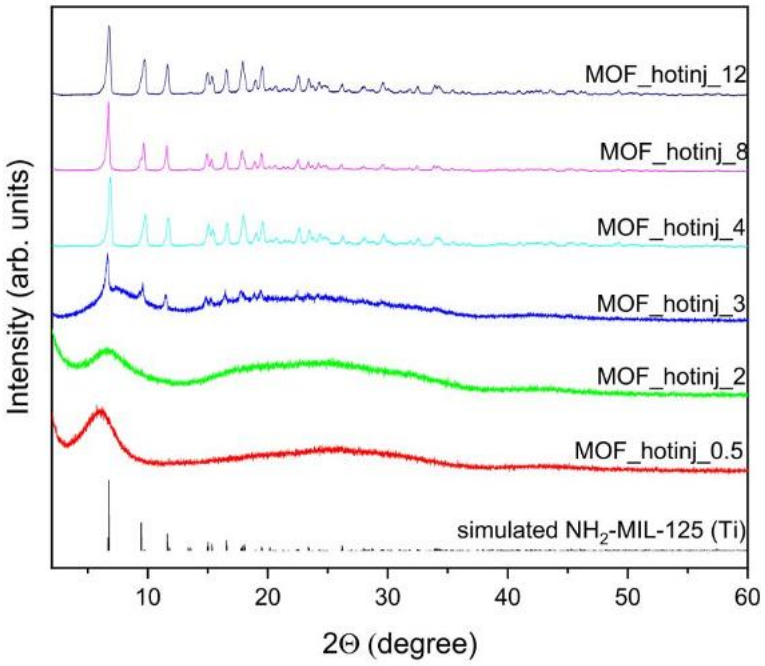


Figure S1. XRD pattern of samples obtained at different hot injection synthesis durations (0.5–12 h) and simulations of XRD of NH_2-MIL-125 (Ti) (using crystallography data from card No. 7211159 – Crystallography Open Database, using Vesta software for visualization).

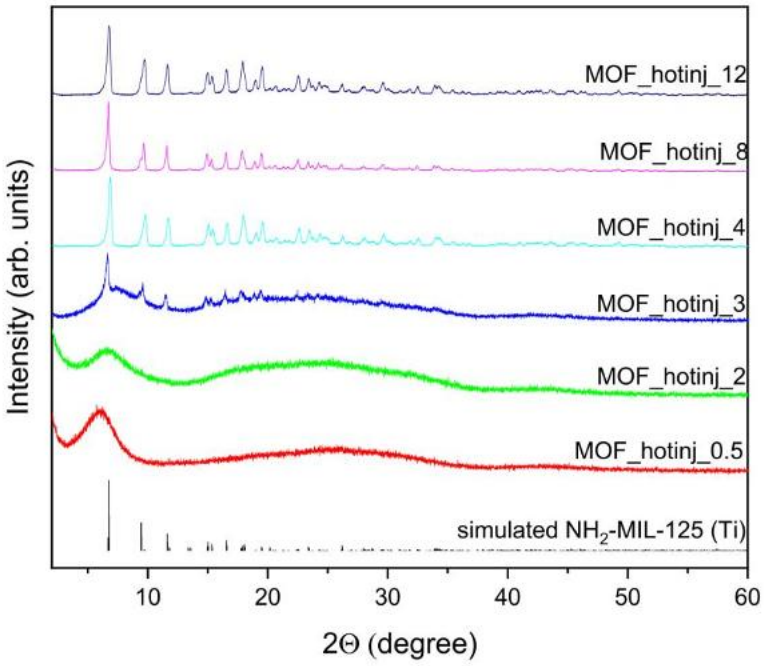


Figure S1. XRD pattern of samples obtained at different hot injection synthesis durations (0.5–12 h) and simulations of XRD of NH_2-MIL-125 (Ti) (using crystallography data from card No. 7211159 – Crystallography Open Database, using Vesta software for visualization).

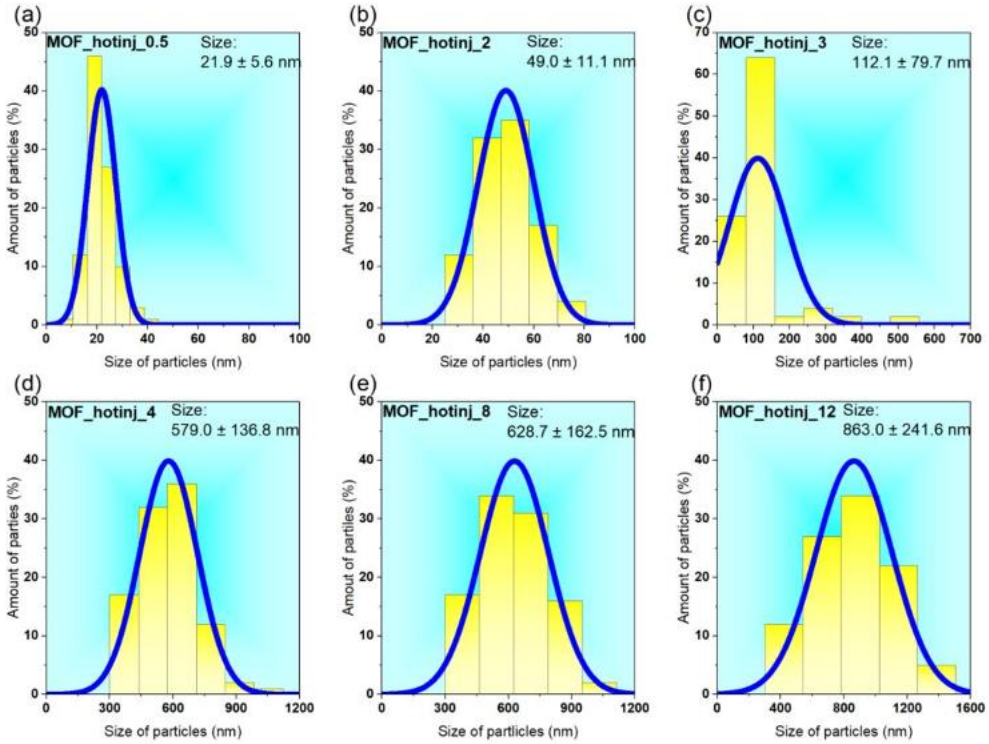


Figure S3. Particle size distribution of obtained NH_2-MIL-125 (Ti) as a function of synthesis time (a) 0.5 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h; (e) 8 h; (f) 12 h (the width of the distribution and the error of the mean are equal to the standard variance).

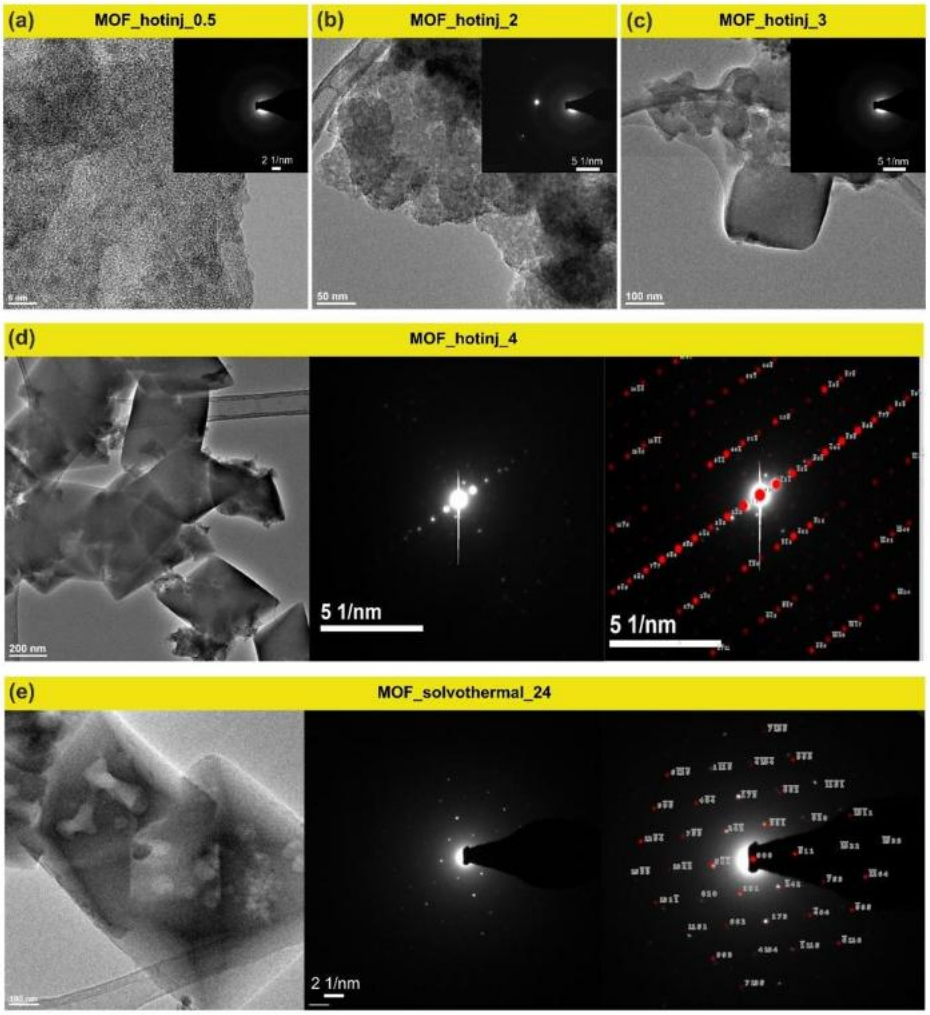


Fig. S4. TEM images with SAED analysis for (a) MOF_hotinj_0.5, (b) MOF_hotinj_2, (c) MOF_hotinj_3, (d) MOF_hotinj_4, (e) MOF_solvothermal_24.

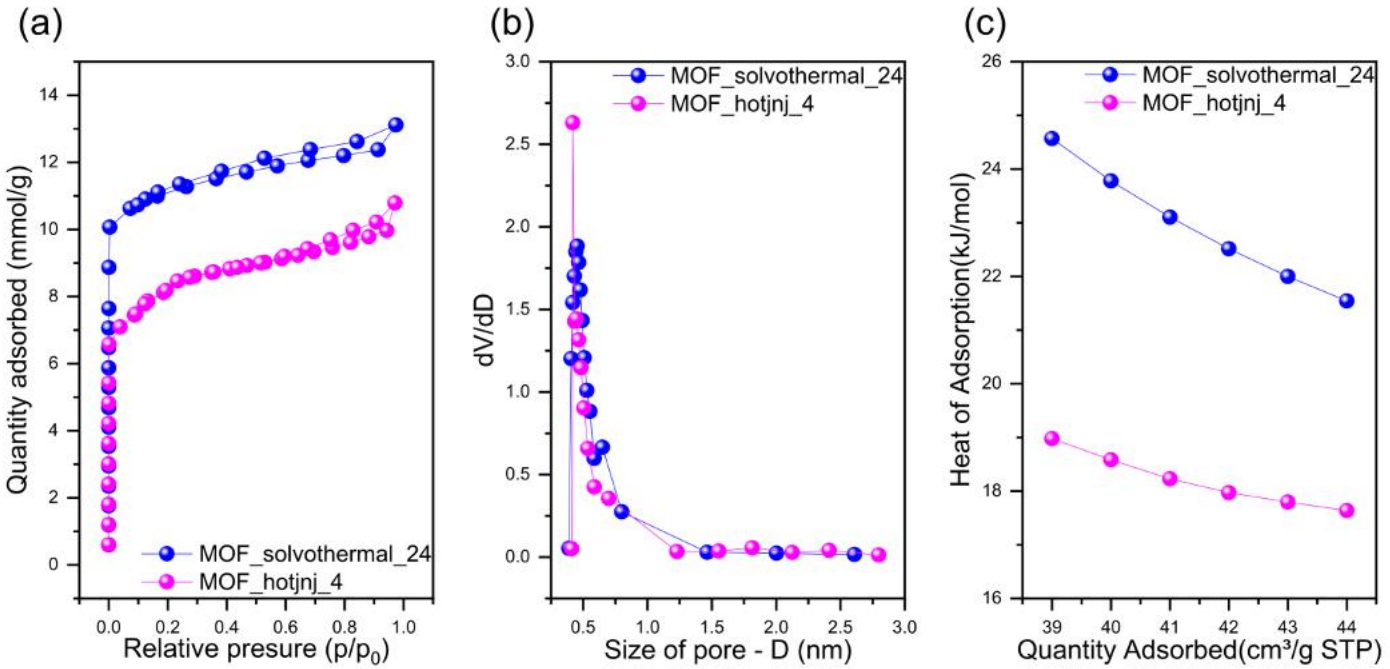


Figure S5. Nitrogen adsorption–desorption isotherm, pore size distribution, and heat of adsorption of CO_2 for MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4.

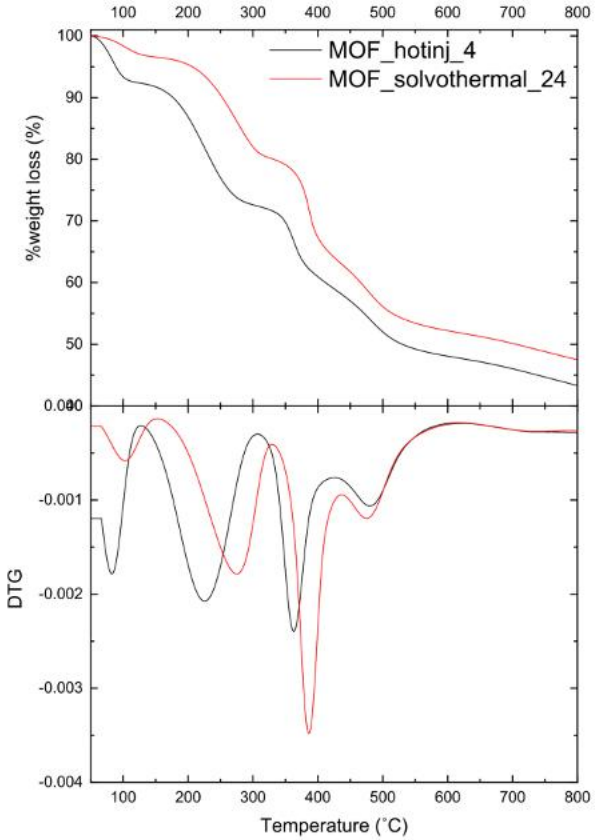


Figure S6. TG analysis in the range 50°C–800°C for MOF_hotinj_4 and MOF_solvothermal_24.

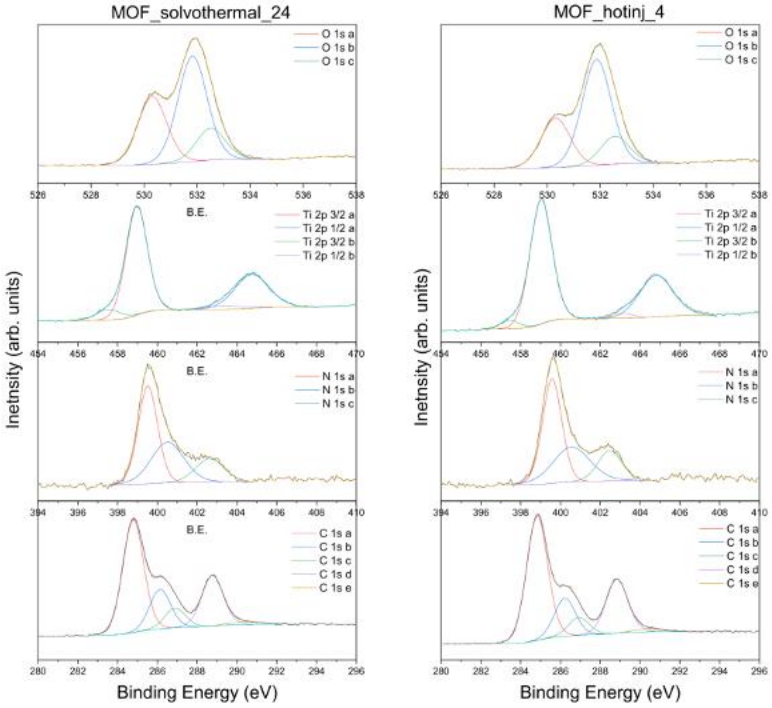


Fig. S7. High resolution spectra of the C1s, Ti2p, N1s and O1s region of MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4.

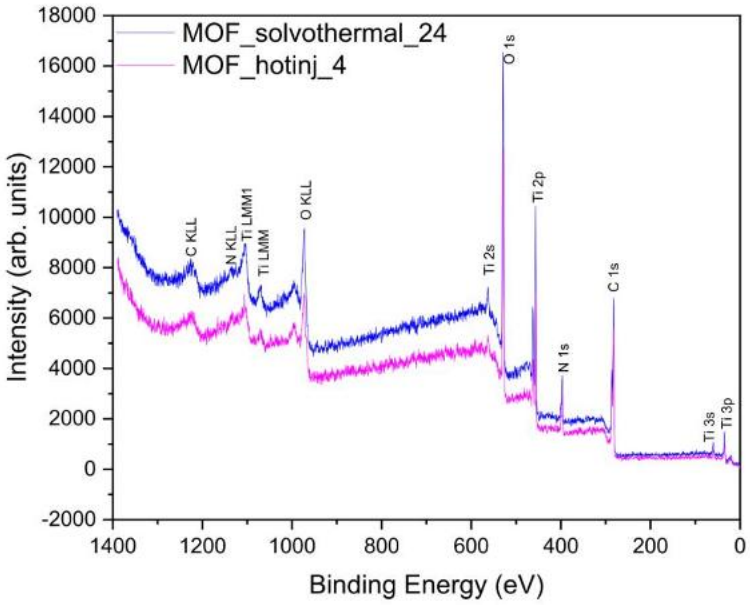


Fig. S8. Survey spectra for MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4.

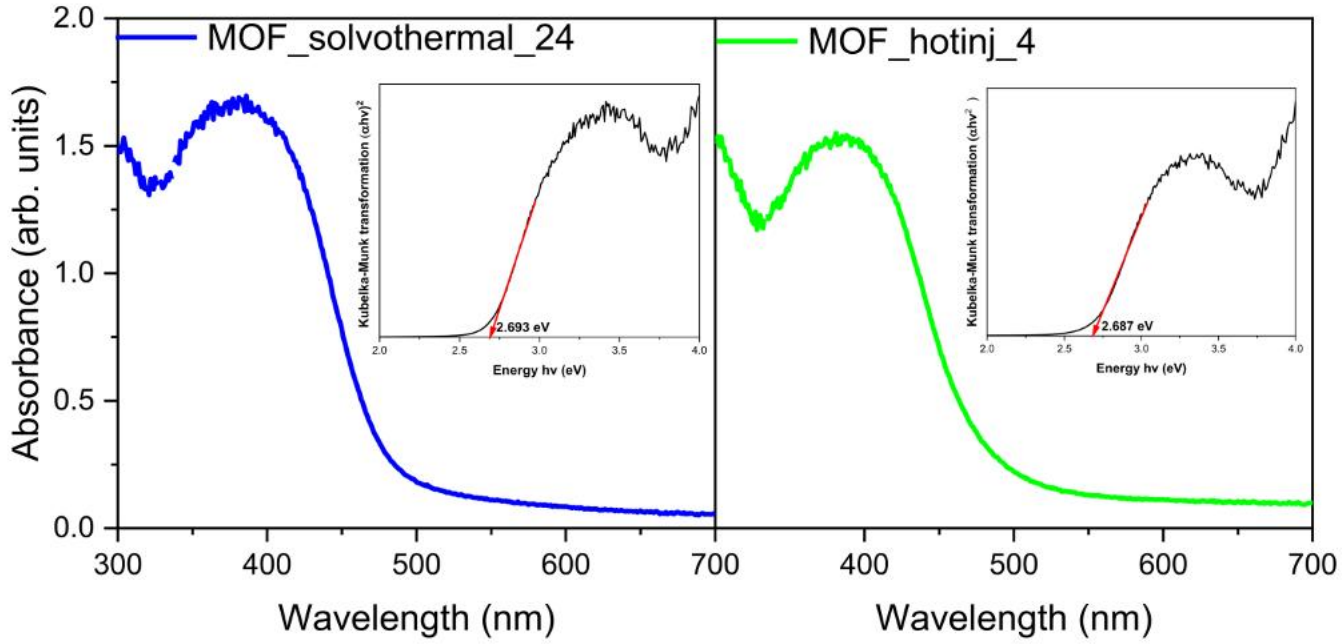
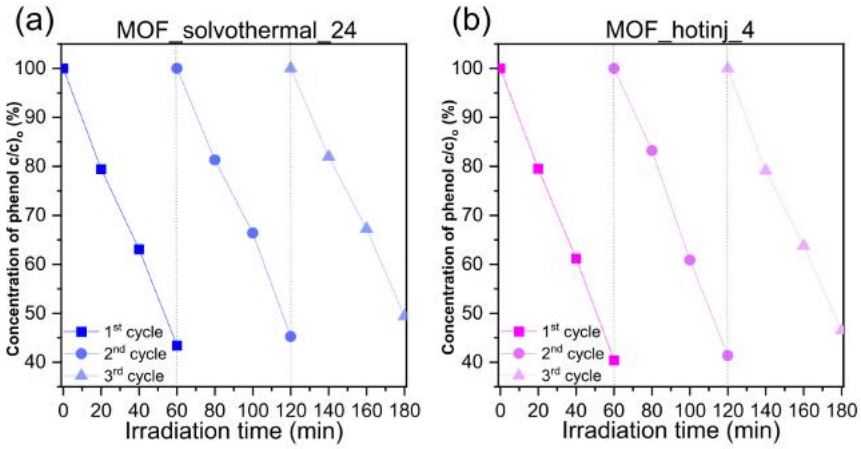


Figure S9. DRS spectra with inset depicting Kubelka–Munk transformation for MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4.



,Fig. S10. Stability test for 3 cycles using (a) MOF_solvothermal_24 and (b) MOF_hotinj_4.

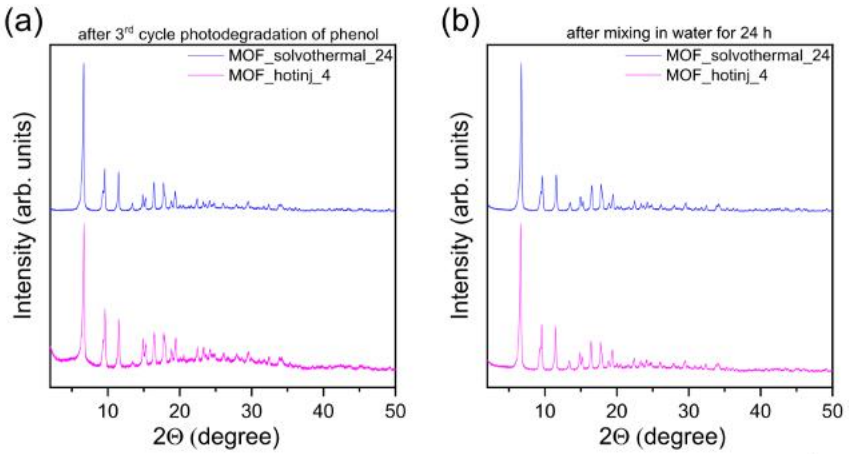


Fig. S11. XRD pattern of MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 after (a) 3rd cycle photodegradation of phenol using UV-Vis λ>200 nm; (b) mixing in water for 24 h.

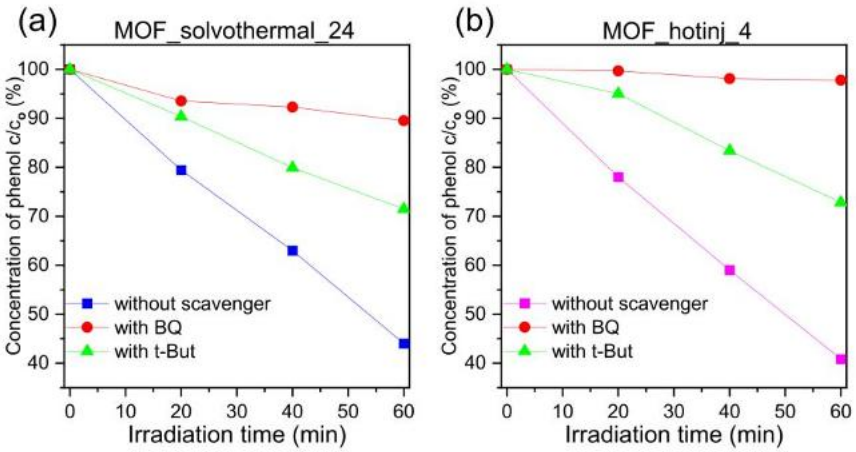


Fig. S12. Photodegradation efficiency of phenol with BQ and t-But (as scavengers) using MOF_solvothermal_24 and MOF_hotinj_4 under UV-Vis λ>200 nm.

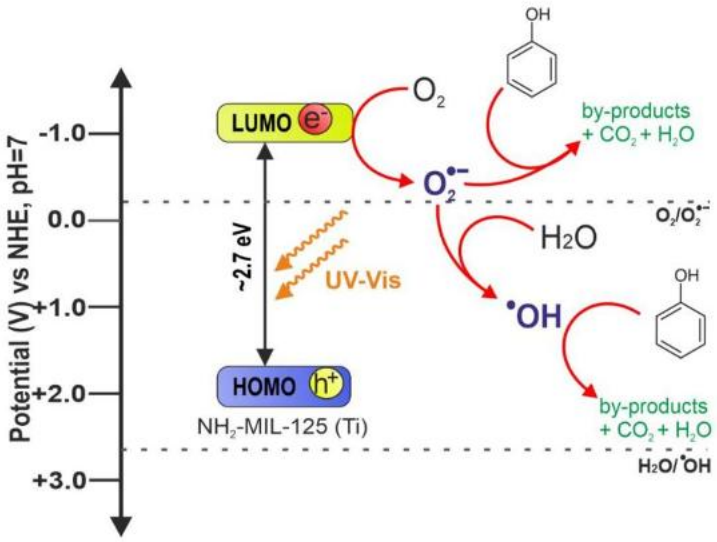


Fig. S13. Proposed mechanism for NH_2-MIL-125 (Ti) excitation and photodegradation of phenol.

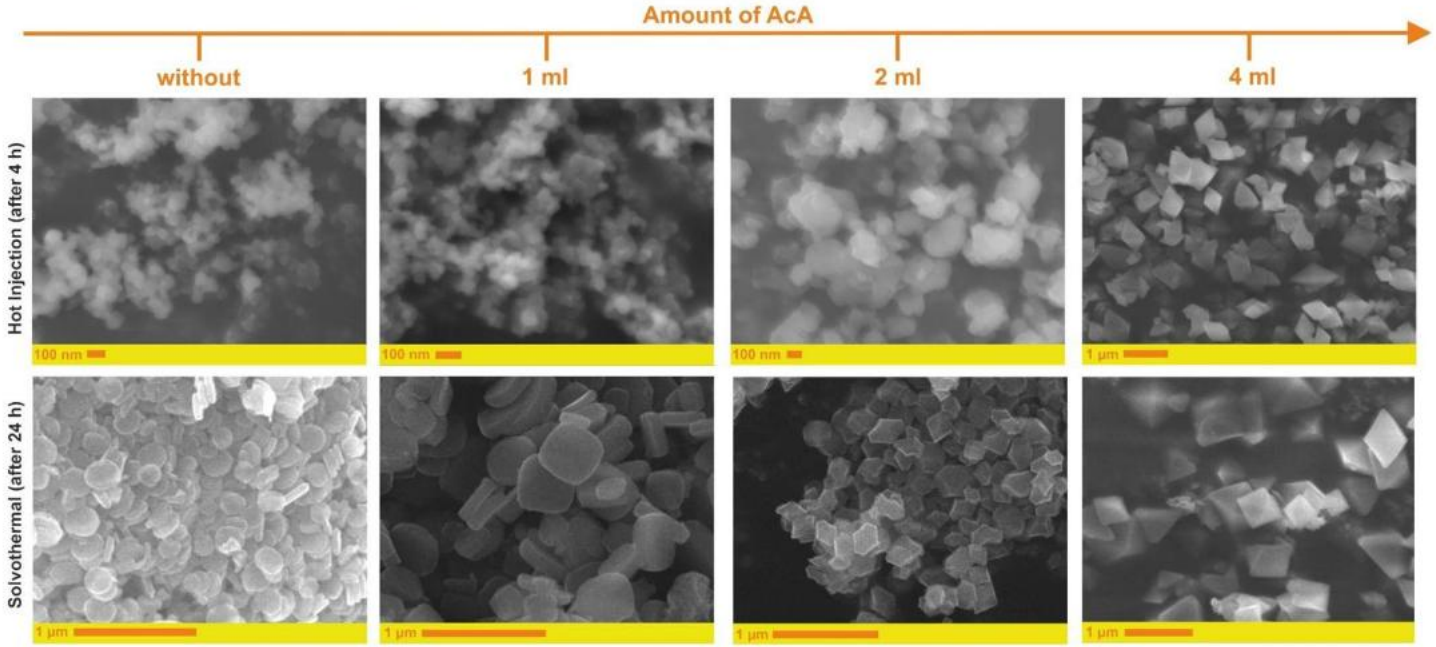


Figure S14. Morphology of the obtained NH_2-MIL-125 (Ti) depending on the amount of AcA used using hot injection method for 4 h and solvothermal method for 24 h..

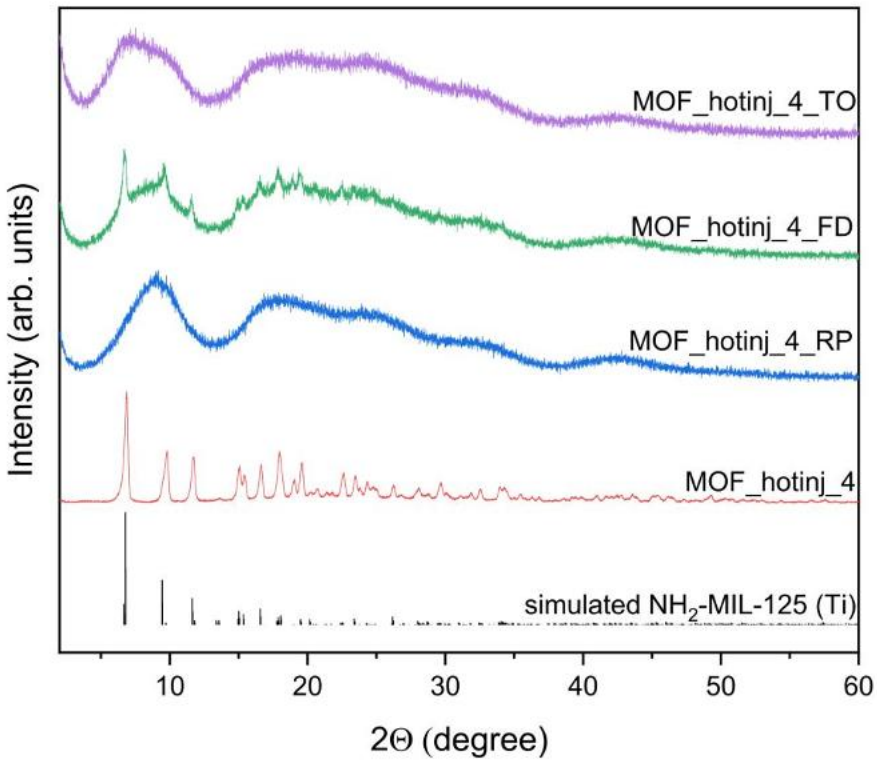


Figure S15. XRD pattern of samples obtained at different AcA concentrations (0–4 mL) and simulations of XRD of NH_2-MIL-125 (Ti) (using crystallography data from card No. 7211159 – Crystallography Open Database, using Vesta software for visualization).

9.4. Załącznik 4 – Artykuł 1 (A4) z materiałami uzupełniającymi

International Journal of Hydrogen Energy 197 (2026) 152491

Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Hydrogen Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater

Mateusz Adam Baluk [a,*], Damian Makowski [a], Aleksandra Pieczyńska [a], Kostiantyn Nikiforow [b], Justyna Łuczak [c], Alicja Mikolajczyk [d,e], Khang Hoang [f,g], Nicola Pinna [h], Adriana Zaleska-Medynska [a,**]

[a] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308, Gdansk, Poland
[b] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224, Warsaw, Poland
[c] Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, and Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology Str. Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk, Poland
[d] Laboratory of Environmental Chemoinformatics, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Str. Wita Stwosza 63, 80-308, Gdansk, Poland
[e] QSAR Lab Sp. Z o. o., Str. Trzy Lipy 3, 80-172, Gdansk, Poland
[f] Center for Computationally Assisted Science and Technology, North Dakota State University, Fargo, ND, 58108, USA
[g] Department of Physics, North Dakota State University, Fargo, ND, 58108, USA
[h] Department of Chemistry and The Center for the Science of Materials Berlin, Humboldt-Universität zu Berlin, Brook-Taylor-Str. 2, 12489, Berlin, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:
Bimetallic NH_2-MIL-125
Green catalysts
5-Fluorouracil photodegradation
Hydrogen photogeneration
Seawater

ABSTRACT

New photocatalysts with high activity in generating hydrogen and degrading pollutants from naturally harvested water must be developed to aid in achieving sustainable development goals. Thus, we designed hybrid catalysts of titanium and other metal oxides using porous metal–organic frameworks (MOFs) and comprehensively studied the oxide formation mechanism by analyzing the gaseous and solid breakdown products of the frameworks. The obtained photocatalyst c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) exhibited high activity in 5-fluorouracil degradation, with a rate of 264 $\mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$, and simultaneous hydrogen generation, with an efficiency of 1079 $\mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$. The excitation mechanism of the photocatalyst and photocatalysis reaction mechanism were confirmed by a photocatalytic reaction using D_2O and an analysis of the degradation products of the sacrificial agent.

1. Introduction

The current rapid rate of development in industries such as textiles, transportation, energy, and pharmaceuticals, as well as growing consumerism, have aggravated the release of harmful chemical by-products to the environment [1–4]. Several pharmaceuticals and their metabolites, which are being ingested by humans as well as farm animals, are among these pollutants [5]. Aquatic organisms and their systems (reproductive, digestive, or immune) are particularly vulnerable to these substances; however, their sensitivity is difficult to predict [6].

Pharmaceuticals and their metabolites are detected both in water bodies and bottom sediments owing to their movement and possible interaction with many organisms in different ecological niches [7]. 5-Fluorouracil (5-FU) is one such pharmaceutical detected in seawater and other surface waters [8,9], which belongs to a group of organic cytostatic agents with anticancer activity [10]. As a pharmaceutical pollutant, constant exposure to 5-FU may pose a threat to various organisms, including vertebrates, as observed from the histopathological changes in the kidneys and liver of zebrafish (*Danio rerio)* [11]. The presence of additional substances, such as silver nanoparticles or polystyrene, enhances the cytotoxic effect of 5-FU, causing oxidative stress in mussels of the species *Mytilus galloprovincialis* [12]. Therefore, measures to eliminate 5-FU from water bodies are necessary to avoid potential toxic effects on fauna and human health [10].

Several methods, including electrochemical [13], sorption [14], or even biological [15], have been used to remove such pharmaceutical

* Corresponding author.
** Corresponding author.
E-mail addresses: mateusz.baluk@ug.edu.pl (M.A. Baluk), adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl (A. Zaleska-Medynska).

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.152491
Received 22 September 2025; Received in revised form 25 October 2025; Accepted 7 November 2025
Available online 18 November 2025
0360-3199/© 2025 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

metabolites from the aquatic environment. However, effective metabolite removal from aquatic media, especially seawater, remains challenging. Therefore, limiting the sources of pharmaceutical emissions has been emphasized, along with the promotion of various processes that can manage contaminated seawater, rather than treat it. One interesting approach is the use of seawater as a medium in photocatalytic hydrogen evolution, which is beneficial as saltwater contains chlorides [16] that may function as hole scavengers and increase the hydrogen evolution rate [17]. Saltwater, often considered a waste material from desalination plants [18], for example, can therefore become a crucial medium, as it is easily accessible and may reduce the need for other electrolytes in well-prepared photocatalytic systems [19].

Many photocatalysts are being investigated to improve the effectiveness of photocatalysis. Metal–organic frameworks (MOFs), which exhibit high crystallinity, porosity, and a large surface area, are a relatively new group of photocatalysts [20]. The advantages of using MOFs as photocatalysts include their tunable pore size [21], ease of modification, and large specific surface area [22]. MOFs are often parent materials for producing semiconductor oxides [23]. Their morphology, texture, porosity, and surface area can be tuned based on the parent MOF during synthesis [24]; therefore, they are often used to obtain titanium dioxide (TiO_2), one of the most widely used photocatalysts. TiO_2 exhibits high physicochemical resistance and negligible toxicity [25]. It is also a good base material for creating various types of multicomponent photocatalysts. MOF-derived TiO_2, compared with traditionally obtained TiO_2, has a higher specific surface area [26] and increased charge separation [27], and surface defects can easily be controlled [28]. Despite the many advantages of TiO_2, it is rarely used as a stand-alone photocatalyst because of its energy gap of 3.2 eV, and it requires UV radiation [29]. Therefore, TiO_2 is often modified using materials such as carbon structures [30], metal nanoparticles [31], or other semiconductors [32]. The use of modified Ti-based MOFs doped with other metals can lead to the generation of oxide composites with better charge separation or higher activity under UV–visible (UV–Vis) or visible light.

Methods such as combining the photodegradation of pollutants with the photogeneration of hydrogen have been explored for the effective use of photocatalysis. Table S1 presents the efficiencies of TiO_2 and other materials in deionized water or seawater. When used in the degradation of sulfamethoxazole, TiO_2 achieved a yield of 180 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ [33], whereas carbon-doped TiO_2 was found to degrade acetaminophen and nitrates from artificial or natural seawater with yields of 8 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ [34] and 4860 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ [35] under UV light, respectively. In addition, materials based on N,S-doped TiO_2 were found to participate in hydrogen evolution with a yield of 660 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ and glyphosate removal at a rate of 170 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ [36]. Other materials, such as CeO_2/Cu–I-bpy with yields of 145 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ and 19 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ [37], and $BaTiO_3/Ag_2S$ with yields of 597 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ and 600 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ [38], have also been investigated for hydrogen production and impurity removal.

Although seawater components or pollutants may act as sacrificial agents for scavenging holes in hydrogen photogeneration, they may not be effective [39,40]. Therefore, additional sacrificial agents must be used to capture holes and reduce electron recombination. Hydrogen production using semiconductors may require additional sacrificial compounds that selectively promote charge carrier separation and inhibit oxygen generation [41]. Typical sacrificial agents include triethanolamine, which is toxic through repeated exposures [42] and harmful to the environment [43]; alcohols, which are usually toxic [44, 45] and include methanol [46], ethanol [47], or isopropanol [48]; and ascorbic acid [49], which is easily oxidized and unstable under light irradiation [50]. To identify cheaper and greener alternatives for sacrificial agents, the use of waste as a raw material is being investigated, including glycerin, which is produced as a waste by the biodiesel industry [51,52]. Therefore, it is crucial to find a way to manage glycerin in processes, wherein it can become a useful resource.

Here, we explored the simultaneous photogeneration of hydrogen and photodegradation of drugs (5-FU) from seawater under UV–Vis irradiation using glycerin (a waste compound from biodiesel production) as a sacrificial agent. We investigated the efficiency of these photocatalytic processes in the treatment of natural seawater collected from the Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, and Baltic Sea. We aimed to introduce a modified TiO_2 (c-MOF(TiM)) photocatalyst synthesized from NH_2-MIL-125 incorporating Cu, Co, or Ni. We investigated the effect of the type and amount of metal introduced to the MOF on the optical, crystallographic, and surface properties and photocatalytic activity of the obtained c-MOF(TiM). We also investigated the mechanism of oxide formation from the decomposition of the MOF precursor using chromatographic techniques to analyze the gaseous products. Using D_2O, we investigated the photocatalytic hydrogen generation mechanism. Additionally, we proposed the identification of the sacrificial agent's decomposition products, as well as the mechanism of simultaneous 5-FU photodegradation. The photoproduction of H_2 was based on scavenger experiments, and the electronic structure of individual photocatalyst components was obtained from calculations and/or those reported in the literature.

2. Experimental details

2.1. Materials

N,N-dimethylformamide (p.a., DMF), acetonitrile (HPLC grade, AcN), sodium sulfate anhydrous (p.a., Na_2SO_4), acetic acid (99.5–99.9 %, AcA), and vegetable glycerin (99.5 %, VG) were purchased from POCh (Poland); copper(II) acetate monohydrate (p.a., $Cu(OAc)_2.H_2O$), methanol (p.a., MeOH), and anhydrous sodium chloride (p.a., NaCl) were purchased from STANLAB (Poland); 2-amino terephthalic acid (99 %, ATA) was purchased from Thermo Scientific; triethanoloamine (p.a., TEOA) was purchased from Chempur (Poland); cobalt(II) acetate tetrahydrate (98+%, $Co(OAc)_2{\cdot}4H_2O$), nickel(II) acetate tetrahydrate (98 %, $Ni(OAc)_2{\cdot}4H_2O$), titanium(IV) isopropoxide (97 %, TPOT), potassium tetrachloroplatine(II) (99.9 %, K_2PtCl_4), 5-FU (99 %), magnesium chloride hexahydrate (99 %, $MgCl_2.6H_2O$), potassium bromide (FTIR grade, KBr), and deuterium oxide (D_2O, 99.9 %) were purchased from Merck (Germany); double-demineralized (DI) water was produced, and natural seawater was obtained from the Atlantic Ocean (marked on the map Fig. S1), Mediterranean Sea (marked on the map Fig. S2), and Baltic Sea (marked on the map Fig. S3). Table S2 presents the physicochemical properties of these waters. The artificial seawater (used for photoreaction) was produced by dissolving $MgCl_2.6H2O$ (11.165 gL^{-1}), NaCl (24.36 gL^{-1}), and Na_2SO_4 (4.118 gL^{-1}) together in DI water.

2.2. Sample preparation

The c-MOFs (Ti) and c-MOFs (Ti/M) were obtained following the two-step method shown in Fig. 1. In the first step, NH_2-MIL-125 (Ti) (MOF (Ti)) or NH_2-MIL-125 (Ti/M) (MOF (Ti/M)), where M = Cu, Co, or Ni, was obtained by the hot-injection method described in previous studies [53]. For this purpose, precursors of M (in the form of Cu, Co, or nickel acetate) and Ti (in the form of TPOT) were used for the synthesis, with the molar ratio of M/Ti ranging from 1/99 to 3/97. The synthesis process was conducted in a three-necked flask (100 mL volume) equipped with a strong cooling reflux condensation, rubber baffles, and a heating jacket with a thermocouple in solution. For this purpose, 36 mL of DMF, 4 mL of MeOH, and 4 mL of AcA were mixed together, followed by the addition of 1.086 g of ATA and an appropriate amount of Cu, Co, or Ni salt (Table S3), and heating was started to a temperature between 120 and 125 °C. After the solution in the flask reached the boiling point, an appropriate amount of TPOT (Table S3) at room temperature was injected using a syringe and heated for 4 h with constant stirring. After that, the material was separated by centrifugation, purified with 3 × DMF and 3 × MeOH, and dried at 120 °C for 12 h under

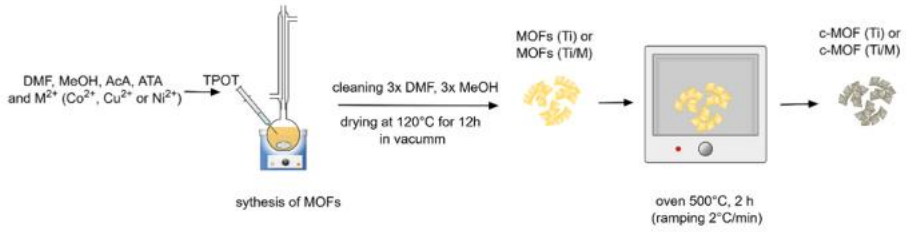


Fig. 1. Schematic of c-MOFs (Ti) or c-MOFs (Ti_{100-x}/M_x) synthesis.

vacuum. In the second step, the MOF (Ti) and MOF (Ti/M) were placed in an oven and calcined at 500 °C for 2 h (ramping 2 °C min^{-1}) [54]. The materials were appropriately named c-MOF(Ti) or c-MOF(Ti_{100-x}/M_x), where M = Cu, Co, or Ni, and x = 0.005–0.03.

2.3. Sample characterization

Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was conducted using a UV–Vis spectrophotometer (SHIMADZU UV-2600) within the wavelength range of 300–800 nm.

The photoluminescence (PL) spectra were obtained with an LS-50B Luminescence Spectrometer with a Xenon discharge lamp within the wavelength range of 350–700 nm at an excitation wavelength of 330 nm.

The morphology was observed using scanning electron microscopy (SEM) with JEOL JSM-7610F and transmission electron microscopy (TEM) with an FEI Talos F200S operated at 200 kV.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted using a Nicolet iS5 (Thermo Fischer Scientific) spectrometer in the range of 450–3500 cm^{-1}.

Raman spectra were obtained using a DXR2 SmartRaman Spectrometer with a laser DXR of approximately λ = 532 nm (Thermo Scientific).

A Rigaku MiniFlex 600 diffractometer equipped with an X-ray generator with CuK_α radiation (operated at 40 kV and 30 mA) was used for X-ray diffraction (XRD) analysis. The crystal structure of MOFs was determined from the XRD pattern measurement conducted in the range of 2θ = 20–60°.

The sorption properties were determined using a 3P Instrument Micro 200 sorption analyzer (using PAS software), collecting the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area, isotherm (adsorption and desorption of nitrogen in 77K), pore size, and volume. The Barrett–Joyner–Halenda (BJH) model and molecular density functional theory (MDFT) were used to calculate the pore distribution and pore volume.

A PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-PHI Inc., Japan) spectrometer was used to conduct X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements under the following conditions: monochromatic Al Kα radiation (hν = 1486.6 eV); scanning X-ray source operated at 25 W, 15 kV, 100 μm spot size, with a pass energy of 23.5 eV, and energy step of 0.1 eV. The obtained XPS spectra were analyzed using CasaXPS software, and the Shirley background and Gaussian–Lorentzian peak shapes were used to deconvolute all spectra.

Inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) was conducted in this study, with a quadrupole analyzer and a collision cell. Before analysis, the samples were mineralized in an ETHOS Milestone microwave mineralizer. An ICP-MS 7500 CX spectrometer (Agilent Technologies) was used.

2.4. Transformation of MOFs to oxides: the mechanism

To study the mechanism of oxide formation from the MOF precursors, a 200-mg sample of MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) was placed in a glass test tube and sealed tightly with a rubber septum. The test tube was then placed so that its lower part was placed inside the oven and the upper part outside the oven. The sample was heated at 500 °C for 2 h (ramping 2 °C min^{-1}). Following process completion, the gaseous products were analyzed using gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC-TCD, TRACE 1300; Thermo Scientific) equipped with a HayeSep Q (100/120) column (Restek) with nitrogen (1 $mLmin^{-1}$) as the carrier gas and using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) (GC-2010 Plus and GCMS-QP2010 SE Gas Chromatograph Mass Spectrometer, Shimadzu) with a SH-Stabliwax column (Shimadzu) with helium (2 mL min^{-1}) as the carrier gas. Gas chromatography with a barrier discharge ionization detector (GC-BID) (GC-2010 Plus, Shimadzu with BID-2010 Plus S Shimadzu) was also conducted with an SH-Msieve 5A column (Shimadzu) with helium (1.62 mL min^{-1}) as the carrier gas.

2.5. Photocatalytic properties study

To understand the whole process of the photodegradation reaction of 5-FU, studies related to this process were conducted in the following order: 1. type of photocatalyst; 2. mass of photocatalyst used in the reaction; 3. type of reaction medium; and 4. presence of sacrificial agents. Then, the reaction of the simultaneous degradation of 5-FU with the generation of hydrogen in seawater was conducted. 5-FU photodegradation was performed in a glass reactor with a quartz window (volume approximately 40 mL). The reaction was conducted using 5–30 mg of the photocatalyst suspended in 30 mL of 5-FU artificial seawater, salt water, or DI water solution (20 mgL^{-1}). The artificial seawater was produced by dissolving the following in DI water: $MgCl_2.6H_2O$ (11.165 gL^{-1}), NaCl (24.36 gL^{-1}), and Na_2SO_4 (4.118 gL^{-1}). To understand the effects of seawater, a process was performed under the same conditions using aqueous solutions of $MgCl_2.6H_2O$ (11.165 gL^{-1}), NaCl (24.36 gL^{-1}), or Na_2SO_4 (4.118 gL^{-1}). A Xe lamp (150 W, Oriel) placed in front of the reactor at a distance of 15 cm was used as an irradiation source. The irradiation intensity was determined to be 145 mW cm^{-2} (average ranging from 250 to 750 nm) using a PM100D Optical Power Meter (ThorLabs). The 5-FU photodegradation mechanism in artificial seawater or DI water involved running processes, which were investigated using benzoquinone (5 mM), tert-butanol (5 mM), and ammonium oxalate (5 mM) as O_2^-, ·OH, and h^+ scavengers, respectively. 5-FU samples were collected every 20 min, and the photocatalyst was separated from the solution using a syringe filter.

The photodegradation of 5-FU coupled with hydrogen generation was conducted using 5 mg of photocatalyst c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) suspended in 30 mL of artificial 5-FU seawater with VG (0.456 M) and the addition of 0.5–2.0 % wt. Pt (as K_2PtCl_4 water solution). Before the process, the headspace was purged with nitrogen for 30 min to remove oxygen. The process was carried out for 1 h, taking the gas sample (hydrogen) first and then a liquid sample (5-FU) after the reaction was finished. In addition, simultaneous photodegradation reactions of 5-FU and hydrogen production were conducted under the same conditions

as those described above, using natural seawater taken from the Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, and Baltic Sea. The photostability of the material was determined following three cycles of 5-FU photodegradation with hydrogen production, separating the material after each cycle using a centrifuge (12,000 rpm, 30 min). After completing the third cycle, the material was separated and purified with ethanol, dried, and analyzed using XRD.

Action spectral measurements were obtained using c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) (0.125 gL^{-1}) in 4 mL of 5-FU (20 mgL^{-1}) solution in artificial seawater with VG (0.456 M) and with or without 1 wt% Pt in situ, in a quartz tube (10 mL). During the experiments, the reactor was maintained at room temperature (approximately 20 °C), and the reaction mixture was continuously stirred. The reaction mixture was irradiated at monochromatic wavelengths (300, 320, 340, 360, 380, 400, and 420 nm) for 2 h. Light intensity was measured using an optical power meter (ILT2400, International Light Technologies). At the end of the process, gas (H_2) and liquid samples (5-FU) were collected for analysis. The quantum efficiency (AQE) of hydrogen generation and photodegradation efficiency of 5-FU were calculated using reactions Eq. (1) and Eq. (2) [55,56]. Calculations were performed according to previous studies [57–59]:

$$2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \tag{1}$$

$$5\text{-FU} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + C_3H_4FNO_2 + NH_3 + H^+ + e^- \tag{2}$$

The 5-FU samples were analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC) using a diode array detector (DAD) (Shimadzu) with a Kinetex XB-C18 column (150 × 3 mm; 5 µm) (Phenomenex) at 25 °C. The mobile phase consisted of 4 % acetonitrile and 96 % water in an isocratic program, with a flow rate of 0.2 mL min^{-1}. The injection volume was 50 µL, and the analytical wavelength was 266 nm.

The hydrogen samples were analyzed using GC-TCD (TRACE 1300; Thermo Scientific) equipped with a HayeSep Q (100/120) column (Restek). Nitrogen was used as the carrier gas, with a flow rate of 1 mL min^{-1}; the analysis conditions were selected based on our previous work [54,60].

To investigate the by-products formed during the photodegradation of 5-FU with hydrogen photogeneration, reactions were conducted in a glass tube (10 mL) using 4 mL of seawater or D_2O containing 5-FU (20 mg L^{-1}), VG (0.456 M), and 0.125 g L^{-1} of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) with 1 wt % Pt. The process was conducted for 1 h under UV–Vis radiation (Xe lamps, 300 W). Gas products were analyzed (200 µL) using GC-MS (GC-2010 Plus and GCMS-QP2010 SE Gas Chromatograph Mass Spectrometer; Shimadzu) with a Carbonex 1006 PLOT column (Supleco) with He (14.6 m $Lmin^{-1}$) as the carrier gas. The liquid products of the photocatalytic process were identified using headspace GC-MS (GC-2010 Plus and GCMS-QP2010 SE Gas Chromatograph Mass Spectrometer; Shimadzu) with a SH-Stabliwax column; He was used as the carrier gas (injection volume 200 µL, column temperature 30 °C, purge flow 3.0 mL min^{-1}, ion source 200 °C, mass detection m/z 2–200). For the volatile products, 1 mL of liquid sample was added to a glass vial (20 mL). Less volatile compounds were previously derivatized in the same vial by adding 0.1 mL of H_2SO_4 (96 %) and 1 mL of ethanol. Analysis of the products after devatirization was carried out using headspace GC-MS (as above).

To determine the optical thickness, transmittance and reflectance were analyzed for suspensions containing 0.17–1 kgm^{-3} of c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) (5–30 mg of sample in 30 mL of solution) and artificial seawater and 5-FU as in the photocatalytic process in a 1-cm-wide quartz cuvette. Each sample was ultrasonicated for 15 min before measurement to obtain good particle dispersion. Transmittance was measured using an Evolution 220 spectrophotometer (Thermo Scientific) using a seawater sample with 5-FU, but without the photocatalyst as the blank. Reflectance was measured using a UV-2600 spectrophotometer (Shimadzu) using $BaSO_4$ as the blank. To determine the optical thickness (τ), the specific mass absorption coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation (κ) and specific mass scattering coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation (σ), as well as the extinction coefficient ξ^*, were calculated using the following formulas:

$$\kappa^* = \frac{\int_{750\ nm}^{250\ nm} \kappa(\lambda)^* I(\lambda)\, d\lambda}{\int_{750\ nm}^{250\ nm} I(\lambda)\, d\lambda}\ ;\ \kappa(\lambda) = \frac{-\ln T(\lambda)}{L^* C} \tag{3}$$

$$\sigma^* = \frac{\int_{750\ nm}^{250\ nm} \sigma(\lambda)^* I(\lambda)\, d\lambda}{\int_{750\ nm}^{250\ nm} I(\lambda)\, d\lambda}\ ;\ \sigma(\lambda) = \frac{-\ln R(\lambda)}{L^* C} \tag{4}$$

$$\xi^* = \kappa^* + \sigma^* \tag{5}$$

$$\tau = C^* L_R{}^* \xi^* \tag{6}$$

where κ^* is the specific mass absorption coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation ($m^2\,kg^{-1}$), κ is the averaged specific mass absorption coefficient ($m^2\,kg^{-1}$), σ^* is the specific mass scattering coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation, σ is the averaged specific mass scattering coefficient ($m^2\,kg^{-1}$), ξ^* is the extinction coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation ($m^2\,kg^{-1}$), τ is the optical thickness (dimensionless), L is the photocatalyst film thickness in the cuvette (10 mm), and L_R is the photocatalyst film thickness in the reactor (25 mm).

The total organic carbon (TOC, $mg_C\,L^{-1}$) content in the liquid natural water samples used for the photoprocesses, 5-FU solutions before and after photodegradation with a photocatalyst, 5-FU (1 h) undergoing dark processing with a photocatalyst, and 5-FU (1 h) after the photoprocess with a photocatalyst but without 5-FU (1 h) were examined using a total organic carbon analyzer TOC-L equipped with an ASI-L autosampler (Shimadzu).

2.6. Theoretical study

First-principles calculations were conducted based on density-functional theory (DFT) with the projector augmented wave method [61] and a plane–wave basis set, as implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [62,63]. For CuO, the PBE + U method [64], with the effective Hubbard U parameter set to 7 eV, was used. For Cu_2O, the Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) hybrid functional [65]. The Hartree–Fock mixing parameter and screening length were set to 0.27 and 10 Å, respectively. The HSE functional was also used in the case of anatase and rutile TiO_2, but with the mixing parameter set to a default value of 0.25. These functionals and their associated parameters were chosen to reasonably reproduce the electronic structure and experimental band gap of the materials. The band edges of Cu_2O and CuO were aligned on the absolute energy scale by using the slab approach which involved both bulk and surface (slab) calculations. For these calculations, we constructed (111) slabs of Cu_2O and CuO consisting of 10 Cu–O layers and a vacuum layer of 15 Å. 3 × 3 × 1 and 3 × 6 × 1 **k**-point meshes were used for the Cu_2O and CuO slabs, respectively. In all calculations, the energy cutoff was set to 500 eV, and spin polarization was included; structural relaxations were performed with the force threshold set to 0.02 $eVÅ^{-1}$

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical properties of samples

The materials were obtained as powders with a yellow color for MOF (Ti) and MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), white for c-MOF(Ti), dark cream for c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), greenish for c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$), and light cream for c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$). Images of these materials are presented in Fig. S4.

3.1.1. Morphology

Fig. 2 presents the SEM images of MOF(Ti), MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), c-

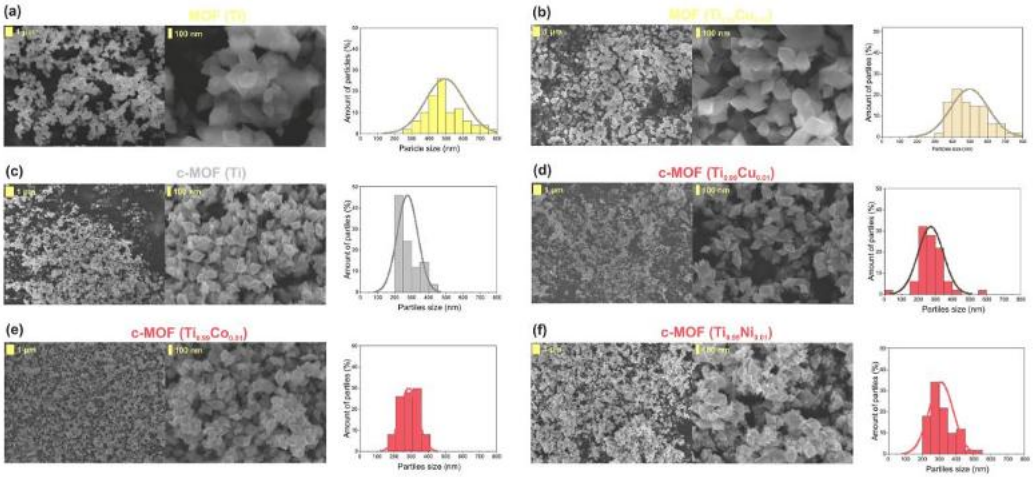


Fig. 2. SEM images of (a) MOF(Ti), (b) MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), (c) c-MOF(Ti), (d) c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), (e) c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$), and (f) c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$).

MOF(Ti), and c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$). SEM analysis revealed that the obtained pristine MOFs (Ti) were octahedral in shape (Fig. 2a), as previously reported [53]. Modifying the composition of MOFs with Cu did not change the shape and size of the particles obtained (Fig. 2b). The particles of MOF(Ti) and MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) were transformed into oxides by calcination at 500 °C, retaining the octahedral shapes, but reducing in size from 494 to 496 nm to 274.8 and 271.6 nm, respectively. The exact sizes of the other particles are shown in Table S4.

The TEM images with SAED analysis and mapping of Ti, O, and Cu and Co, or Ni in c-MOF(Ti) and c-MOF($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Co, or Ni, are shown in Figs. S5, 3, S6, and S7, respectively. A particle of pristine c-MOF(Ti) consisted of small TiO_2 crystallites, 18.67 ± 4.25 nm in size (Fig. S5a), with lattice spacing of 0.354 nm, corresponding to the (101) anatase phase, and 0.242 nm, corresponding to the (110) rutile phase (Fig. S5b) [66]. For samples modified with 1 % Cu, Co, or Ni to the amount of Ti, the crystallites were 18.85 ± 4.23, 15.49 ± 2.49, or 20.00 ± 3.62 nm in size on average, respectively (Fig. 3a, S6a, and S7a). The lattice spacing in all materials modified with Cu (Fig. 3b), Co (Fig. S6b), and Ni (Fig. S7b) could be distinguished by d = 0.350–0.365 nm and d = 0.239–0.254 nm, which can be attributed to the surfaces of the (101) anatase phase [66,67] and (110) rutile phase [66,68], respectively.

The EDS mapping of Cu, Co, and Ni atoms showed small, uniform

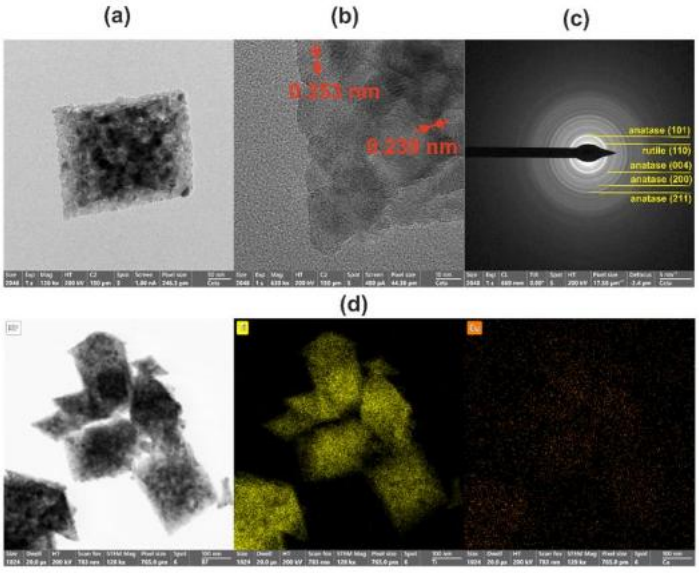


Fig. 3. (a–b) TEM images, (c) SAED study, and (d) STEM image with EDS mapping (Ti and Cu atoms) of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$).

coverage of these elements throughout the samples (Fig. 3d, S6d, S7d). The amounts of C, Ti, and O and Cu, Co, or Ni atoms measured by TEM-EDS are shown in Table S5. Among the c-MOF($Ti_{0.99}M_{0.01}$) samples, the M/Ti ratio was 0.7 %, 1.0 %, and 0.8 % for the Cu-, Co-, and Ni-modified samples, respectively.

3.1.2. Crystal and surface properties

The crystalline phases in the MOF and c-MOF samples were verified using powder XRD analysis. The diffractograms of MOF(Ti) and MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) are shown in Fig. S8. The diffraction peaks at 6.7°, 9.7°, 11.5°, 14.9°, 16.5°, 17.8°, and 19.5° confirmed the formation of the NH_2-MIL-125(Ti) structure.

Fig. 4 shows diffractograms of the c-MOF samples obtained by transformation of the MOF structure into TiO_2 by calcination at 500 °C. The set of diffraction peaks at 2θ values of 25.3°, 37.6°, 48.0°, 53.8°, and 55.0°, detected in the c-MOF (Ti) sample, was attributed to the formation of the anatase phase from NH_2-MIL-125(Ti). This structure was maintained in the samples containing Ni, Co, and Cu, with c-MOF ($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$) having the lowest crystallinity. Moreover, an additional phase assigned to rutile (27.4°, 36.0°, and 41.1°) was detected in the reference c-MOF (Ti) and the Cu- and Co-modified samples. The estimation of the relative amount of both phases revealed a reduction in the content of the rutile phase in the bimetallic samples containing 1 % Cu or Co. Increasing the amount of Cu in c-MOF (Ti_{100-x}/Cu_x) resulted in the opposite trend (that is, increasing rutile phase from ~5 to 14 %). This is consistent with previous reports where the presence of Cu stabilized and promoted rutile formation [69], as well as other metals present during the calcination of TiO_2 precursors, which may have caused a reduction in the rutile formation temperature [70]. Additionally, the lattice parameters and average crystallite size of selected c-MOF materials are presented in Table S6.

Fig. S9 shows the Raman spectra of pristine c-MOF(Ti) and c-MOF ($Ti_{1-x}M_x$), where M = Cu, Co, or Ni, and x = 0.005–0.03. All samples were characterized by several strong signals at approximately 146, 386, 506, and 626 cm^{-1} for each sample. These signals are typical of the anatase form of TiO_2 and can be attributed to the E_g, B_{1g}, A_{1g}, and E_g modes, respectively [54,72]. No changes were observed in the spectra due to the presence of Cu, Co, or Ni.

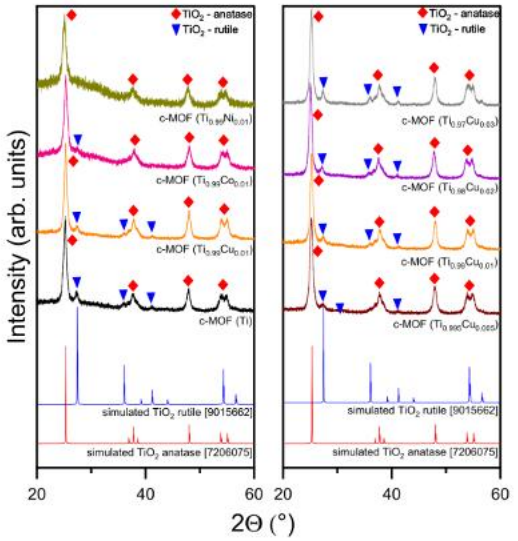


Fig. 4. XRD analysis of c-MOF(Ti) and c-MOF($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, or Co; and c-MOF($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005–0.03 with simulated signals of TiO_2 anatase and rutile (generated with VESTA [71], CIF No. carty 7206075 and 9015662 from the Crystallography Open Database).

The surficial chemical structure of the studied samples was investigated by XPS analysis. Core signals of Ti (Ti 2p), O (O 1s), and C (C 1s) were observed in the spectra for all samples. The Ti 2p spectrum appeared as a spin–orbit doublet, Ti $2p^{3/2}$ and Ti $2p^{1/2}$ (Fig. 5). Spectrum deconvolution suggests a single chemical state of Ti, with a Ti $2p^{3/2}$ peak position at 458.8 eV and a doublet separation of 5.7 eV, which is in good agreement with data in the literature [73,74] for TiO_2. This was also confirmed by the intensive oxygen O 1s peak at 530 eV BE (Fig. 5) [75]. XPS analysis of pristine MOF(Ti) as NH_2-MIL-125 (Ti) and MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) as NH_2-MIL-125 (Ti/Cu) structures has been presented many times in other studies and is not included here due to the marginal nature of the material (it was used as a substrate for the synthesis of the materials studied) [53,54,57]. Cu, Ni, and Co were identified in the c-MOF(Ti/M) samples. The Cu $2p^{3/2}$, Ni $2p^{3/2}$, and Co 2p spectra for the c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$), and c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) samples are provided in Fig. 5. The Cu $2p^{3/2}$ peak was fitted with two synthetic components at the positions of 932.8 and 935 eV. The peak at the lower binding energy should be attributed to Cu_2O (0.18 at.% of Cu for c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and 0.69 at.% of Cu for c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)); the second peak is likely CuO or $Cu(OH)_2$, which was also confirmed by the presence of satellite peaks around 942 eV [73,76]. However, the probability of $Cu(OH)_2$ formation was very low, as the sample was obtained by heating at 450 °C, whereas hydroxide decomposed to CuO above 100 °C [77]. The Ni $2p^{3/2}$ peak was identified at 855.6 eV. Considering this, as well as the specific shape of the Ni $2p^{3/2}$ peak, it could be concluded that the nickel chemical state was NiO [78,79]. The Co $2p^{3/2}$ peak was observed at 781.5 eV, which corresponded to $Co(Oh)_2$ [80]. The amounts of Ti, O, and C and the metals Cu, Ni, or Co are summarized in Fig. S10, and the precise data of the concentrations of atoms and their chemical states are shown in Table S7. The analysis of the number of metals proved the excellent incorporation of modifiers into the NH_2-MIL-125(Ti) structure. The percentages of Cu, Ni, or Co atoms to Ti atoms in the c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$ or $Ti_{0.97}Cu_{0.03}$), c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$), and c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) samples were 0.87 %, 3.06 %, 0.81 %, and 1.1 %, respectively (Table S7).

For comparison, an ICP analysis of the aforementioned samples was conducted, which provided a value similar to the surface measurements. The amounts of Cu, Ni, or Co metal in the c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$ or $Ti_{0.97}Cu_{0.03}$), c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$), and c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) samples were 6.356, 16.131, 7.405, and 5.757 mg g^{-1}, respectively.

The analysis of sorption properties is presented in the form of adsorption–desorption isotherms for MOF(Ti) and MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in Fig. S11, and for c-MOF($Ti_{1-x}M_x$) in Fig. 6 and S12 and Table S8. The specific surface area of pristine MOF(Ti) reached 1320 m^2g^{-1}, whereas that for MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) decreased to 878 m^2g^{-1}, with almost unchanged pore sizes of 2.0–2.2 nm. The shape of both isotherms for MOFs took the form of I-type isotherms [81] typical for NH_2-MIL-125(Ti) [53], in contrast to the c-MOF(Ti) and c-MOF($Ti_{1-x}M_x$) type of calcined equivalents, where the isotherm takes a II- or III-type shape (Fig. 6 and S12) [54,81]. The specific surface area of all c-MOF materials was comparable and varied between 40 and 56 m^2g^{-1}. Notably, as a result of the thermal processing, the pore size of c-MOFs increased to 2.9–3.5 nm, compared with that of the porous starting material with a ~2.0-nm pore size. The MDFT computational method was used to better understand the nature of the resulting MOFs and their oxide counterparts. The MDFT analysis (Table S8, Fig. S13) results indicated greater differences between the nature of MOF(Ti) and MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and their counterparts after heat treatment. The pore volume calculated for pristine MOF(Ti) was 23.27 cm^3g^{-1}, whereas it decreased to 16.42 cm^3g^{-1} after Cu modification, while the most frequent pore diameter varied between 1.2 and 1.3 nm. As a result of the thermal treatment, the pore volume for all calcined materials decreased dramatically to 0.98–1.37 cm^3 g^{-1}, whereas the most frequent pore diameter remained constant for all

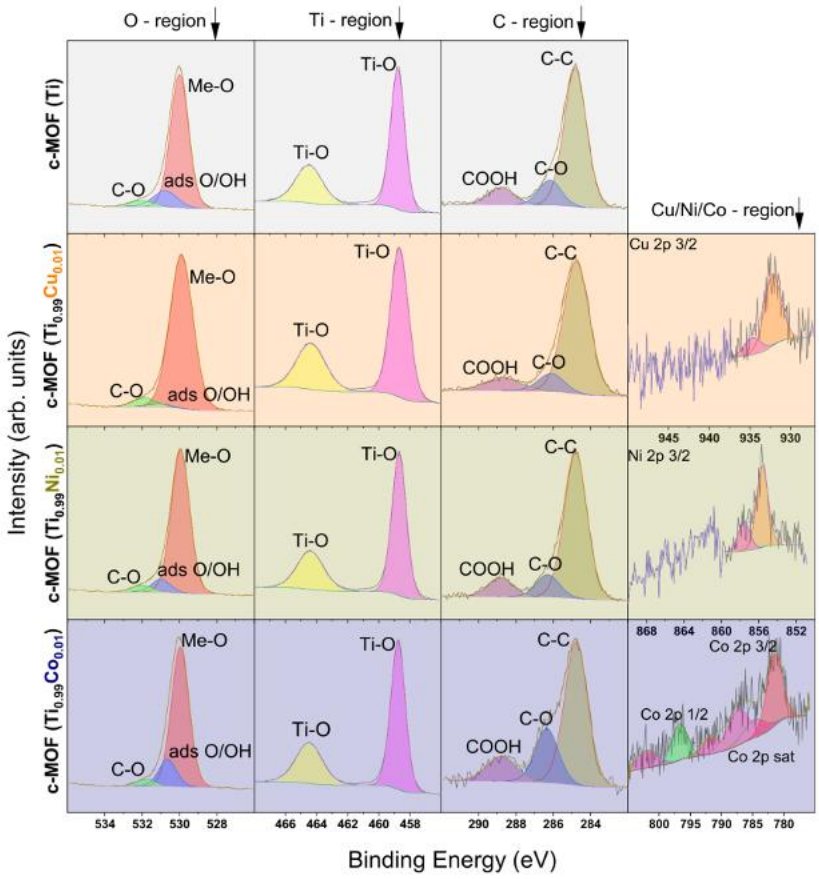


Fig. 5. Detailed and quantitative analyses of elemental O, Ti, and C and Cu, Ni, or Co for c-MOF(Ti), c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$), and c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$).

heat-treated samples, at 2.9 nm.

3.1.3. Optical properties

The UV–Vis absorbance (DRS) of the obtained samples is shown in Fig. 7 and S14. All c-MOF samples showed similar and strong absorption of radiation in the range of 300–350 nm, which is typical for TiO_2 particles [82,83]. A slight increase in absorbance in the 600–700 nm range for the c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) sample can be attributed to the presence of $Co(OH)_2$, which is ascribed to the d-d transition of Co(II) [84–86]. The highest radiation absorption in the visible radiation range 450–800 nm was characterized by c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), which is typical of TiO_2 modified with copper oxides [87,88].

c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{1-x}M_x$), where M = Cu, Co, or Ni and x = 0.005–0.03, were studied for their photoluminescence properties. Based on the intensity of PL spectra (Fig. S15), the recombination rate of electrons excited during illumination can be compared. Typically, the materials are characterized by lower PL intensities when there is a slower electron recombination [89,90]. All samples showed an emission of PL at approximately 400 nm. c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) and c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) exhibited the smallest PL emission maximum, whereas c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$) exhibited the largest emission as pristine c-MOF(Ti), as shown in Fig. S15a. The spectrum of c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) was less intense than that of c-MOF(Ti) (Fig. S15a); however, changing the amount of Cu in the material resulted in pristine c-MOF(Ti) spectrum emissions (Fig. S15b). The c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$) and c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) samples exhibited lower PL emissions than those of c-MOF(Ti), whereas those of c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$) were higher. The lower emission maximum could indicate the lifetime of the excited excitons on the photocatalyst surface. In addition, changing the amount of Cu in the material resulted in pristine c-MOF(Ti) spectrum emissions (Fig. S15b).

The FTIR spectra for c-MOF(Ti) and c-MOF($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Co, Ni, or Cu, are shown in Fig. S16. For each sample, typical signals from TiO_2—an intense signal at 495 cm^{-1}, which can be attributed to the Ti–O stretching bond, and a signal at 1663 cm^{-1}, attributed to the O–H stretching bond (from Ti–OH)—can be observed [91,92]. A weak signal in the range of 3000–3500 cm^{-1} was also observed, which corresponded to the O–H bond stretching [91,92].

3.2. Mechanism of MOF oxide-derivative synthesis

At present, few works have studied the mechanism of oxide formation from MOFs in depth, mainly analyzing the thermal stability of

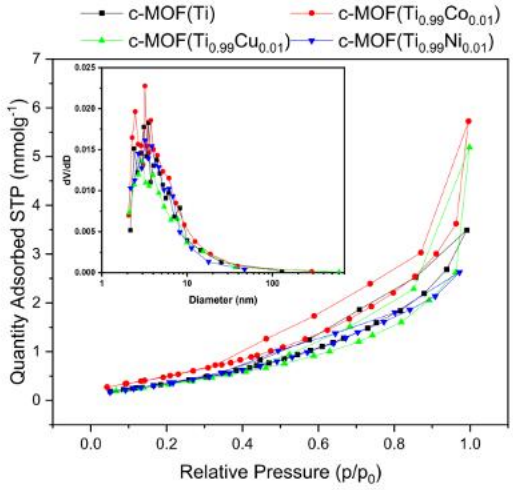


Fig. 6. Adsorption–desorption isotherms of nitrogen at 77 K with the distribution diameter of pores as the insert for c-MOF($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Co, or Ni.

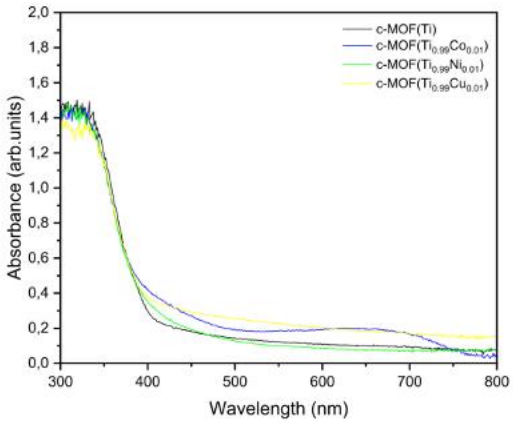


Fig. 7. DRS spectra for c-MOF(Ti) and c-MOF($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Co or Ni.

materials such as MOF-5, UiO-66, HKUST-1, MIL-100, or MOF-74 [93,94]. To the best of our knowledge, this work is the first to analyze NH_2-MIL-125(Ti)-based materials. The qualitative analysis of the gaseous products resulting from the calcination of MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) confirms reports in the literature [93,94]. The TG analysis is shown in Fig. S17. The calcination temperature (500 °C) for pristine MOF(Ti) resulted in a mass loss of about 50 %, whereas the mass loss for MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) was slightly lower, at approximately 48 %. The gaseous products were analyzed by GC-TCD (CO, O_2, CH_4, CO_2, NO_2, and H_2O; Fig. 8a), GC-MS (O_2, CO_2, benzene, AcN, HCN, and H_2O; Fig. 8b), and GC-BID (CH_4 and CO; Fig. 8c). During annealing, the amount of O_2 decreased (relative to the room conditions in the laboratory) (peak 2 in Fig. 8a and signal 32 *m/z* on the MS spectra of peak 1 in Fig. 8b (Figure S18 a-b)) with increases in CO_2 (peak 4 in Fig. 8a and signal 44 *m/z* on the MS spectra of peak 1 in Fig. 8b (Fig. S18a and b)) and CO (peak 1 in GC-TCD analysis (Fig. 8a) and peak 4 in GC-BID analysis (Fig. 8c)). The decrease in O_2 is related to the decomposition of organic matter and the formation of CO_2 or CO as a product of the oxidation of carbon from the linker. Additionally, CH_4 (peak 3 in GC-TCD and GC-BID analysis (Fig. 8a–c)), NO_2 (peak 5 in GC-TCD analysis (Fig. 8a)), and C_6H_6 (peak 2 in GC-MS analysis (Fig. 8b, Fig. S18c)) were observed as a result of linker (2-aminotherephalic acid) degradation [93,94]. The other gaseous products identified —acetonitrile and hydrogen cyanide (peaks 3 and 4 (Fig. 8b, Fig. S18d–e))—were likely formed by the degradation of DMF encapsulated in the pores of MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) [95–97]. The water content was higher, based on the GC-TCD results (Fig. 8a), and increased, based on the GC-MS results (Fig. 8b and S18f), in the tube air samples after heating, compared with the initial state, due to sample degradation.

Fig. 8d compares SEM images of MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) on the same scale. MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) exhibited a noticeably slimmer surface compared with the rough surface of c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$). The particle size of the material after calcination decreased by approximately 45 %, as shown in Table S4.

Based on the literature [93,94] and the analysis of gas conducted during the MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) calcination process (Fig. 8e), the mechanism of oxide formation from MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) was proposed. During the calcination of MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) at a high temperature (500 °C) in the presence of O_2, bonds between the linker and titanium/copper-secondary building units, as well as in the linker itself, start to break, leading to C_6H_6, CO, NO_2, CH_4, CO_2, and water as intermediates in the formation of TiO_2 (confirmed by XRD and XPS studies) and Cu_2O and CuO (confirmed by XPS studies).

3.3. Photocatalytic properties

3.3.1. Photodegradation efficiency of 5-FU

During the first step, the activity of modified c-MOF(Ti) with different metals (Cu, Co, and Ni) was studied, with different amounts of Cu in the sample and dosed photocatalyst in a model reaction of 5-FU decomposition under UV–Vis in artificial seawater using all the materials obtained (Fig. S19–S21) for 1 h. The decomposition efficiency of pristine c-MOF(Ti) reached 22.4 %, whereas those of the Ni, Co, and Cu-modified were 28.2 %, 38.8 %, and 47.0 %, respectively (Fig. S19). Assuming that each reaction proceeded in a first-order manner, the reaction rate reached $4.2{\cdot}10^{-3}$ min^{-1} for the pristine c-MOF(Ti), whereas it increased to $5.4{\cdot}10^{-3}$, $8.2{\cdot}10^{-3}$, and $9.4{\cdot}10^{-3}$ min^{-1} for the Ni-, Co-, and Cu-modified samples, respectively.

As c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) achieved the highest efficiency in the degradation of 5-FU, the effect of the amount of Cu in the samples was evaluated. Although copper modification increased the 5-FU photodegradation efficiency the most, increasing the proportion of Cu to 2–3 % weakened the reaction to 31.9–28.5 % (Fig. S20). The rate constant of the 5-FU degradation reaction changed accordingly, reaching $8.7{\cdot}10^{-3}$ for the c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.005}$) sample, whereas increasing the amount of Cu to 2 % and 3 % caused a significant change in the constant to $6.1{\cdot}10^{-3}$ and $5.4{\cdot}10^{-3}$ min^{-1}, respectively.

The total amount of C in the sample was examined before and after the photodegradation and dark processes for samples with different amounts of Cu in their composition. In all samples, the amount of organic carbon clearly increased after the dark process, which may have been related to the desorption of organic compound residues from the carbon structure of the metal–organic skeleton. The amounts of C removed during the photodegradation process (1 h) compared with the amounts remaining after the dark process (1 h) were 2.12, 2.17, 1.51, and 1.69 mg_C L^{-1} for c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.005}$), c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), c-MOF ($Ti_{0.98}Cu_{0.02}$), and c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$), respectively (Table S9).

During the next step, the effect of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) dosage in the range of 5–30 mg (0.17–1 gL^{-1}) on the photodegradation efficiency of 5-FU was investigated (Fig. S21). The differences in efficiency were not

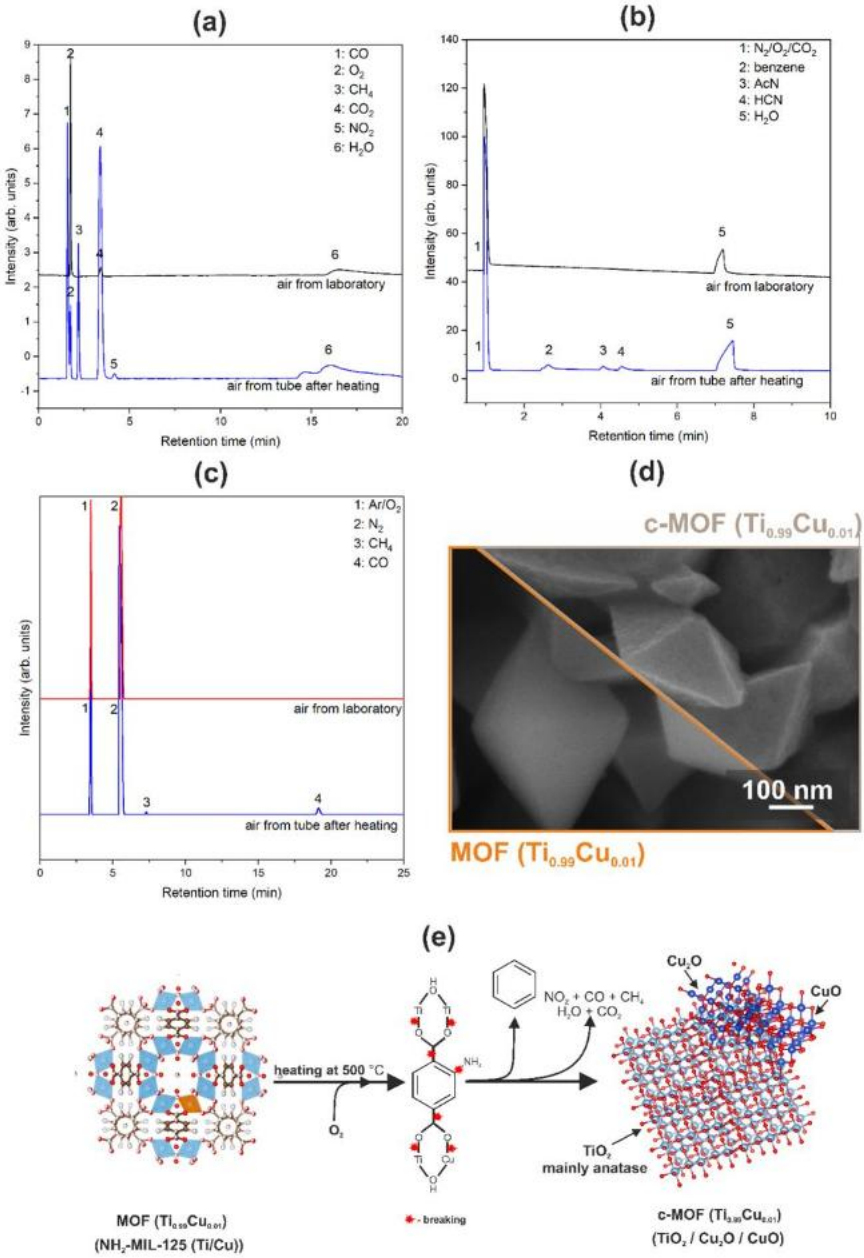


Fig. 8. GC analysis of laboratory air and gases from the tube after heating MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) at 500 °C by (a) GC-TCD; (b) GC-MS*; and (c) GC-BID; (d) comparison of SEM images of MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) on one scale. (e) Proposed mechanism of transformation of MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) into c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) under heating (structures—symbolic, based on structures generated with VESTA [71] and data (CIF files) from Crystallography Open Database [98], NH_2-MIL-125 (Ti) No. card 7211159; TiO_2 No. card 7206075, Cu_2O No. card 9007497, CuO No. card 1011148.). *GC-MS analysis accompanied by mass spectra of compounds labeled at peaks 1–5, included as Fig. S18.

large, at 56.1 % for a dosage of 5 mg (0.17 gL^{-1}) and 45.4–50.4 % for dosages of 10–20 mg (Fig. S21). To better understand the effect of photocatalyst dose on 5-FU photodegradation, transmittance and reflectance studies of the c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) suspensions in the concentration range of 0.17–1 g L^{-1} were conducted (Fig. S22a and S22b, respectively). For small amounts of sample, the transmittance of the suspension reached 9 %, whereas an increase in the amount of material caused a rapid decrease in transmittance (Fig. S22a). The reflectance for all suspensions was similar in the UV range of 250–400 nm, and was approximately 2–3 %, while in the visible range (400–750 nm), it increased with increasing amount of material (Fig. S22b). Based on the transmittance and reflectance values and the intensity of the radiation generated by the Xe lamp (average 145 mW cm^{-2}), the specific mass absorption coefficient (κ*) and specific mass scattering coefficient (σ*), as well as the extinction coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation, were determined (Fig. S22c and Table S10). The extinction coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation rapidly decreased as the amount of photocatalyst in the suspension increased from 3226.9 to 950.6 $m^2 kg^{-1}$, from a concentration of 0.17–1 kg m^{-3}. The optical thickness increased with catalyst concentration, which was attributed to the material reacting only in the illuminated part of the reactor, rather than in the depth of the solution, leading to a decrease in photocatalytic activity.

The effect of the individual components of artificial seawater on the photodegradation of 5-FU was evaluated. The efficiency when using artificial seawater, only DI water, or solutions of chloride and sulfate(VI) salts in water is shown in Fig. S23. The photodegradation efficiency of 5-FU using 5 mg of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in DI water was 90.9 %, whereas the presence of sulfate(VI) slightly decreased the efficiency to 84.8 %, and the presence of chlorides (regardless of the type of salt) decreased the efficiency to 55.8 % and 55.4 % (for $MgCl_2$ and NaCl, respectively). For comparison, the photolysis efficiency of 5-FU without the use of a photocatalyst in artificial seawater and DI water is presented in Fig. S24. Compounds based on TiO_2, such as RGO-TiO_2, exhibit similar activity in the photodegradation of 5-FU (from a pure solution of 5-FU in water), achieving 97 % at 90 min under UV light [99], or Bi/B/TiO_2, achieving 100 % degradation in 90 min under artificial sunlight [100]. Other studies have used TiO_2 or C–TiO_2 in the photo-removal of sulfamethoxazole and acetaminophen (with low concentrations) from seawater under UV–Vis light with efficiencies of 91 % [33] and 100 % [34] (for 60 min), leading to removal rates of 180 and 8 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$, respectively, whereas c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) achieved a removal rate of 517 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$.

3.3.2. Simultaneous hydrogen production with 5-FU photodegradation

During the second step, the photodegradation of 5-FU was studied with simultaneous generation of H_2 from a solution of seawater (or natural samples) containing VG as a sacrificial agent. The 5-FU photodegradation efficiency with simultaneous H_2 generation without and with 0.5–2 wt.% Pt using c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) is shown in Fig. 9a. Without the presence of Pt in situ (as K_2PtCl_4 water solution), the removal of 5-FU was 51 % for 1 h with simultaneous H_2 generation of 193 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$. With increasing amounts of Pt added in situ, H_2 production increased to a maximum value of 1079 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$ for 1 wt % Pt, after which the yield decreased. An opposite correlation was observed for the photodegradation of 5-FU, with the value oscillating between 49 % and 51 % for 0–0.75 wt% Pt added, after which it decreased to 28.6 %, 39.0 %, and 29.4 % for values of 1.0, 1.5, and 2.0 wt% Pt, respectively. The weaker hydrogen generation effect with a large amount of Pt in situ may have been related to the gradual aggregation of Pt^0 (formation of larger particles/clusters), resulting in reduced electron aggregation on Pt^0, as described in the mechanism.

When comparing other photocatalysts obtained (Fig. 9b), the efficiency of 5-FU removal is comparable and reaches to 22.4, 27.9, and 18.5 % for c-MOF (Ti), c-MOF ($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$), and c-MOF ($Ti_{0.99}Co_{0.01}$), respectively. Greater differences can be seen in hydrogen generation, which is lower at 703 and 459 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$ for Ni and Co modifications, respectively, while pure c-MOF (Ti) is only 205 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$. It can be noted that, although there are significant differences in the individual photodegradation of 5-FU depending on the introduced metal (Fig. S20), in the presence of glycerol and the Pt precursor, the efficiency of 5-FU removal is comparable, whereas the efficiency of hydrogen generation varies.

Fig. 9c compares the performance of these photocatalytic reactions using c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and 1 wt% Pt in situ for artificial seawater and water from the Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, and Baltic Sea as a medium. The H_2 generation efficiencies decreased from 1079 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$ (for artificial seawater) to 488.0, 115.2, and 163.3 $\mu molg_{cat}^{-1} h^{-1}$ and 5-FU removal efficiencies from 28.6 % (for artificial seawater) to 20.0, 13.1, and 13.4 % for the Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, and Baltic Sea, respectively. The significant reduction in efficiency values for photocatalytic processes using Baltic Sea water may be due to the high organic carbon level of 6.57 $mg_C L^{-1}$. The lower efficiencies for the remaining cases using Mediterranean Sea water are likely less related to the presence of organic C and more related to the high salinity or other non-analyzed inhibitors (or pollutants) in the water sourced from a nearby seaport. The greatest activity for natural samples was observed with the use of water from the Atlantic Ocean, which has a very low concentration of organic C, and the possible absence of large amounts of

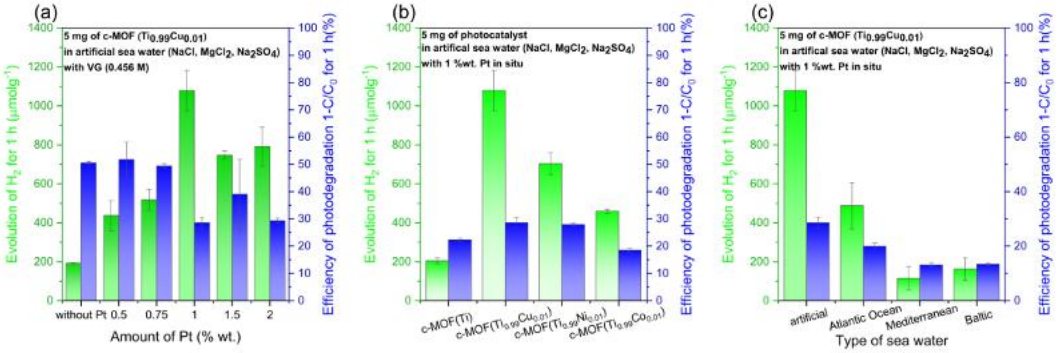


Fig. 9. Removal efficiency of 5-FU with simultaneous photoproduction of H_2 with VG (0.456 M) with (a) different amounts of Pt in situ in artificial seawater (b) using different photocatalyst in artificial seawater and (c) using different (artificial and natural) aqueous media.

inhibitors, due to the absence of large agglomerations at the sampling site. The efficiency of photodegradation under natural water conditions may also be affected by the pH of the water used. The pH of artificial seawater was 6.58 (slightly acidic), whereas the values for water from the Atlantic Ocean, Mediterranean Sea, and Baltic Sea were higher, at 6.60, 6.91, and 6.72, respectively. The best pH for the photodegradation of 5-FU, according to Nipane et al. [99], is 6.5, which is related to the positively charged surface of TiO_2 particles that attract 5-FU molecules under these conditions. Above the isoelectric point (pH 6.9), the surface of TiO_2 and 5-FU particles are negatively charged, resulting in electrostatic repulsion and reduced efficiency. Therefore, the pH of the Mediterranean Sea and Baltic Sea water is clearly related to the lowest activity in 5-FU photoelimination.

The stability test for photodegradation efficiency of 5-FU with simultaneous H_2 generation in seawater was conducted in six cycles in succession, centrifuging the photocatalyst and adding a fresh portion of aqueous solutions (Fig. S25a). The reaction efficiency regarding hydrogen generation slightly increased from 1079 $\mu molg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$ in the first cycle to 1244, 1169, and 1260 $\mu molg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$ in cycles 2, 3, and 4, respectively, whereas the removal efficiency of 5-FU was the opposite and slightly decreased from 28.6 % in the first cycles to 23.9 % and 27.8 % in cycles 2 and 3, respectively. The H_2 generation efficiency slightly decreased in cycles 5 and 6, with a simultaneous increase in the degree of 5-FU removal, which may have been related to Pt leaching and increased selectivity for the production of carbon dioxide anion radicals. XRD analysis of the sample after six photoprocess cycles (Fig. S25b) showed that the material exhibited slightly lower crystallinity, with no significant changes in signal shifts.

XPS analysis after the photocatalytic process (Fig. S25c) revealed the presence of sodium (4.87 at.%) and sulfur (2.37 at.%), which can be attributed to residual Na_2SO_4 originating from seawater. Moreover, the increased amounts of carbon (36.02 at.%) and nitrogen (1.08 at.%, bonds: C–N–C) may result from photodecomposition products of 5-FU or glycerol adsorbed on the particle surface. These adsorbed compounds could be responsible for the observed decrease in the concentrations of Ti (from 24.81 to 13.4 at.%) and Cu (from 0.22 to 0.07 at.%). In addition, residual platinum (0.01 at.%) was detected in oxidized or metallic (as reported by some authors [101]) form (probably too little to determine its precise chemical state using this technique). However, STEM images (Fig. S25d) of the particles after the 2 wt% in situ process confirm the formation of Pt nanoparticles, which is typical for this process [101]. Based on SEM images (Fig. S25e), no changes in the morphology of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) particles were observed.

3.3.3. Mechanism of photocatalysis

To investigate the mechanism of the photocatalytic degradation of 5-FU using c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$), contaminant removal from seawater and DI water (without VG) was carried out using various scavengers under UV–Vis light. The efficiency of the removal of 5-FU with scavengers is shown in Fig. S26. The photodegradation efficiency in seawater without scavengers was approximately 56.12 % within 1 h of this process. The addition of scavengers such as p-BQ completely terminated this reaction, whereas the addition of AO and t-But exerted an insignificant effect on the removal of 5-FU (Fig. S26a). The findings of this study indicate that photodegradation occurs mainly through $O_2^{\cdot}$ radical activity. In DI water, photodegradation without scavengers was approximately 90.88 %. The addition of the scavenger p-BQ completely inhibited the decomposition, whereas addition of AO and t-But limited the reaction to 54.06 % and 61.56 %, respectively (Fig. S26b). A comparison of the effects of scavengers in artificial seawater and DI water indicated significant inhibition of the reaction by the contribution of h^+ and $OH^{\cdot}$ in seawater. This was due to the oxidation of chlorides present in the medium to chlorine particles in the photo-reaction [102,103].

To better understand the process occurring during the photodegradation of 5-FU with H_2 photogeneration, the gaseous and liquid products were analyzed using GC-MS and headspace GC-MS techniques. Analysis of the gaseous products revealed the presence of H_2, N_2, and O_2, as well as CO_2, at retention times of approximately 1.42, 1.5, and 5 min, respectively (Fig. S27). Notably, although the signal at a retention time of 1.5 min was determined to be a mixture of N_2 and O_2, the signals on the mass spectrum at $m/z = 35$ and 70 were 2 and 2.48 times larger, respectively, than those of the typical mixture of these gases in other analyses, which may indicate the small amount of Cl_2 formed from the photo-oxidation of Cl^- derived from seawater [102,103]. The analysis of the liquid products made it possible to identify byproducts formed by the oxidation of glycerol, in addition to gaseous CO_2, as shown in Figs. S28 and S29 [104,105]. The liquid sample after the photocatalytic process contained compounds typical of glycerol decomposition, such as acetaldehyde (peak 1), propionaldehyde (peak 2), and acrolein (peak 3) (Figs. S28 and S29a). In addition, less volatile compounds, such as formic acid (peak 4, as ethyl formate) and formaldehyde (peak 5, as ethylal), were identified after derivatization (Figs. S28 and S29b) as oxidation products of VG. In addition, deuterium was photogenerated using D_2O containing 5-FU and VG at the same ratios as those in seawater. GC-MS analysis confirmed the production of hydrogen at 1.42 min (Fig. 10a); the mass spectrum for the deuterated gas using seawater was characterized by a signal at $m/z = 2$, which corresponds to H_2^+ (Fig. S30a), whereas when using D_2O, the spectrum exhibited two signals at $m/z = 2$ and = 6, corresponding to D^+ and D_3^+, respectively, and confirming the generation of D_2 from D_2O (Fig. S30b) [106–108].

AQE is a critical parameter describing the photoefficiency of materials in a given measurement system. The AQE for hydrogen generation and the removal of 5-FU with and without the addition of 1 wt% Pt in situ in the 310–420-nm wavelength range is shown in Fig. S31. The AQE for the photoproduction efficiency of H_2 reached the highest value of 2.92 % and 0.42 % at $\lambda = 310$ nm with and without Pt in situ, respectively (Fig. S31a). In each case, AQE decreased with increasing irradiation wavelength to 0.01 % at $\lambda = 420$ nm for the case with Pt in situ, and to 0.03 % at $\lambda = 360$ nm for the case without Pt in situ, after which no activity was observed. The AQE for the removal of 5-FU is shown in Fig. S31b. AQE also peaked at approximately 0.25 % and 0.11 % at $\lambda =$ 310 nm with and without Pt in situ, respectively, then decreased to <0.005 % at $\lambda = 360$ nm. It is difficult to compare the results obtained with literature data owing to the specific nature of the medium (artificial seawater), as well as competing processes that occur simultaenously, including the reduction of H_2O and O_2, oxidation of Cl^-, and glycerol. In previously reported work, the efficiency of generating H_2 alone was 1.8–10 % at lower radiation energies [109–113].

Fig. S32 shows the total and projected electronic densities of the states of the oxides. The valence-band maximum (VBM) of anatase-TiO_2, rutile-TiO_2, and CuO was predominantly in the O 2*p* state, with some contribution from the transition metal (M) 3*d* state, whereas the conduction-band minimum (CBM) was predominantly in the M 3*d* state. The VBM and CBM of Cu_2O were predominantly in the Cu 3*d* state and some O 2*p* (VBM) or O 2*s* (CBM) states.

Fig. S33 presents a composite graphical comparison of the CBM and VBM levels of the oxides, aligned on an absolute energy scale. For anatase-TiO_2, the CBM/VBM was reported to be −0.613/+3.187 V vs. NHE [114] or −0.45/+2.60 V vs. NHE [115], both at pH 7. For rutile-TiO_2, the CBM/VBM was −0.213/+2.987 V vs. NHE [114] or −0.37/+2.61 V vs. NHE [115] at pH 7. Nosaka and Nosaka [114] reported the band edges at pH 0; we converted them into values at pH 7 using the Nernst equation. The CBM/VBM of Cu_2O was calculated to be −1.294/+0.7956 V vs. NHE. For comparison, the reported experimental value was −1.558/+0.402 V vs. NHE [116] or −1.43/+0.57 V vs. NHE [117]. For CuO, it was calculated to be −0.3280/+0.9818 V vs. NHE, in reasonable agreement with the experimental value of −0.43/+0.92 V vs. NHE [118].

The proposed mechanism for the simultaneous degradation of 5-FU and generation of hydrogen is illustrated in Fig. 10b (the formation of residual platinum oxides was neglected in the analysis). Upon irradiation of the c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) material, all of its material components

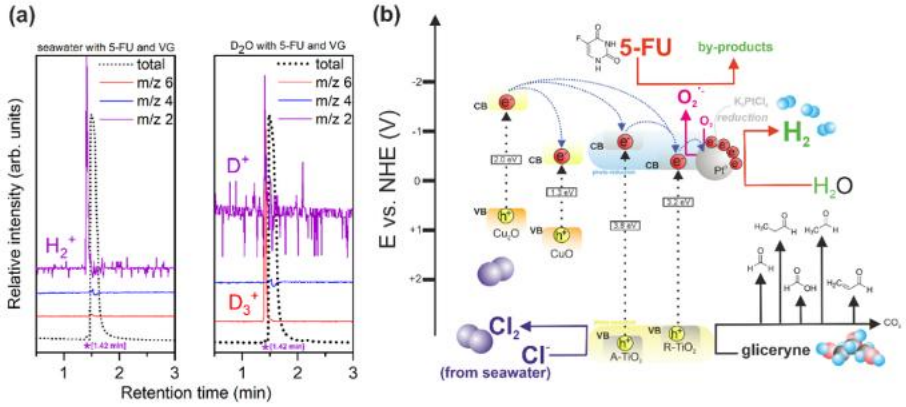


Fig. 10. (a) GC-MS analysis of gaseous products of H_2 photogeneration using seawater with 5-FU and VG or D_2O with 5-FU and VG; (b) proposed mechanism for the excitation of c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and the photodegradation of pollutants with simultaneous photogeneration of H_2, based on the band alignment reported in Fig. S33.

were excited, that is, TiO_2 anatase and rutile, CuO, and Cu_2O. During the first stage, K_2PtCl_4 was reduced to metallic Pt^0. Then, electrons could be transferred from the CBM of higher energy (that is, those of Cu_2O and anatase-TiO_2) to the CBM of rutile-TiO_2, and then accumulate on Pt^0. The accumulated electrons then reduced water to molecular hydrogen and could also participate in the formation of oxygen anion radicals (from oxygen partially dissolved in water), which decompose 5-FU. In contrast, holes from the VBM of TiO_2 anatase and rutile could help to oxidize chloride ions (a component of artificial seawater and natural seawater samples) to gaseous Cl_2 and oxidize VG to organic intermediates.

4. Conclusions

We investigated the effect of modifying NH_2-MIL-125(Ti) with various metals on the chemical nature of the resulting materials (oxides and others) as a result of the thermal heating of MOFs. Using GC-MS, the thermal decomposition products of MOFs were investigated and a detailed mechanism for the transformation to TiO_2 with the release of C_6H_6, NO, CO, CH_4, CO_2, and water was proposed. The obtained material was characterized by an octahedral shape, which was composed of small crystallites of TiO_2, principally anatase with small amounts of rutile as revealed by TEM and XRD analyses. The material achieved high H_2 generation (1079 $\mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$) and 5-FU removal (264 $\mu mol g_{cat}^{-1} h^{-1}$) within the UV–Vis range. The results confirmed that the generated H_2 was formed from the decomposition of water, as confirmed by experiments with D_2O and corroborated using headspace GC-MS that the by-products of the photoreaction were Cl (from the oxidation of Cl^- ions from seawater) and acetaldehyde, propionaldehyde, acrolein, formic acid, formaldehyde, and CO_2 (from the oxidation of glycerin).

CRediT authorship contribution statement

Mateusz Adam Baluk: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Damian Makowski:** Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Aleksandra Pieczyńska:** Writing – review & editing, Methodology. **Kostiantyn Nikiforow:** Writing – original draft, Visualization, Investigation. **Justyna Łuczak:** Writing – original draft, Investigation. **Alicja Mikolajczyk:** Writing – original draft, Methodology, Investigation. **Khang Hoang:** Visualization, Methodology, Investigation. **Nicola Pinna:** Resources, Methodology. **Adriana Zaleska-Medynska:** Writing – review & editing, Supervision, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was founded by the Polish National Science Centre within the scope of PRELUDIUM project No. 2023/49/N/ST5/01046 "New composites of modified TiO_2 NTs with nano-MOFs for photoconversion CO_2 to solar fuels." and supported by the Foundation for Polish Science (FNP).

TEM and FTIR studies were performed as part of a research internship by Mateusz Baluk and Damian Makowski within the program of the "Internationalization of Doctoral Schools at the University of Gdansk" (project/contract number: BPI/STE/2023/1/00017/DEC/01 - funded by the National Agency for Academic Exchange (NAWA) under the "STER - Internationalization of Doctoral Schools" Program. Christoph Erdman is acknowledged for TEM measurements and Yanchen Liu for XRD measurements.

The work at North Dakota State University (NDSU) was conducted using resources of the NDSU Center for Computationally Assisted Science and Technology (CCAST), which was made possible in part by the U.S. National Science Foundation Major Research Instrumentation (MRI) Award No. 2019077.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.152491.

Data availability

The data supporting the findings of this study are openly available in RepOD at https://doi.org/10.18150/QMMCIE. The data supporting this article have been included as part of the Supplementary Information.

References

[1] Brems Y, Lapkin A, Baeyens J. Pollution prevention in the pharmaceutical industry. Int J Sustain Eng 2013;6:344–51. https://doi.org/10.1080/19397038.2012.730070.

[2] Sharma R, Shahbaz M, Kautish P, Vo XV. Does energy consumption reinforce environmental pollution? Evidence from emerging Asian economies. J Environ Manage 2021;297:113272. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.113272.

[3] Aminzadegan S, Shahriari M, Mehranfar F, Abramović B. Factors affecting the emission of pollutants in different types of transportation: a literature review. Energy Rep 2022;8:2508–29. https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2022.01.161.

[4] Bansal M. Textile wastewater treatment using sustainable technologies: advanced oxidation and degradation using metal ions and polymeric materials. 189–217, https://doi.org/10.1007/978-981-19-0987-0_9; 2022.

[5] Khmaissa M, Zouari-Mechichi H, Sciara G, Record E, Mechichi T. Pollution from livestock farming antibiotics an emerging environmental and human health concern: a review. J Hazard Mater Adv 2024;13:100410. https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2024.100410.

[6] Branchet P, Arpin-Pont L, Piram A, Boissery P, Wong-Wah-Chung P, Doumenq P. Pharmaceuticals in the marine environment: what are the present challenges in their monitoring? Sci Total Environ 2021;766:142644. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142644.

[7] Adedipe DT, Chen C, Lai RWS, Xu S, Luo Q, Zhou GJ, et al. Occurrence and potential risks of pharmaceutical contamination in global estuaries: a critical review and analysis. Environ Int 2024;192:109031. https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2024.109031.

[8] Lin AYC, Wang XH, Lee WN. Phototransformation determines the fate of 5-fluorouracil and cyclophosphamide in natural surface waters. Environ Sci Technol 2013;47:4104–12. https://doi.org/10.1021/ES304976Q/SUPPL_FILE/ES304976Q_SI_001.PDF.

[9] Xu XH, Yao GM, Li YM, Lu JH, Lin CJ, Wang X, et al. 5-Fluorouracil derivatives from the sponge Phakellia fusca. J Nat Prod 2003;66:285–8. https://doi.org/10.1021/NP020034F.

[10] Li X, Lv G, Wang N, Sun X, Li X, Li M. Theoretical insights into the transformation mechanism and eco-toxicity effects of 5-Fluorouracil by O3 and ·OH in waters. Process Saf Environ Prot 2022;160:541–50. https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.02.045.

[11] Kovács R, Csenki Z, Bakos K, Urbányi B, Horváth Á, Garaj-Vrhovac V, et al. Assessment of toxicity and genotoxicity of low doses of 5-fluorouracil in zebrafish (Danio rerio) two-generation study. Water Res 2015;77:201–12. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2015.03.025.

[12] Gonçalves JM, Beckmann C, Bebianno MJ. Assessing the effects of the cytostatic drug 5-Fluorouracil alone and in a mixture of emerging contaminants on the mussel Mytilus galloprovincialis. Chemosphere 2022;305:135462. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135462.

[13] Ebratkhahan M, Zarei M, Babaei T, Hosseini MG, Hosseini MM, Fathipour Z. Efficient electrochemical removal of 5-fluorouracil pharmaceutical from wastewater by mixed metal oxides via anodic oxidation process. Chemosphere 2022;296:134007. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134007.

[14] Kyzas GZ, Fu J, Lazaridis NK, Bikiaris DN, Matis KA. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. J Mol Liq 2015;209:87–93. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2015.05.025.

[15] Zupanc M, Kosjek T, Petkovšek M, Dular M, Kompare B, Širok B, et al. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. Ultrason Sonochem 2013;20:1104–12. https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2012.12.003.

[16] Kendrick MA, Kendrick MA. Halogens in seawater. Marine Sediments and the Altered Oceanic Lithosphere 2018:591–648. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_9.

[17] Hippargi G, Mangrulkar P, Chilkalwar A, Labhsetwar N, Rayalu S. Chloride ion: a promising hole scavenger for photocatalytic hydrogen generation. Int J Hydrogen Energy 2018;43:6815–23. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.179.

[18] Mavukkandy MO, Chabib CM, Mustafa I, Al Ghaferi A, AlMarzooqi F. Brine management in desalination industry: from waste to resources generation. Desalination 2019;472:114187. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2019.114187.

[19] Zhang J, Hu W, Cao S, Piao L. Recent progress for hydrogen production by photocatalytic natural or simulated seawater splitting. Nano Res 2020;13:2313–22. https://doi.org/10.1007/S12274-020-2880-Z/METRICS.

[20] Zhou HC, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal-organic frameworks. Chem Rev 2012;112:673–4. https://doi.org/10.1021/CR300014X/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2012-00014X_0003. GIF.

[21] Tan JX, Chen ZY, Chen CH, Hsieh MF, Lin AYC, Chen SS, et al. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of water emerging contaminants through nanoarchitectonics of pore sizes and optical properties of zirconium-based MOFs. J Hazard Mater 2023;451:131113. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.131113.

[22] Wang Q, Gao Q, Al-Enizi AM, Nafady A, Ma S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. Inorg Chem Front 2020;7:300–39. https://doi.org/10.1039/C9QI01120J.

[23] Zhang Y, Zhou J, Chen X, Feng Q, Cai W. MOF-derived C-doped ZnO composites for enhanced photocatalytic performance under visible light. J Alloys Compd 2019;777:109–18. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.10.383.

[24] Behera P, Subudhi S, Tripathy SP, Parida K. MOF derived nano-materials: a recent progress in strategic fabrication, characterization and mechanistic insight towards divergent photocatalytic applications. Coord Chem Rev 2022;456:214392. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214392.

[25] Luo C, Ren X, Dai Z, Zhang Y, Qi X, Pan C. Present perspectives of advanced characterization techniques in TiO2-Based photocatalysts. ACS Appl Mater Interfaces 2017;9:23265–86. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B00496/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2017-00496H_0012.GIF.

[26] Namratha E, Surendra Babu MS, Jagan Mohan Reddy A, Pradeep N. Synthesis, characterization and sensing applications of TiO2 doped MOF composites for selective detection of ammonia at room temperature. Inorg Chem Commun 2024;168:112889. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2024.112889.

[27] Bai X, Liu B, Zhang W, Wang Y, Yu Y, Yang Y, et al. MOF-derived porous TiO2 decorated with n-type Cu2O for efficient photocatalytic H2 evolution. New J Chem 2021;45:17332–8. https://doi.org/10.1039/D1NJ03089B.

[28] Valero-Romero MJ, Santaclara JG, Oar-Arteta L, van Koppen L, Osadchii DY, Gascon J, et al. Photocatalytic properties of TiO2 and Fe-doped TiO2 prepared by metal organic framework-mediated synthesis. Chem Eng J 2019;360:75–88. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.132.

[29] Daghrir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO2 for environmental photocatalytic applications: a review. Ind Eng Chem Res 2013;52:3581–99. https://doi.org/10.1021/IE303468T/SUPPL_FILE/IE303468T_SI_001.PDF.

[30] Surenjan A, Sambandam B, Pradeep T, Philip L. Synthesis, characterization and performance of visible light active C-TiO2 for pharmaceutical photodegradation. J Environ Chem Eng 2017;5:757–67. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.12.044.

[31] Zielińska A, Kowalska E, Sobczak JW, Łącka I, Gazda M, Ohtani B, et al. Silver-doped TiO2 prepared by microemulsion method: surface properties, bio- and photoactivity. Sep Purif Technol 2010;72:309–18. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2010.03.002.

[32] Ahmadpour N, Sayadi MH, Sobhani S, Hajiani M. Photocatalytic degradation of model pharmaceutical pollutant by novel magnetic TiO2@ZnFe2O4/Pd nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability under solar light irradiation. J Environ Manage 2020;271:110964. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110964.

[33] Porcar-Santos O, Cruz-Alcalde A, López-Vinent N, Zanganas D, Sans C. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using TiO2 in simulated seawater: evidence for direct formation of reactive halogen species and halogenated by-products. Sci Total Environ 2020;736:139605. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139605.

[34] Shaban YA, Fallata HM. Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO 2 (CTiO 2) nanoparticles. Res Chem Intermed 2019;45:2529–47. https://doi.org/10.1007/S11164-019-03750-2/FIGURES/14.

[35] Shaban YA, El Maradny AA, Al Farawati RK. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO2 nanoparticles. J Photochem Photobiol Chem 2016;328:114–21. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2016.05.018.

[36] Musa EN, Kaur S, Gallagher TC, Anthony TM, Stickle WF, Árnadóttir L, et al. Two birds, one stone: coupling hydrogen production with herbicide degradation over metal-organic framework-derived titanium dioxide. ACS Catal 2023;13:3710–22. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.3C00265/SUPPL_FILE/CS3C00265_SI_001.PDF.

[37] Bu D, Yang C, Bu D, Huang S. Co-catalyst free direct Z-scheme photocatalytic system with simultaneous hydrogen evolution and degradation of organic pollutants. Int J Hydrogen Energy 2023;48:576–85. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.09.196.

[38] Shang Q, Wang J, Yang J, Wang Z, Wang G, Wang K, et al. Photocatalytic hydrogen evolution coupled with tetracycline photodegradation over S-scheme BaTiO3/Ag2S dual-function nanofibers: performance and mechanism. Appl Surf Sci 2023;635:157760. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.157760.

[39] Dang VH, Nguyen TA, Le MV, Nguyen DQ, Wang YH, Wu JCS. Photocatalytic hydrogen production from seawater splitting: current status, challenges, strategies and prospective applications. Chem Eng J 2024;484:149213. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.149213.

[40] Nie YC, Yu F, Wang LC, Xing QJ, Liu X, Pei Y, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic H2 evolution over graphene quantum dots/Mn-N-TiO2/g-C3N4 composite catalysts: performance and mechanism. Appl Catal B Environ 2018;227:312–21. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.01.033.

[41] Cao S, Shen B, Huang Q, Chen Z. Effect of sacrificial agents on the dispersion of metal cocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution. Appl Surf Sci 2018;442:361–7. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.02.105.

[42] Gamer AO, Rossbacher R, Kaufmann W, van Ravenzwaay B. The inhalation toxicity of di- and triethanolamine upon repeated exposure. Food Chem Toxicol 2008;46:2173–83. https://doi.org/10.1016/J.FCT.2008.02.020.

[43] Libralato G, Volpi Ghirardini A, Avezzù F. Seawater ecotoxicity of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. J Hazard Mater 2010;176:535–9. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.11.062.

[44] Kostic MA, Dart RC. Rethinking the toxic methanol level. J Toxicol Clin Toxicol 2003;41:793–800. https://doi.org/10.1081/CLT-120025344.

[45] Church AS, Witting MD. Laboratory testing in ethanol, methanol, ethylene glycol, and isopropanol toxicities. J Emerg Med 1997;15:687–92. https://doi.org/10.1016/S0736-4679(97)00150-9.

[46] Haider Z, Kang YS. Facile preparation of hierarchical TiO2 nano structures: growth mechanism and enhanced photocatalytic H2 production from water splitting using methanol as a sacrificial reagent. ACS Appl Mater Interfaces 2014;6:10342–52. https://doi.org/10.1021/AM501796M/SUPPL_FILE/AM501796M_SI_001.PDF.

[47] Wang J, Yang P, Cao B, Zhao J, Zhu Z. Photocatalytic carbon–carbon bond formation with concurrent hydrogen evolution on the Pt/TiO2 nanotube. Appl Surf Sci 2015;325:86–90. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.10.143.

[48] Shiragami T, Tomo T, Matsumoto T, Yasuda M. Structural dependence of alcoholic sacrificial agents on TiO2-Photocatalytic hydrogen evolution. Bull Chem Soc Jpn 2013;86:382–9. https://doi.org/10.1246/BCSJ.20120274.

[49] Zhang X, Peng B, Zhang S, Peng T. Robust wide visible-light-responsive photoactivity for H2 production over a polymer/polymer heterojunction photocatalyst: the significance of sacrificial reagent. ACS Sustain Chem Eng 2015; 3:1501–9. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.5B00211/SUPPL_FILE/SC5B00211_SI_001.PDF.

[50] Yin X, Chen K, Cheng H, Chen X, Feng S, Song Y, et al. Chemical stability of ascorbic acid integrated into commercial products: a review on bioactivity and delivery technology. Antioxidants 2022;11:153. https://doi.org/10.3390/ANTIOX11010153.

[51] Chilakamarry CR, Sakinah AMM, Zularisam AW, Pandey A. Glycerol waste to value added products and its potential applications. Syst Microbiol Biomanufacturing 2021;14:378–96. https://doi.org/10.1007/S43393-021-00036-W. 2021;1.

[52] Li M, Li Y, Peng S, Lu G, Li S. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO2. Front Chem China 2009;4:32–8. https://doi.org/10.1007/S11458-009-0019-6/METRICS.

[53] Baluk MA, Pieczyńska A, Kroczewska M, Łuczak J, Matus K, Nikiforow K, et al. Efficient method for octahedral NH2-MIL-125 (Ti) synthesis: fast and mild conditions. Chem Eng J 2024:152313. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.152313.

[54] Baluk MA, Mazierski P, Pieczyńska A, Nikiforow K, Trykowski G, Klimczuk T, et al. MOF/TiO2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation. Catal Sci Technol 2023. https://doi.org/10.1039/D3CY00531C.

[55] Balasurya S, Okla MK, Alaraidh IA, Soufan W, AL-ghamdi AA, Ahamad SR, et al. Photodegradation of 5-flurouracil, carvedilol, para-chlorophenol and methimazole with 3D MnWO4 nanoflower modified Ag2WO4 nanorods: a non-genotoxic nanomaterial for water treatment. Chemosphere 2022;297:134130. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134130.

[56] Lutterbeck CA, Wilde ML, Baginska E, Leder C, Machado ÈL, Kümmerer K. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H2O2, UV/Fe2 +/H2O2 and UV/TiO2 — comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. Sci Total Environ 2015;527–528:232–45. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.04.111.

[57] Baluk MA, Pieczyńska A, Mazierski P, Kroczewska M, Nikiforow K, Mikolajczyk A, et al. Effect of copper and silver modification of NH2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation. Appl Catal B Environ Energy 2024;354:124107. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2024.124107.

[58] Miodyńska M, Mikolajczyk A, Bajorowicz B, Zwara J, Klimczuk T, Lisowski W, et al. Urchin-like TiO2 structures decorated with lanthanide-doped Bi2S3 quantum dots to boost hydrogen photogeneration performance. Appl Catal B Environ 2020;272:118962. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118962.

[59] Cavdar O, Baluk M, Malankowska A, Żak A, Lisowski W, Klimczuk T, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture under visible light over zinc indium sulfide (ZnIn2S4) nanosheets grown on bismuth oxychloride (BiOCl) microplates. J Colloid Interface Sci 2023;640:578–87. https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.02.129.

[60] Miodyńska M, Mikolajczyk A, Bajorowicz B, Zwara J, Klimczuk T, Lisowski W, et al. Urchin-like TiO2 structures decorated with lanthanide-doped Bi2S3 quantum dots to boost hydrogen photogeneration performance. Appl Catal B Environ 2020;272:118962. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.118962.

[61] Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys 1999;59:1758–75. https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.59.1758.

[62] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. Phys Rev B 1994;49: 14251. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251.

[63] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Comput Mater Sci 1996;6: 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.

[64] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys Rev B 1992;46:6671. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671.

[65] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. J Chem Phys 2003;118:8207–15. https://doi.org/10.1063/1.1564060.

[66] Moongraksathum B, Hsu PT, Chen YW. Photocatalytic activity of ascorbic acid-modified TiO2 sol prepared by the peroxo sol–gel method. J Sol Gel Sci Technol 2016;78:647–59. https://doi.org/10.1007/S10971-016-3993-4/METRICS.

[67] Shaikh SF, Mane RS, Min BK, Hwang YJ, Joo OS. D-sorbitol-induced phase control of TiO2 nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells. Sci Reports 2016;61(6):1–10. https://doi.org/10.1038/srep20103. 2016.

[68] Zhou Z, Yin H, Zhao Y, Zhang J, Li Y, Yuan J, et al. Synthesis of magnetic ?-Fe2O3/Rutile TiO2 hollow spheres for visible-light photocatalytic activity. Catal 2021;11:396. https://doi.org/10.3390/CATAL11030396. 2021;11:396.

[69] Tryba B, Orlikowski J, Wróbel RJ, Przepiórski J, Morawski AW. Preparation and characterization of rutile-type TiO2 doped with Cu. J Mater Eng Perform 2015; 24:1243–52. https://doi.org/10.1007/S11665-015-1405-5/FIGURES/6.

[70] Banerjee D, Gupta SK, Patra N, Raja SW, Pathak N, Bhattacharyya D, et al. Unraveling doping induced anatase–rutile phase transition in TiO2 using electron, X-ray and gamma-ray as spectroscopic probes. Phys Chem Chem Phys 2018;20:28699–711. https://doi.org/10.1039/C8CP04310H.

[71] Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal. volumetric and morphology data 2011;44:1272–6. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970. Urn:Issn.

[72] El-Deen SS, Hashem AM, Abdel Ghany AE, Indris S, Ehrenberg H, Mauger A, et al. Anatase TiO2 nanoparticles for lithium-ion batteries. Ionics 2018;24:2925–34. https://doi.org/10.1007/S11581-017-2425-Y/TABLES/1.

[73] Biesinger MC, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: sc, Ti, V, Cu and Zn. Appl Surf Sci 2010;257:887–98. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.07.086.

[74] Biesinger MC, Payne BP, Hart BR, Grosvenor AP, McIntryre NS, Lau LWM, et al. Quantitative chemical state XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides. J Phys Conf Ser 2008;100:012025. https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/1/012025.

[75] Terzyk AP. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp 2001;177:23–45. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00594-X.

[76] Biesinger MC. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. Surf Interface Anal 2017;49:1325–34. https://doi.org/10.1002/SIA.6239.

[77] Brauer G. Handbook of preparative inorganic chemistry, vol. 2. Academic Press Inc.; 1965.

[78] Biesinger MC, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides. Phys Chem Chem Phys 2012; 14:2434–42. https://doi.org/10.1039/C2CP22419D.

[79] Biesinger MC, Payne BP, Lau LWM, Gerson A, Smart RSC. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. Surf Interface Anal 2009;41:324–32. https://doi.org/10.1002/SIA.3026.

[80] Biesinger MC, Payne BP, Grosvenor AP, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: cr, Mn, Fe, Co and Ni. Appl Surf Sci 2011;257:2717–30. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.10.051.

[81] Ambroz F, Macdonald TJ, Martis V, Parkin IP, Ambroz F, Macdonald TJ, et al. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. Small Methods 2018;2:1800173. https://doi.org/10.1002/SMTD.201800173.

[82] Song S, Tu J, He Z, Hong F, Liu W, Chen J. Visible light-driven iodine-doped titanium dioxide nanotubes prepared by hydrothermal process and post-calcination. Appl Catal Gen 2010;378:169–74. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.014.

[83] Kozak M, Mazierski P, Baluk M, Żebrowska J, Lisowski W, Trykowski G, et al. Anodized multi – component titanium alloys carrying antibacterial features. Appl Surf Sci 2023;613:156009. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.156009.

[84] Zhang X, Zhou M, Zhong Y, Zhang L, Kang J, Wang L. Co(OH)2/TiO2 heterojunction for selective SERS detection of anionic dyes. Res Chem Intermed 2022;48:3347–57. https://doi.org/10.1007/S11164-022-04758-X/METRICS.

[85] Li H, Sun C, Zhao Y, Xu X, Yu H. Facile synthesis of recyclable Co3O4/Co(OH)2/RGO ternary heterostructures with synergistic effect for photocatalysis. J Nanoparticle Res 2018;20:1–13. https://doi.org/10.1007/S11051-018-4359-3/METRICS.

[86] Zhang LJ, Zheng R, Li S, Liu BK, Wang DJ, Wang LL, et al. Enhanced photocatalytic H2 generation on cadmium sulfide nanorods with cobalt hydroxide as cocatalyst and insights into their photogenerated charge transfer properties. ACS Appl Mater Interfaces 2014;6:13406–12. https://doi.org/10.1021/AM501216B/SUPPL_FILE/AM501216B_SI_001.PDF.

[87] Liu X, Cao L, Sun W, Zhou Z, Yang J. A P/N type compounded Cu2O/TiO2 photocatalytic membrane for organic pollutant degradation. Res Chem Intermed 2016; 42:6289–300. https://doi.org/10.1007/S11164-016-2461-7/METRICS.

[88] Cheng SP, Wei LW, Wang HP. Photocatalytic reduction of CO2 to methanol by Cu2O/TiO2 heterojunctions. Sustain Times 2022;14:374. https://doi.org/10.3390/SU14010374. 2021;14:374.

[89] Baluk MA, Mazierski P, Pieczyńska A, Nikiforow K, Trykowski G, Klimczuk T, et al. MOF/TiO2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation. Catal Sci Technol 2023;13:5033–47. https://doi.org/10.1039/D3CY00531C.

[90] Baluk MA, Kobylanski MP, Lisowski W, Trykowski G, Klimczuk T, Mazierski P, et al. Fabrication of durable ordered Ta2O5 Nanotube arrays decorated with Bi2S3 quantum dots. Nanomater 2019;9:1347. https://doi.org/10.3390/NANO9101347. 2019;9:1347.

[91] Natar NS, Ghani NIA, Hamzah SR, Rosli MA, Muhamad NA, Azami MS, et al. The role of nitrogen-doped TiO2 supported by platinum catalyst synthesized via various mode preparations for photocatalytic enhancement. Nanomater 2022;12: 3998. https://doi.org/10.3390/NANO12223998. 2022;12:3998.

[92] León A, Reuquen P, Garín C, Segura R, Vargas P, Zapata P, et al. FTIR and raman characterization of TiO2 nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-Methoxyestradiol. Appl Sci 2017;7(49 2017):49. https://doi.org/10.3390/APP7010049. 7.

[93] Healy C, Patil KM, Wilson BH, Hermanspahn L, Harvey-Reid NC, Howard BI, et al. The thermal stability of metal-organic frameworks. Coord Chem Rev 2020;419: 213388. https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213388.

[94] Kim M, Lee HS, Seo DH, Cho SJ, Jeon EC, Moon HR. Melt-quenched carboxylate metal–organic framework glasses. Nat Commun 2024;151(15):1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-024-45326-8. 2024.
[95] Patnaik P. Hand book inorganic chemical. Notes Queries 2002;s8-X:192.
[96] Koninckx EJ, Braswell PM, Ferreira J, Nutter B, Qi JJ, Schiller M. Thermal decomposition of dimethylacetamide (DMAc). Ind Eng Chem Res 2024;63:12452–8. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.4C01601/SUPPL_FILE/IE4C01601_SI_001.PDF.
[97] Muzart JN. N-Dimethylformamide: much more than a solvent. Tetrahedron 2009;65:8313–23. https://doi.org/10.1016/J.TET.2009.06.091.
[98] Crystallography open database n.d. https://www.crystallography.net/(accessed March 16, 2025).
[99] Nipane SV, Lee SW, Gokavi GS, Kadam AN. In situ one pot synthesis of nanoscale TiO2-anchored reduced graphene oxide (RGO) for improved photodegradation of 5-fluorouracil drug. J Mater Sci Mater Electron 2018;29:16553–64. https://doi.org/10.1007/S10854-018-9749-X/FIGURES/11.
[100] Fiszka Borzyszkowska A, Pieczyńska A, Ofiarska A, Lisowski W, Nikiforow K, Siedlecka EM. Photocatalytic degradation of 5-fluorouracil in an aqueous environment via Bi–B co-doped TiO2 under artificial sunlight. Int J Environ Sci Technol 2020;17:2163–76. https://doi.org/10.1007/S13762-019-02604-Z/FIGURES/8.
[101] Haselmann GM, Baumgartner B, Wang J, Wieland K, Gupta T, Herzig C, et al. In situ Pt photodeposition and methanol photooxidation on Pt/TiO2: Pt-loading-dependent photocatalytic reaction pathways studied by liquid-phase infrared spectroscopy. ACS Catal 2020;10:2964–77. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B05588.
[102] Wang H, Han Z, Zhou Y, Liu X, Zeng D, Wang W, et al. Efficient photocatalytic chlorine production on bismuth oxychloride in chloride solution. Appl Catal B Environ 2021;297:120436. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120436.
[103] Rath T, Uhrich A, Lüken A, Zhao G, Rittermeier A, Muhler M. Cl2 production by photocatalytic oxidation of HCl over TiO2. ChemSusChem 2019;12:2725–31. https://doi.org/10.1002/CSSC.201900642.
[104] Jaegers NR, Hu W, Weber TJ, Hu JZ. Low-temperature (< 200 °C) degradation of electronic nicotine delivery system liquids generates toxic aldehydes. Sci Reports 2021;111:1–12. https://doi.org/10.1038/s41598-021-87044-x. 2021;11.
[105] Mitrea L, Trif M, Cătoi AF, Vodnar DC. Utilization of biodiesel derived-glycerol for 1,3-PD and citric acid production. Microb Cell Fact 2017;16:1–17. https://doi.org/10.1186/S12934-017-0807-5/TABLES/2.
[106] Pathak SS, Dey S, Kumar A, Gamre S, Gadly T, Kedarnath G. Amplifying photoelectrocatalytic D2O splitting with Ag-TiO2 janus particles: interfacial effects unveiled. J Phys Chem C 2024;128:8058–67. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.4C00566/SUPPL_FILE/JP4C00566_SI_001.PDF.
[107] Marenkov ED, Tsvetkov IV, Pisarev AA, Gasparyan YM, Rusinov AA. Deuterium release from pores in tungsten created by 10 keV D3+ beam. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms 2011;269:876–80. https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2010.12.049.
[108] Mi Y, Wang E, Dube Z, Wang T, Naumov AY, Villeneuve DM, et al. D3+ formation through photoionization of the molecular D2-D2 dimer. Nat Chem 2023;15:1224–8. https://doi.org/10.1038/S41557-023-01231-Z.
[109] Jin Z, Zhang X, Li Y, Li S, Lu G. 5.1% apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO2 photocatalyst under visible light irradiation. Catal Commun 2007;8:1267–73. https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2006.11.019.
[110] Konta R, Ishii T, Kato H, Kudo A. Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO3 under visible light irradiation. J Phys Chem B 2004;108:8992–5. https://doi.org/10.1021/jp049556p.
[111] Abe R, Sayama K, Arakawa H. Significant influence of solvent on hydrogen production from aqueous I3−/I− redox solution using dye-sensitized Pt/TiO2 photocatalyst under visible light irradiation. Chem Phys Lett 2003;379:230–5. https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2003.07.026.
[112] Abe R, Sayama K, Arakawa H. Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of I− and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/TiO2 photocatalyst under visible light irradiation. Chem Phys Lett 2002;362:441–4. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01140-5.
[113] Astuti Y, Palomares E, Haque SA, Durrant JR. Triplet state photosensitization of nanocrystalline metal oxide electrodes by zinc-substituted cytochrome c: application to hydrogen evolution. J Am Chem Soc 2005;127:15120–6. https://doi.org/10.1021/JA0533444/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA0533444N00001.GIF.
[114] Nosaka Y, Nosaka AY. Reconsideration of intrinsic band alignments within anatase and rutile TiO2. J Phys Chem Lett 2016;7:431–4. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B02804/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2015-02804M_0005.JPEG.
[115] Di Paola A, Bellardita M, Ceccato R, Palmisano L, Parrino F. Highly active photocatalytic TiO2 powders obtained by thermohydrolysis of TiCl4 in water. J Phys Chem C 2009;113:15166–74. https://doi.org/10.1021/JP904673E. Requestedjournal:Journal:Jpccck;Website:Website:Acspubs;Pagegroup:String: Publication.
[116] Li J, Sun Z, He M, Gao D, Li Y, Ma J. Simple synthesis of Ag nanoparticles/Cu2O cube photocatalyst at room temperature: efficient electron transfer improves photocatalytic performance. Inorg Chem Commun 2022;138:109200. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109200.
[117] de Jongh PE, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ. Photoelectrochemistry of electrodeposited cu[sub 2]O. J Electrochem Soc 2000;147:486. https://doi.org/10.1149/1.1393221/XML.
[118] Koffyberg FP, Benko FA. A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO. J Appl Phys 1982;53:1173–7. https://doi.org/10.1063/1.330567.

Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Mateusz Adam Baluk[1]*, Damian Makowski[1], Aleksandra Pieczyńska[1], Kostiantyn Nikiforow[2], Justyna Łuczak[3], Alicja Mikolajczyk[4,5], Khang Hoang[6,7] Nicola Pinna[8], Adriana Zaleska-Medynska[1]*

*Mateusz Adam Baluk = mateusz.baluk@ug.edu.pl

*Adriana Zaleska-Medynska = adriana.zaleska-medynska@ug.edu.pl

[1] Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

[2] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

[3] Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Str. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

[4] Laboratory of Environmental Chemoinformatics, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Str. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland

[5] QSAR Lab Sp. Z o. o., Str. Trzy Lipy 3, 80-172 Gdansk, Poland

[6] Center for Computationally Assisted Science and Technology, North Dakota State University, Fargo, North Dakota 58108, USA

[7] Department of Physics, North Dakota State University, Fargo, North Dakota 58108, USA

[8] Department of Chemistry and The Center for the Science of Materials Berlin, Humboldt-Universität zu Berlin, Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin, Germany

Table of contents

Name	Page
Tab. S1. Examples of photocatalytic processes used for pollutant degradation and hydrogen evolution.	4
Tab. S2. Parameters of water samples taken for photocatalytic testing.	5
Tab. S3. Amount of TPOT and Cu, Co, or Ni salts used to obtain c-MOF (Ti) or c-MOF (Ti_{1-x}/M_x), where M = Cu, Co, Ni, x = 0.005-0.03.	5
Tab. S4. Particles size of MOF(Ti), MOF ($Ti_{0.99}/M_{0.01}$) and c-MOF (Ti) or c-MOF ($Ti_{0.99}/M_{0.01}$) - average of 50 random measurements.	6
Tab. S5. Analysis of TEM-EDS amount of C, O, Ti, and M = Cu, Co or Ni in samples (% at.)	6
Tab. S6. Lattice parameters and average crystallite size of the c-MOFs photocatalysts.	6
Tab. S7. Peak positions in O, Ti, C, and M = Cu, Ni or Co region of spectra and atomic concentration for this elements in studied samples	7
Tab. S8. BET-specific surface area, pore volume and size of synthesized particles.	8
Table S9. TOC concentration in 5-FU solution samples during photocatalytic reactions (1 h) and in the dark process (1 h).	8
Table S10. Values of specific mass absorption coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation (κ*), specific mass scattering coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation - extinction coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation (ϐ*) and optical thickness (τ) for suspensions of c- MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) with different concentrations in artificial seawater solution with the addition of 20 mgL-1 of 5-FU.	8
Fig. S1. Map of the Atlantic Ocean seawater intake regions (Meloneras, Gran Canaria, Spain, GPS: 27.73619, -15.59243) - generated by © OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/)	9
Fig. S2. Map of the Mediterranean Sea seawater intake regions (Valencia, Spain, GPS: 39.47488, -0.32268) - generated by © OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/)	10
Fig. S3. Map of the Baltic Sea seawater intake regions (Gdansk, Poland, GPS: 54.42203, 18.60723) - generated by © OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/)	11
Fig. S4. Real photo of MOF (Ti), MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Co, or Ni).	12
Fig. S5. (a-b) TEM images, (c) SAED study, (d) STEM image with EDS mapping (Ti and O atoms) of c-MOF (Ti).	13
Fig. S6. (a-b) TEM images, (c) SAED study, (d) STEM image with EDS mapping (Ti and Co atoms) of c-MOF ($Ti_{0.99}Co_{0.01}$).	14
Fig. S7. (a-b) TEM images, (c) SAED study, (d) STEM image with EDS mapping (Ti and Ni atoms) of c-MOF ($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$).	15
Fig. S8. XRD analysis of MOF (Ti) and MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in range 2-60° with simulated signals of NH_2-MIL-125 (Ti) (generated with Vesta software, CIF No. card 7211159 - from Crystallography Open Database).	16
Fig. S9. Raman spectra for (a) c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, Co; and (b) c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03.	17
Fig. S10. Atomic concentration for O, Ti, C and Cu, Ni or Co in studied samples.	18
Fig. S11. Isotherm of adsorption-desorption of nitrogen in 77 K with distribution diameter of pores as insert for MOF (Ti) and MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$).	19
Fig. S12. Isotherm of adsorption-desorption of nitrogen in 77 K with distribution diameter of pores as insert for c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03.	20
Fig. S13. Distribution diameter of pores for MOF (Ti), MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and c-MOF (Ti), c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) using MDFT.	21
Fig. S14. DRS spectra for MOF (Ti) and MOF ($Ti_{0,99}Cu_{0.01}$).	22
Fig. S15. PL spectra for (a) c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, Co; and (b) c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03.	23
Fig. S16. FTIR spectra for c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, Co.	24
Fig. S17. TG analysis of MOF(Ti) and MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$).	25

Fig. S18. Mass spectra of (a) N_2, O_2 as peak 1 in GC-MS analysis of samples of air from laboratory; (b) N_2, O_2 as peak 1, (c) benzene as peak 2, (d) acetonitrile as peak 3, (e) hydrogen cyanide as peak 4 and (f) water in GC-MS analysis of samples of air from tube after heating of MOF-($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in 500˚C.	**26**
Fig. S19. Efficiency of photodegradation of 5-FU using 30 mg of c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}/M_{0.01}$), where M = Cu, Co or Ni in artificial seawater (as an insert, a graph showing the change in concentration as a function of the natural logarithm for a first-order reaction).	**27**
Fig. S20. Efficiency of photodegradation of 5-FU using 30 mg of c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03 in artificial seawater (as an insert, a graph showing the change in concentration as a function of the natural logarithm for a first-order reaction).	**28**
Fig. S21. Efficiency of photodegradation of 5-FU using c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in different mass.	**29**
Figure S22. (a) Transmittance and (b) reflectance spectra in range 250-750 nm, (c) the specific mass absorption coefficient and the specific mass scattering coefficient over wavelength, (d) photo of photoreactor with marked dimensions.	**30**
Fig. S23. Efficiency of photodegradation of 5-FU using 5 mg of c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in artificial seawater, DI water, water with NaCl, $MgCl_2$ or Na_2SO_4.	**31**
Fig. S24. Efficiency of photolysis of 5-FU without photocatalyst in DI water and in sea water.	**32**
Fig. S25. (a) Stability test of removal efficiency of 5-FU with simultaneous photoproduction of hydrogen with VG (0.456 M) in artificial sea water using 5 mg of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) with 1 % wt. Pt in situ in 6 cycles and (b) pXRD analysis before and after 6th cycle photocatalytic process (c) XPS analysis after stability test (d) TEM and STEM with EDS images with Pt mapping of samples after photoprocess with 2 % wt. Pt in situ, and (e) SEM images of samples after 6th cycles photocatalytic process.	**33**
Fig. S26. Removal efficiency of 5-FU in artificial seawater (a) or DI water (b) with and without scavengers	**34**
Fig. S27. GC-MS analysis of gaseous products of photocatalytic process.	**35**
Fig. S28. Headspace GC-MS analysis of (a) liquid product after photocatalytic process, and (b) liquid product after photocatalytic process after derivatization with ethanol.	**36**
Fig. S29. Mass spectra of (a) acetaldehyde as peak 1, propanal as peak 2, acrolein as peak 3 – product after photocatalytic process; (b) acetaldehyde as peak 1, ethyl formate as peak 4 and ethylal as peak 5 – product after photocatalytic process after derivatization with ethanol.	**37**
Fig. S30. MS spectra of signal at 1.42 min of retention time of gaseous products of photogeneration hydrogen use (a) seawater with 5-FU and VG, or (b) D_2O with 5-FU and VG.	**38**
Fig. S31. Apparent quantum efficiency and effectiveness of (a) hydrogen evolution and (b) photodegradation of 5-FU using c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) without and with Pt in situ.	**39**
Fig. S32. Total and projected densities of states of anatase-TiO_2, rutile-TiO_2, Cu_2O, and CuO. The zero of energy is set at the highest occupied state.	**40**
Fig. S33. Alignment of band-edge positions of anatase-TiO_2, rutile-TiO_2, Cu_2O, and CuO determined experimentally and computationally and reported previously in the literature. Note that Nosaka and Nosaka reported the band edges at pH=0. Using the Nerst equation, we converted them into the values at pH=7.	**41**
Literature	**42**

Table S1. Examples of photocatalytic processes used for pollutant degradation and hydrogen evolution.

Photocatalyst	Photoreaction conditions	Photo-catalyst mass	Reaction medium volume and composition	Pollutant (concentration)	Efficiency of photodegradation (% of removal) and/or photoproduction of hydrogen	Ref.
TiO_2	1.5-kW Xe lamp (λ>290 nm)	100 mg	1000 mL solution (ASTM D1141-98 standard)	Sulfamethoxazole (1 mgL^{-1})	180 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of sulfamethoxazole (91%)	[1]
Carbon-TiO_2	15-W UV lamp (λ=365 nm)	1000 mg	500 mL solution (natural seawater)	Acetaminophen (3 mgL^{-1})	8 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of acetaminophen (100%)	[2]
C/TiO_2	15-W UV lamp (λ=365 nm)	250 mg	500 mL solution (natural seawater)	Nitrate (100 mgL^{-1})	4860 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of nitrate (100%)	[3]
N,S-doped TiO_2	300-W Xe lamp (λ≥200 nm)	10 mg	3 mL solution (water)	Glyphosate (845 mgL^{-1})	170 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of glyphosate (90%) and 660 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	[4]
CeO_2/Cu–I-bpy	500-W Hg lamp (λ>200 nm)	10 mg	60 mL solution (water)	Rhodamine B (30 mgL^{-1})	19 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of rhodamine B(~80%) and 145 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	[5]
Graphene QDs/Mn-Ni-TiO_2/g-C_3N_4	300-W Xe lamp (λ>320 nm) with 3 wt.% Pt	45 mg	80 mL solution (water)	4-Nitrophenol (10 mgL^{-1})	59.3 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 4-nitrophenol (89%) and 0.87 $mmolg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	[6]
$BaTiO_3$/Ag_2S	350-W Xe lamp	10 mg	100 mL solution (water)	Tetracycline (40 mgL^{-1})	600 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of tetracycline (84.48%) and 0.87 $mmolg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	[7]
Au@NH_2-MIL-125(Ti)/CdS	300 W Xe lamp (λ>420 nm)	10 mg	40 mL solution (water)	Methylene blue (15 mgL^{-1})	358 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of methylene blue (93.3%)	[8]
NH_2-MIL-125 (Ti)	1000 W Xe lamp (λ>200 nm)	20 mg	20 mL solution (water)	Phenol (20 mgL^{-1})	127.3 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of phenol (59.2%)	[9]
	1000 W Xe lamp (λ>300 nm)				63 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of phenol (29.3%)	
Ni_2P/MIL-125-NH_2	300 W Xe lamp (λ>420 nm)	17 mg	17 mL solution (water)	Rhodamine B (1.2 ppm)	335 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production with present of rhodamine B	[10]
NH_2-MIL-125(Ti)/Ti_3C_2 QDs/$ZnIn_2S_4$	300 W Xe lamp (λ>420 nm)	15 mg	50 mL solution (water)	Sulfamethazine (30 mgL^{-1}) or tetracycline (20 mgL^{-1})	550 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of sulfamethazine (98%) or 172.8 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of tetracycline (96%)	[11]
		25 mg	100 mL solution (water)	-	2931.9 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$	
c-MOF ($Ti_{0.8}Cu_{0.2}$)	150-W Xe lamp (λ>200 nm)	5 mg	30 mL artificial seawater	5-Fluorouracil (20 mgL^{-1})	517 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 5-FU (56.1%)	This study
			30 mL DI water		839 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 5-FU (90.9%)	
	150-W Xe lamp (λ>200 nm) with 1 wt.% Pt in situ		30 mL artificial seawater with 0.456 M of vegetable glycerin (VG)		264 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 5-FU (28.6%) and 1079 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	
			30 mL seawater from Atlantic Ocean with 0.456 M of VG		185 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 5-FU (20.0%) and 488 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	
			30 mL seawater from Mediterranean with 0.456 M VG		121 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 5-FU (13.1%) and 115 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	
			30 mL seawater from Baltic Sea with 0.456 M of VG		124 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ removal of 5-FU (13.4%) and 163 $\mu molg_{cat}^{-1}h^{-1}$ hydrogen production	

Table S2. Parameters of water samples taken for photocatalytic testing.

Parameters	Sample of water			
	from Baltic Sea	from Mediterranean	from Atlantic Ocean	artificial seawater
Total Organic Carbon (mg_C /L)	6.57	2.35	1.87	-
SO_4^{2-} (mg/kg)	431	2 729	2 568	~2 782
Cl^- (mg/kg)	2 478	20 400	19 400	~23 078
NO_3^- (mg/kg)	<10	<10	12	-
K^+ (mg/kg)	54	529	484	-
Na^+ (mg/kg)	1 560	12 700	10 600	~10 916
Mg^{2+} (mg/kg)	186	1 130	1 219	~2 853
Ca^{2+} (mg/kg)	89	547	458	-
Total anions (mg/kg)	~ 2 909	~23 129	~ 21 980	~25 860
Total cations (mg/kg)	~1 889	~14 906	~12 761	~13 769

Analysis of natural seawater samples included analysis of total organic carbon by was analyzed by Total Organic Carbon Analyzer TOC-L (Shimadzu) and analysis of anions (SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-) and cations (K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) was analyzed by ionic chromatography (IC) by the company - Ekotech Lab (Poland).

Table S3. Amount of TPOT and Cu, Co, or Ni salts used to obtain c-MOF (Ti) or c-MOF (Ti_{1-x}/M_x), where M = Cu, Co, Ni, x = 0.005-0.03.

Samples	Amount of TPOT (mL)	Amount of $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ or $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$
c-MOF(Ti)	1.200 (4 mmol)	-
c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	1.188 (3.96 mmol)	9.96 mg (0.04 mmol)
c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)	1.188 (3.96 mmol)	9.95 mg(0.04 mmol)
c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.005}$)	1.194 (3.98 mmol)	3.99 mg (0.02 mmol)
c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	1.188 (3.96 mmol)	7.99 mg (0.04 mmol)
c-MOF($Ti_{0.98}Cu_{0.02}$)	1.176 (3.92 mmol)	15.97 mg (0.08 mmol)
c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)	1.164 (3.88 mmol)	23.96 mg (0.12 mmol)

Table S4.. Particles size of MOF(Ti), MOF ($Ti_{0.99}/M_{0.01}$) and c-MOF (Ti) or c-MOF ($Ti_{0.99}/M_{0.01}$) - average of 50 random measurements.

Samples	Size (nm)
MOF (Ti)	494.1 ± 114.0
MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	496.5 ± 106.4
c-MOF(Ti)	274.8 ± 60.4
c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	271.6 ± 74.4
c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	284.9 ± 52.6
c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)	309.2 ± 71.2

Table S5.. Analysis of TEM-EDS amount of C, O, Ti, and M = Cu, Co or Ni in samples (% at.)

Atoms	Samples			
	c-MOF (Ti)	c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	c-MOF ($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	c-MOF ($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)
C	10.40	21.09	-	-
O	53.93	38.58	65.53	62.62
Ti	35.67	31.46	34.13	37.06
M	-	0.21	0.34	0.31
M/(Ti+M)	-	**0.007**	**0.010**	**0.008**

Table S6. Lattice parameters and average crystallite size of the c-MOFs photocatalysts.

Sample	**a (Å)**	**c (Å)**	**d (Å)**
c-MOF(Ti)	3.7958	9.5488	131.67
c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	3.7906	9.4532	128.11
c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)	3.8134	9.5582	113.68
c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	3.7892	9.4939	149.06
c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.05}$)	3.7931	9.5221	127.19
c-MOF($Ti_{0.98}Cu_{0.02}$)	3.8114	9.5508	140.82
c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)	3.7934	9.5042	142.80

Table S7. Peak positions in O, Ti, C, and M = Cu, Ni or Co region of spectra and atomic concentration for this elements in studied samples.

Elements	Nature	c-MOF (Ti)		c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)		c-MOF ($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)		c-MOF ($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)		c-MOF ($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	
		Position (eV)	% at.	Position (eV)	% at.	Position (eV)	% at.	Position (eV)	% at.	Position (eV)	% at.
O	Me-O	530.01	50.13	529.9	55.43	530.03	51.44	529.95	53.19	529.97	52.75
O	ads O/OH	530.77	7.99	530.98	0.98	530.93	11.86	531.00	4.82	530.64	10.13
O	C-O	532.04	2.93	531.84	3.15	532.17	3.13	532.03	2.7	531.81	2.62
O-total			**61.05**		**59.56**		**66.43**		**60.71**		**65.50**
Ti	Ti-O	458.79	16.71	458.68	16.55	458.87	18.52	458.7	16.38	458.77	18.15
Ti		464.49	8.35	464.36	8.26	464.58	9.25	464.39	8.18	464.47	9.07
Ti-total			**25.06**		**24.81**		**27.77**		**24.56**		**27.22**
C	C-C	284.83	10.47	284.77	12.12	284.77	2.59	284.81	11.17	284.78	4.35
C	C-O	286.18	1.88	286.11	1.63	286.37	1.57	286.30	1.72	286.34	1.63
C	COOH	288.81	1.54	288.71	1.66	288.60	0.79	288.84	1.64	288.79	0.98
C-total			**13.89**		**15.41**		**4.95**		**14.53**		**6.96**
M		-	-	932.19	0.18	932.77	0.69	855.63	0.15	781.51	0.31
		-	-	934.68	0.04	934.99	0.16	857.60	0.05		
M-total		-	-		**0.22**		**0.85**		**0.20**		**0.31**
M/(Ti+M)					**0.009**		**0.030**		**0.008**		**0.011**

Table S8. BET-specific surface area, pore volume and size of synthesized particles.

Samples	BET Surface Area (m^2g^{-1})	Pore volume (cm^3g^{-1})[a]	Pore Size by BJH (nm)[b]	Pore volume by MDFT ($cm^3g^{-1}\cdot10^{-3}$)[c]	Pore Size by MDFT (nm)[d]
MOF(Ti)	1320	0.24	2.0	23.27	1.2
MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	878	0.19	2.2	16.42	1.3
c-MOF(Ti)	46	0.15	3.5	1.10	2.9
c-MOF($Ti_{0.99}Co_{0.01}$)	56	0.22	3.2	1.37	2.9
c-MOF($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$)	47	0.16	3.2	1.06	2.9
c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.005}$)	46	0.13	2.9	1.13	2.9
c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	40	0.20	3.0	0.98	2.9
c-MOF($Ti_{0.98}Cu_{0.02}$)	40	0.13	3.5	0.99	2.9
c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)	45	0.17	3.5	1.09	2.9

[a]Pore volume by BJH method: BJH Adsorption Cumulative Volume

[b]Pore size by BJH method: BJH Adsorption Most Frequent Pore Diameter (dV/dD)

[c] Pore volume by MDFT method: DFT – Cumulative Pore Volume (<10 nm)

[d]Pore size by MDFT method: DFT Most Frequent Pore Diameter

Table S9. TOC concentration in 5-FU solution samples during photocatalytic reactions (1 h) and in the dark process (1 h).

Sample (solution without photocatalyst)	Comments	TOC (mg_CL^{-1})
5-FU solution (20 mgL^{-1})		8.797
c-MOF($Ti_{0.995}Cu_{0.005}$)	after 1 hour of dark process	11.500
	after 1 hour of photodegradation of 5-FU use sample	9.380
	after 1 hour of photoprocess without 5-FU	4.444
c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	after 1 hour of dark process	11.580
	after 1 hour of photodegradation of 5-FU use sample	9.408
	after 1 hour of photoprocess without 5-FU	4.608
c-MOF($Ti_{0.98}Cu_{0.02}$)	after 1 hour of dark process	11.900
	after 1 hour of photodegradation of 5-FU use sample	10.390
	after 1 hour of photoprocess without 5-FU	3.658
c-MOF($Ti_{0.97}Cu_{0.03}$)	after 1 hour of dark process	10.230
	after 1 hour of photodegradation of 5-FU use sample	8.537
	after 1 hour of photoprocess without 5-FU	3.209

Table S10. Values of specific mass absorption coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation (κ*), specific mass scattering coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation - extinction coefficient averaged over the spectrum of the incident radiation (б*) and optical thickness (τ) for suspensions of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) with different concentrations in artificial seawater solution with the addition of 20 mgL^{-1} of 5-FU.

Amount of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$)	κ*(m^2kg^{-1})	σ*(m^2kg^{-1})	β* (m^2kg^{-1})	τ
5 mg (0.17 kgm^{-3})	1714.0	1512.9	3226.9	13.4
10 mg (0.33 kgm^{-3})	1175.3	673.4	1848.6	15.4
20 mg (0.67 kgm^{-3})	968.0	293.0	1261.0	21.0
30 mg (1 kgm^{-3})	767.9	182.8	950.6	23.8

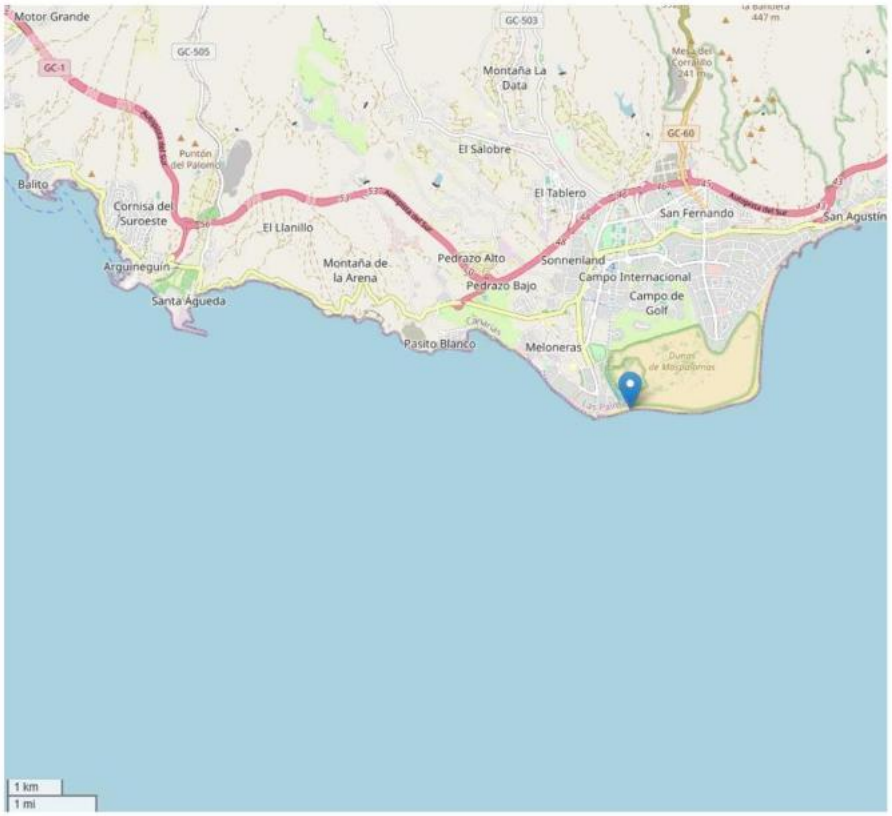


Figure S1. Map of the Atlantic Ocean seawater intake regions (Meloneras, Gran Canaria, Spain, GPS: 27.73619, -15.59243) - generated by © OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/)

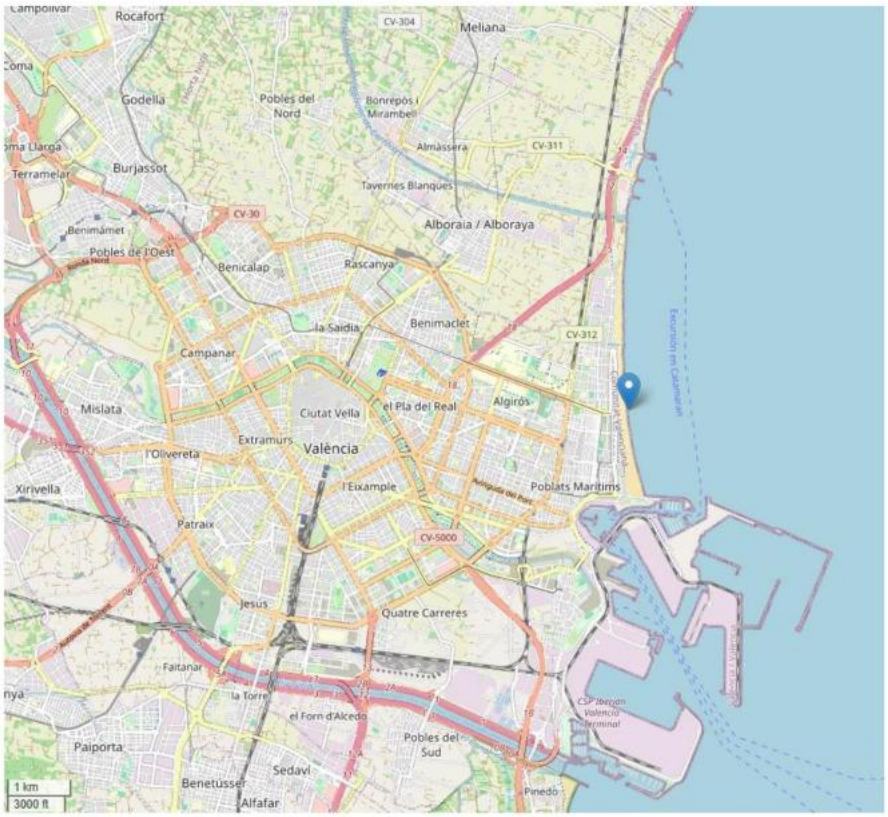


Figure S2. Map of the Mediterranean Sea seawater intake regions (Valencia, Spain, GPS: 39.47488, -0.32268) - generated by © OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/)

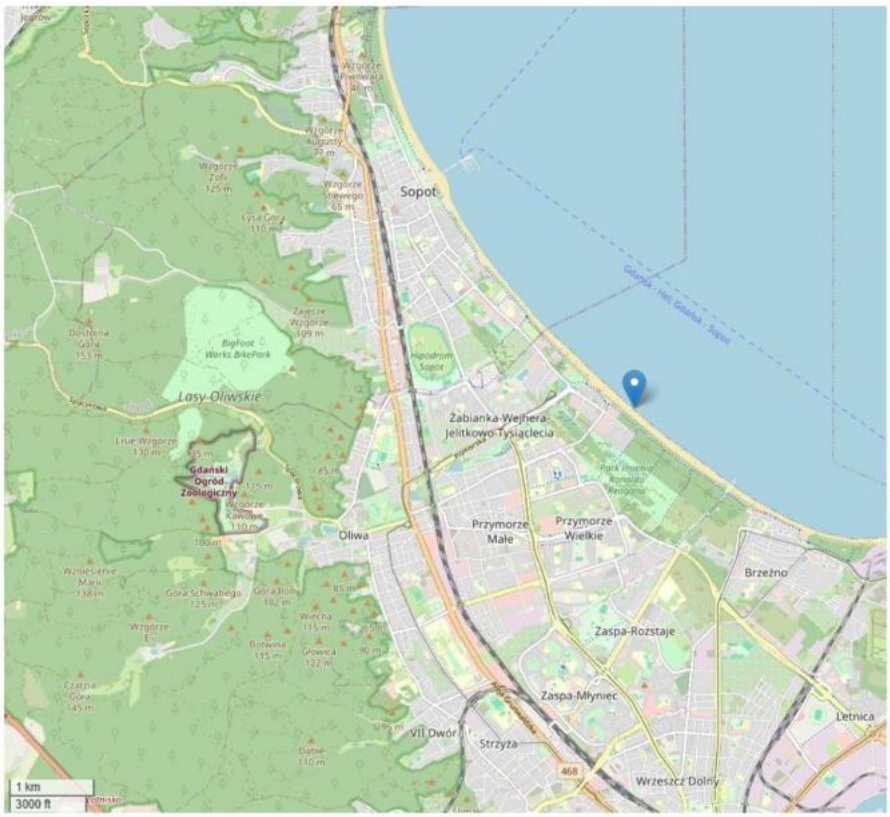


Figure S3. Map of the Baltic Sea seawater intake regions (Gdansk, Poland, GPS: 54.42203, 18.60723) - generated by © OpenStreetMap (https://www.openstreetmap.org/)

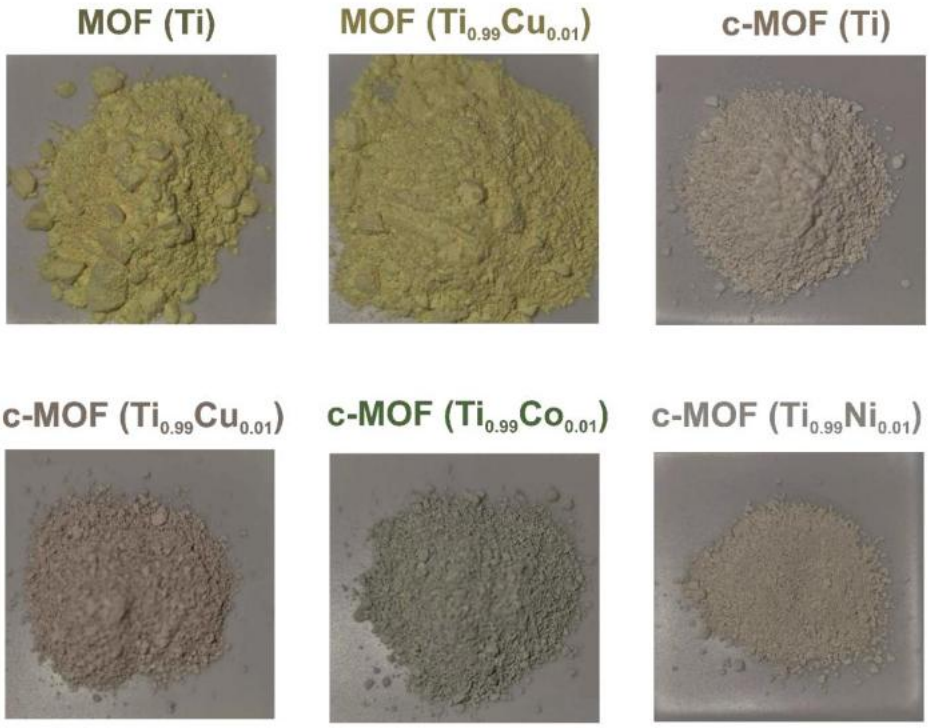


Figure S4. Real photo of MOF (Ti), MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Co, or Ni).

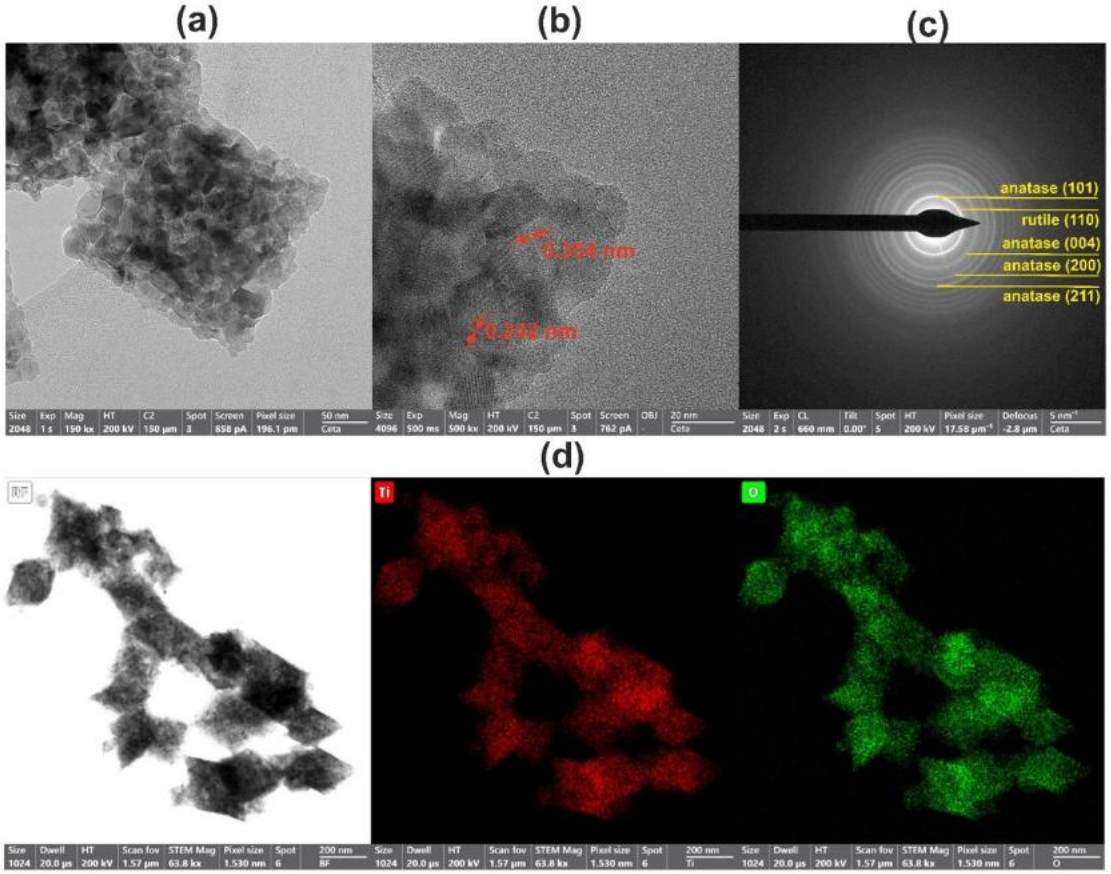


Figure S5. (a-b) TEM images, (c) SAED study, (d) STEM image with EDS mapping (Ti and O atoms) of c-MOF (Ti).

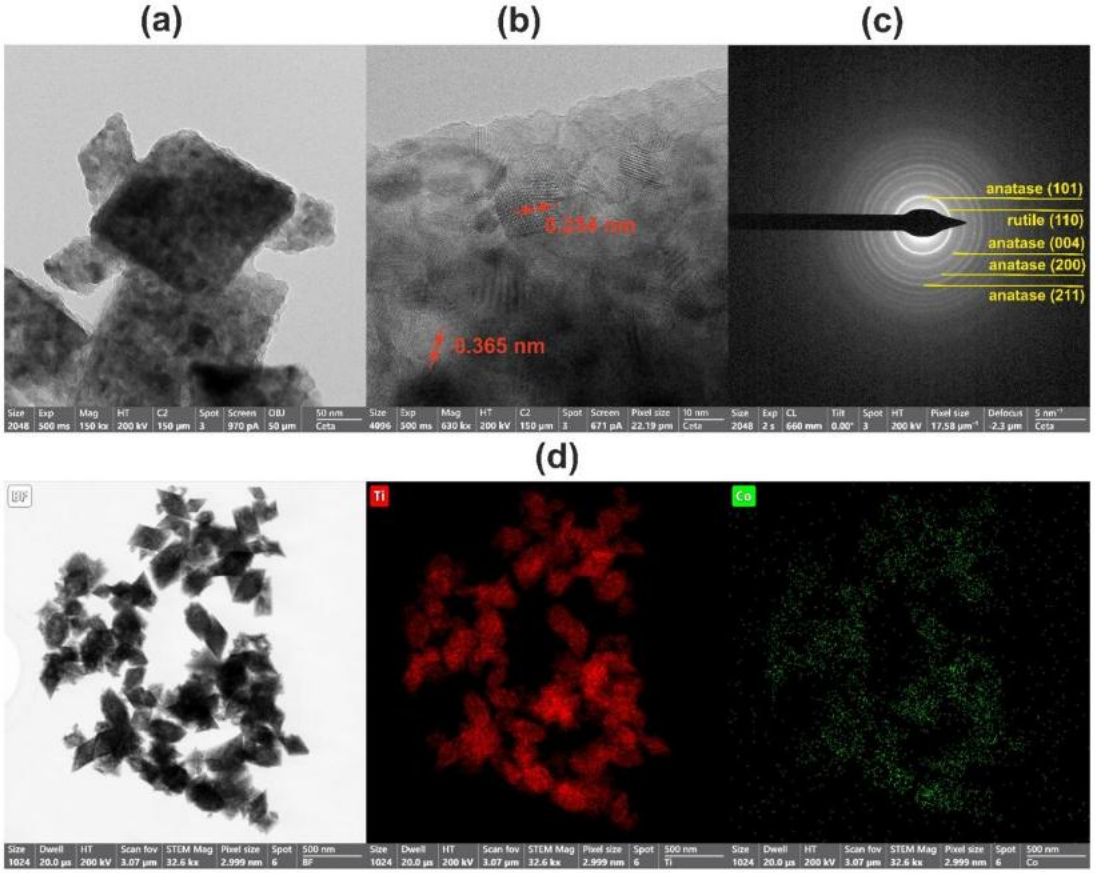


Figure S6. (a-b) TEM images, (c) SAED study, (d) STEM image with EDS mapping (Ti and Co atoms) of c-MOF ($Ti_{0.99}Co_{0.01}$).

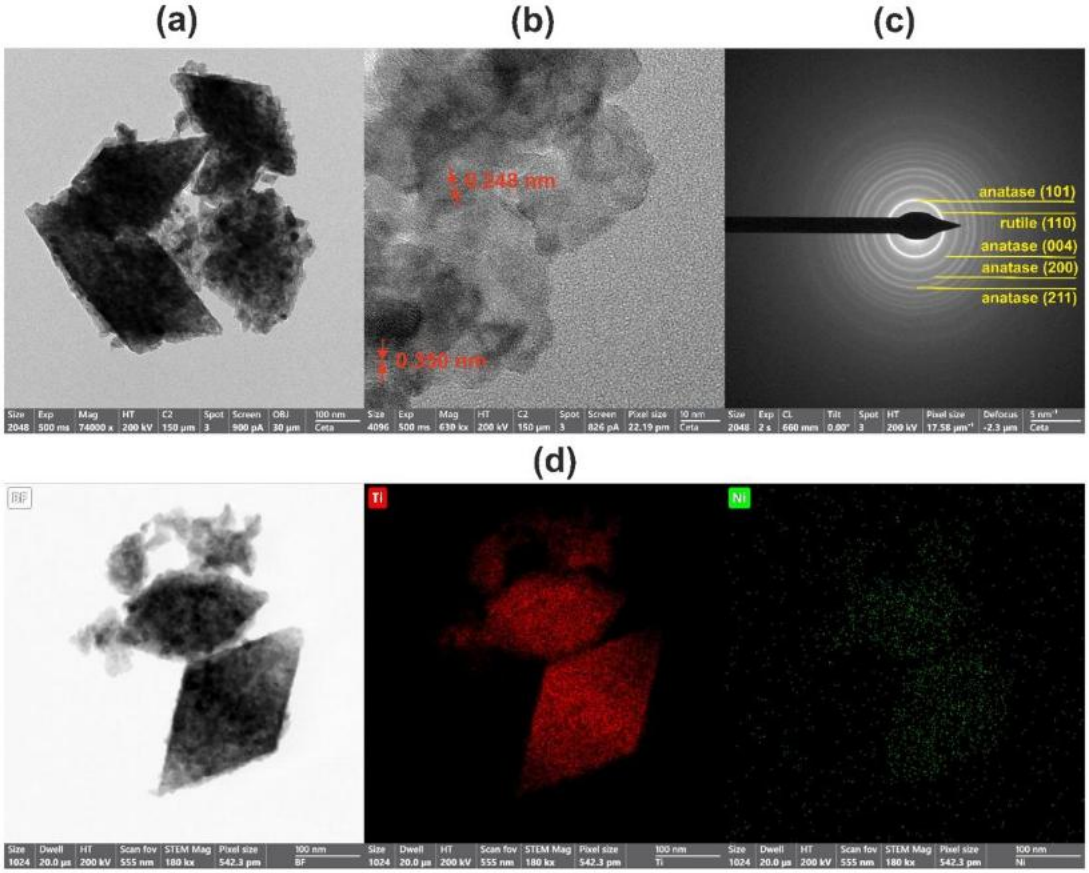


Figure S7. (a-b) TEM images, (c) SAED study, (d) STEM image with EDS mapping (Ti and Ni atoms) of c-MOF ($Ti_{0.99}Ni_{0.01}$).

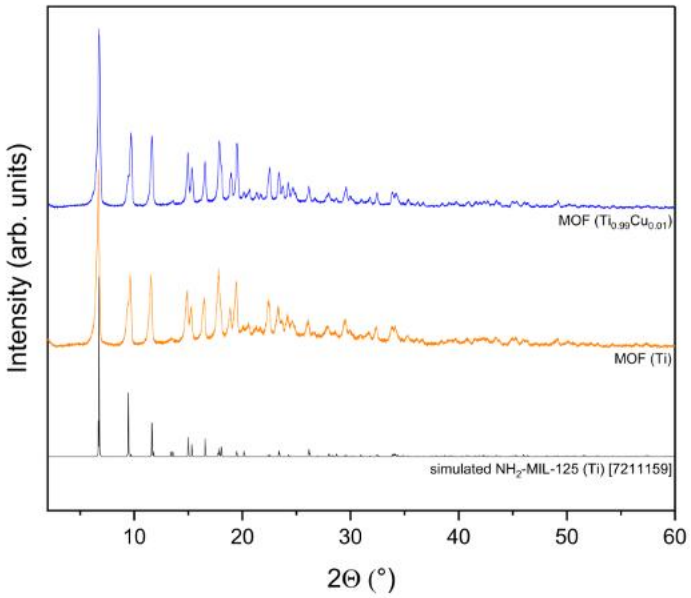


Figure S8. XRD analysis of MOF(Ti) and MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in range 2-60° with simulated signals of NH_2-MIL-125 (Ti) (generated with Vesta software, CIF No. card 7211159 - from Crystallography Open Database).

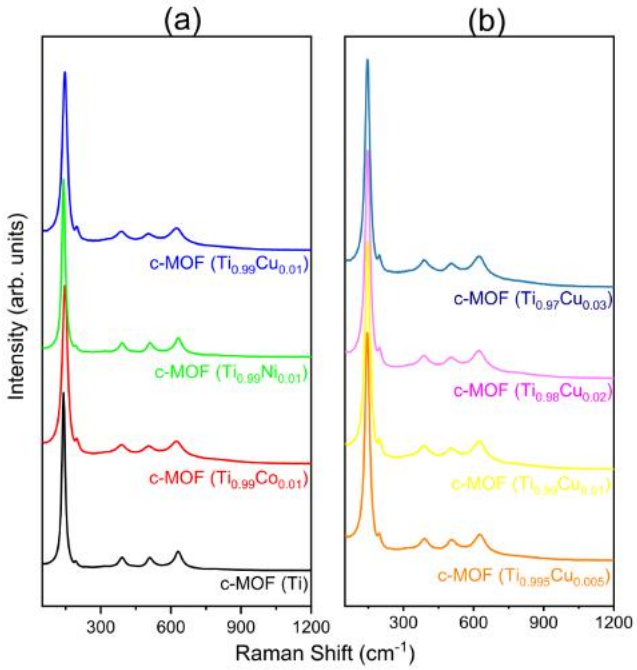


Figure S9. Raman spectra for (a) c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, Co; and (b) c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03.

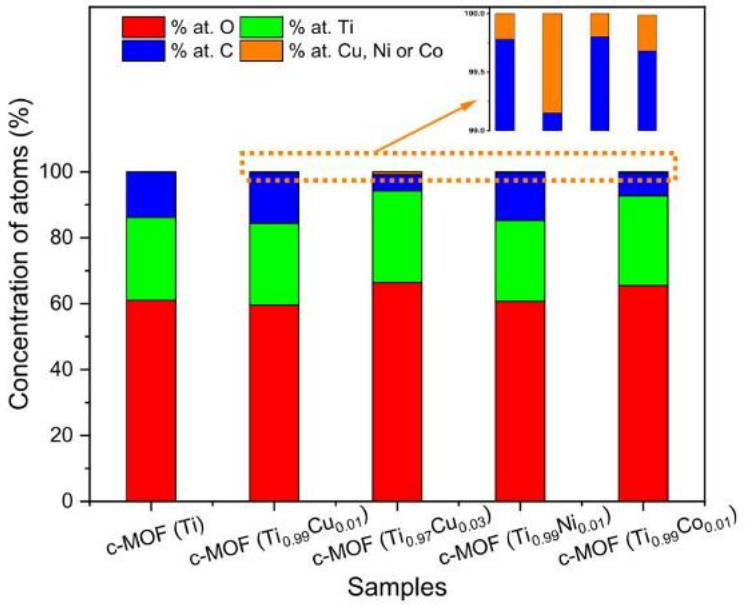


Figure S10. Atomic concentration for O, Ti, C and Cu, Ni or Co in studied samples.

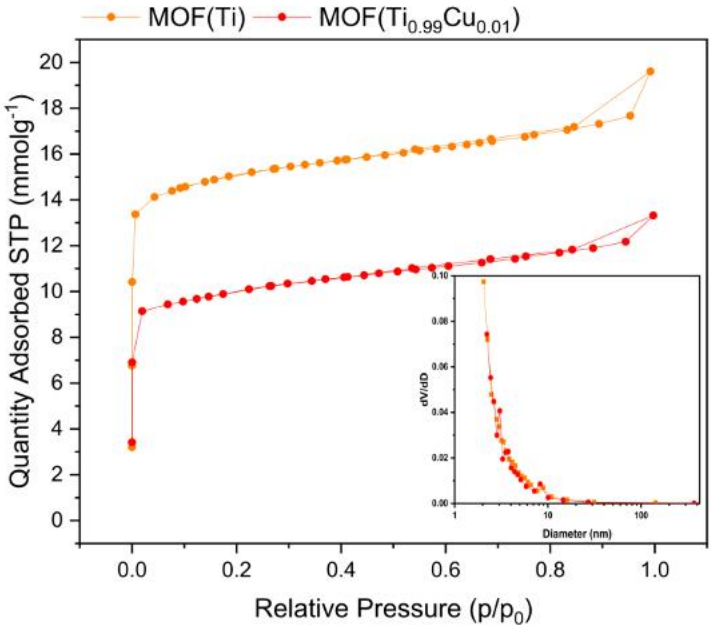


Figure S11. Isotherm of adsorption-desorption of nitrogen in 77 K with distribution diameter of pores as insert for MOF (Ti) and MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$).

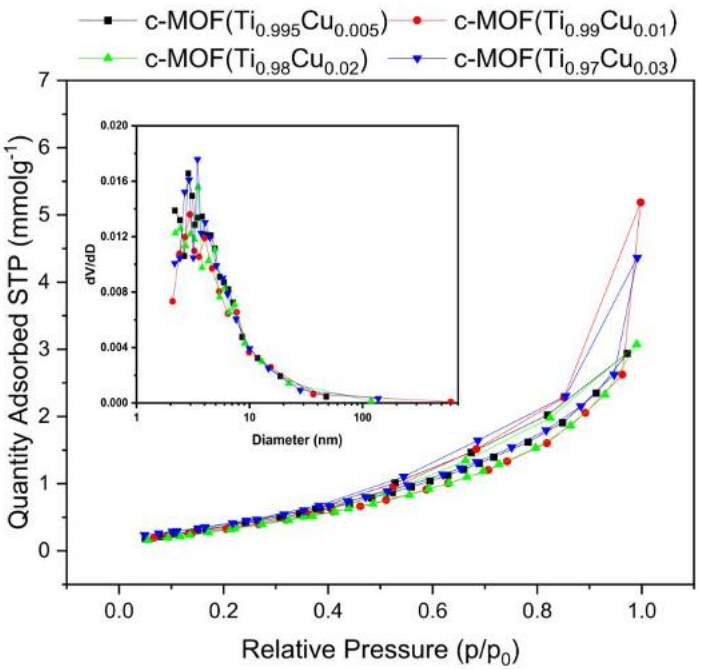


Figure S12. Isotherm of adsorption-desorption of nitrogen in 77 K with distribution diameter of pores as insert for c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03.

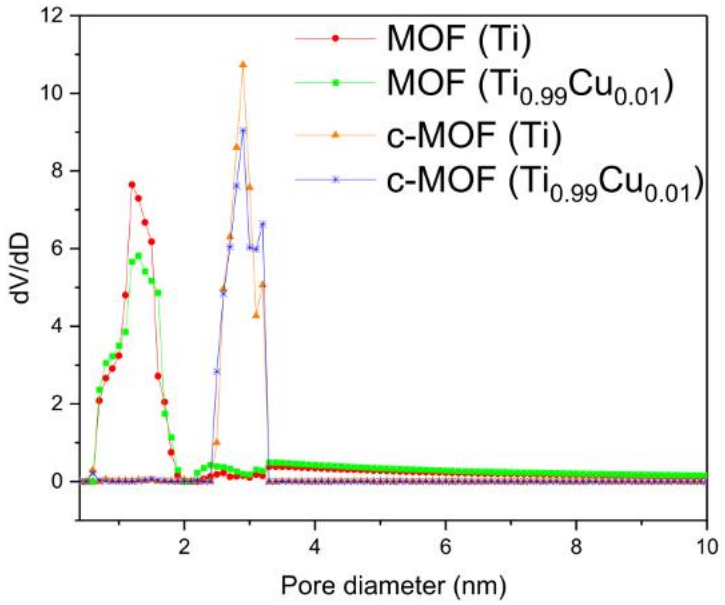


Figure S13. Distribution diameter of pores for MOF (Ti), MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) and c-MOF (Ti), c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) using MDFT.

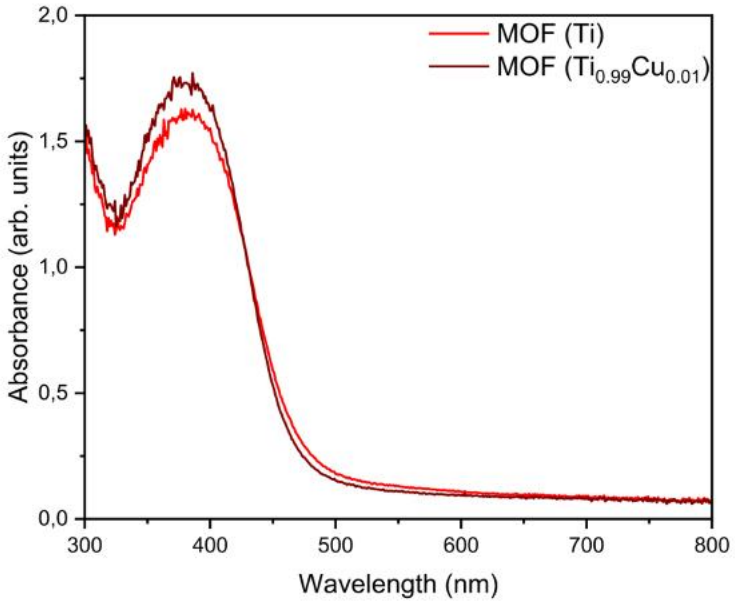


Figure S14. DRS spectra for MOF (Ti) and MOF ($Ti_{0,99}Cu_{0.01}$).

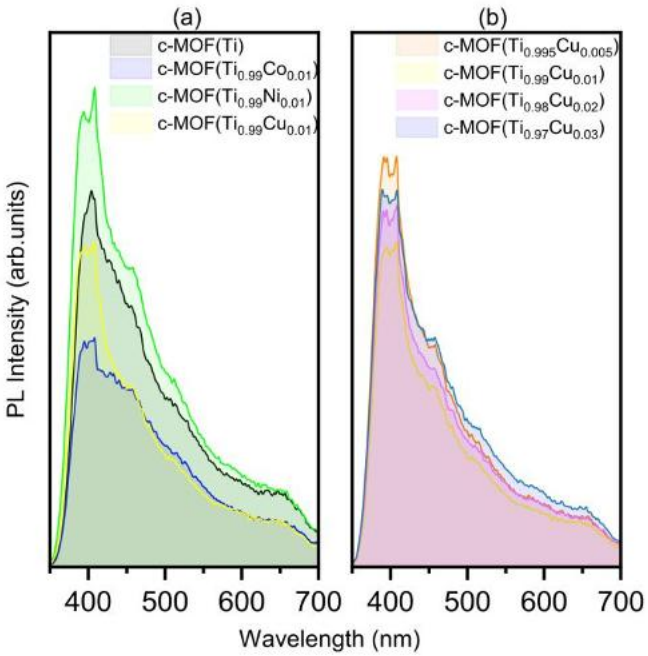


Figure S15. PL spectra for (a) c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, Co; and (b) c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03.

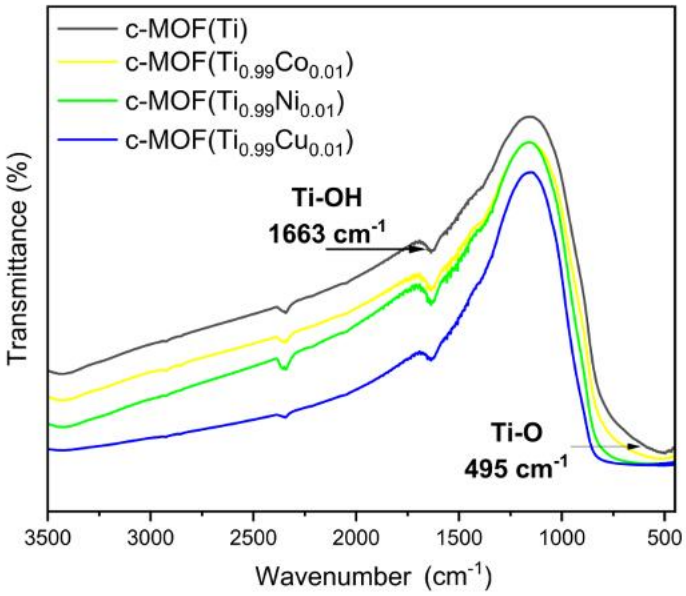


Figure S16. FTIR spectra for c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}M_{0.01}$), where M = Cu, Ni, Co.

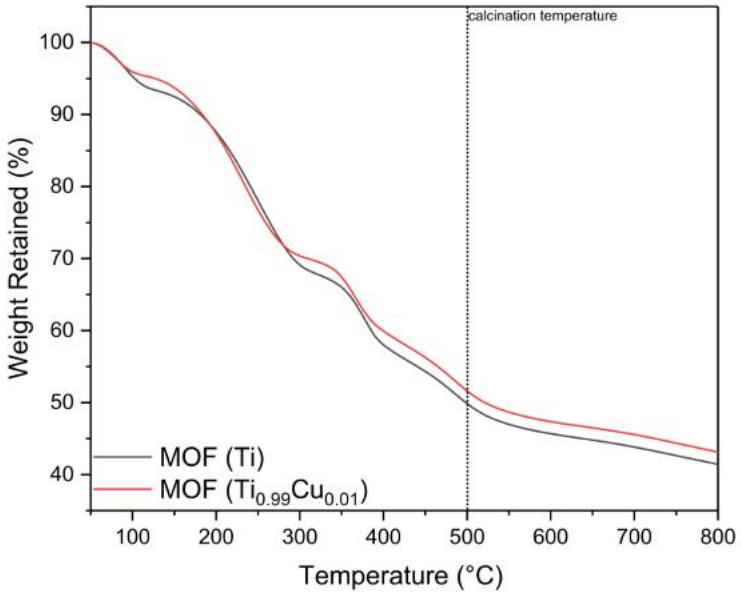


Figure S17. TG analysis of MOF(Ti) and MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$).

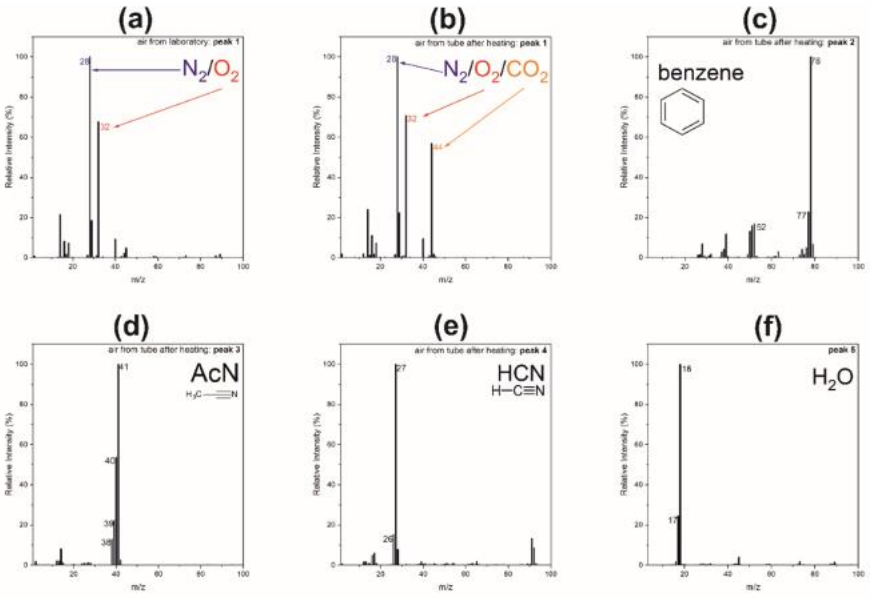


Figure S18. Mass spectra of (a) N_2, O_2 as peak 1 in GC-MS analysis of samples of air from laboratory; (b) N_2, O_2 as peak 1, (c) benzene as peak 2, (d) acetonitrile as peak 3, (e) hydrogen cyanide as peak 4 and (f) water in GC-MS analysis of samples of air from tube after heating of MOF-($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in 500˚C.

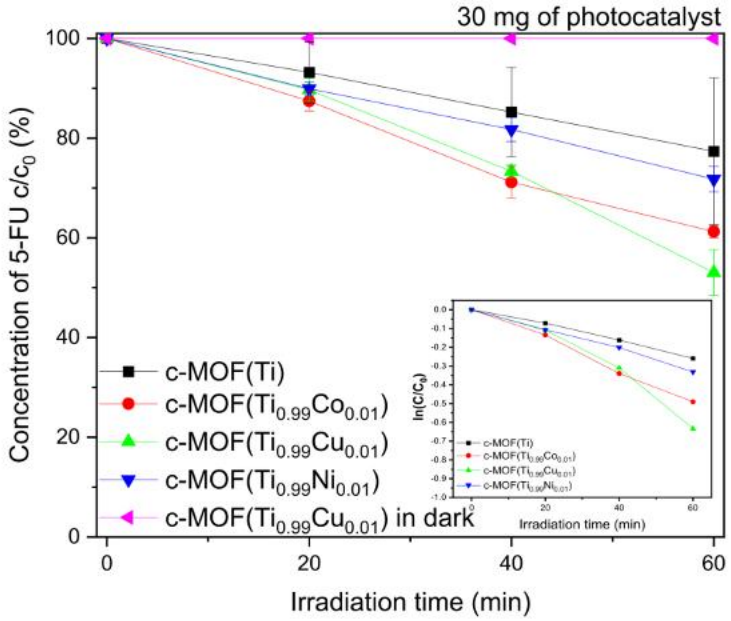


Figure S19. Efficiency of photodegradation of 5-FU using 30 mg of c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{0.99}/M_{0.01}$), where M = Cu, Co or Ni in artificial seawater (as an insert, a graph showing the change in concentration as a function of the natural logarithm for a first-order reaction).

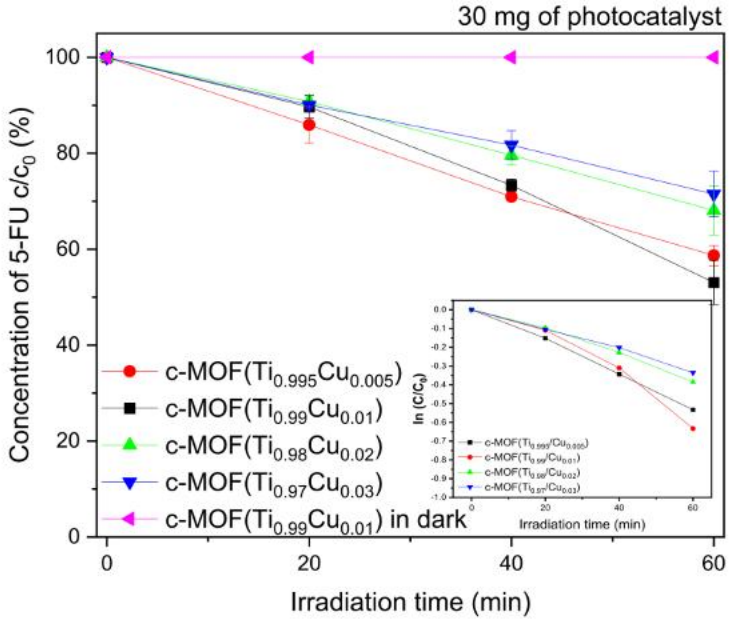


Figure S20. Efficiency of photodegradation of 5-FU using 30 mg of c-MOF (Ti) and c-MOF ($Ti_{1-x}Cu_x$), where x = 0.005-0.03 in artificial seawater (as an insert, a graph showing the change in concentration as a function of the natural logarithm for a first-order reaction).

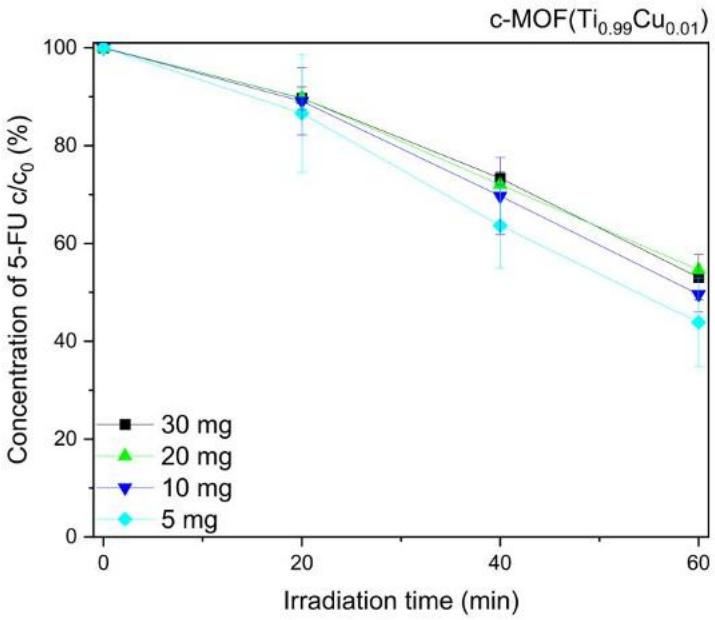


Figure S21. Efficiency of photodegradation of 5-FU in artificial seawater using c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in different mass.

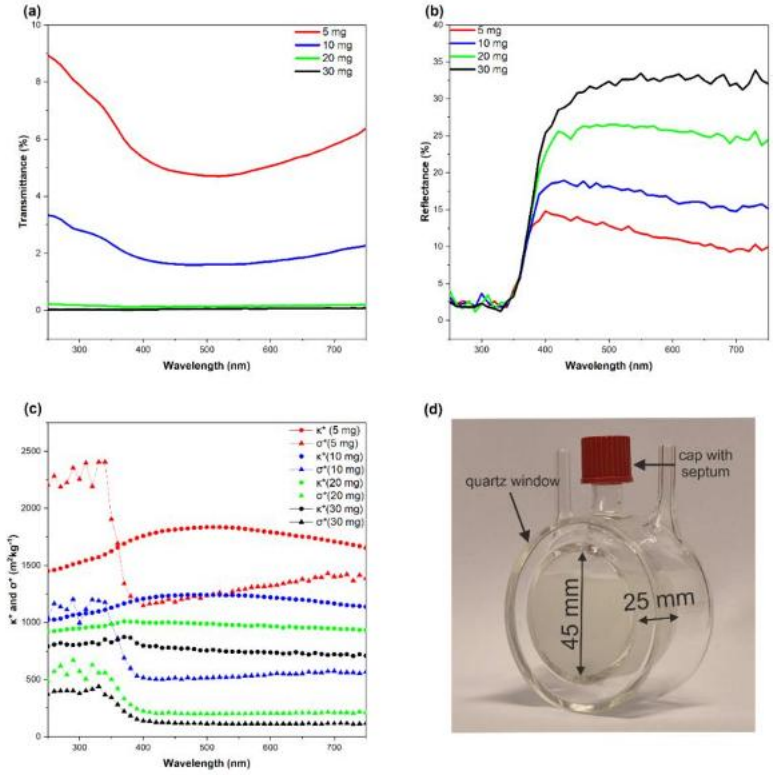


Figure S22. (a) Transmittance and (b) reflectance spectra in range 250-750 nm, (c) the specific mass absorption coefficient and the specific mass scattering coefficient over wavelength, (d) photo of photoreactor with marked dimensions.

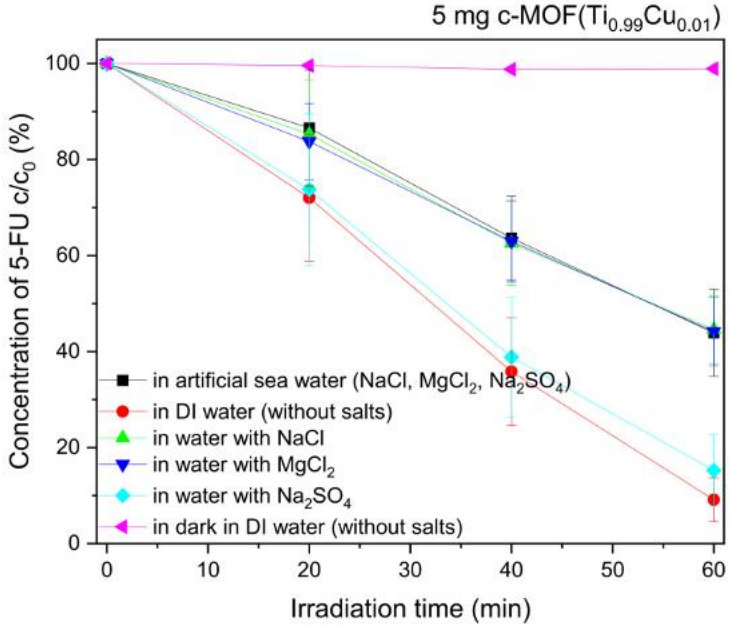


Figure S23. Efficiency of photodegradation of 5-FU using 5 mg of c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) in artificial seawater, DI water, water with NaCl, $MgCl_2$ or Na_2SO_4.

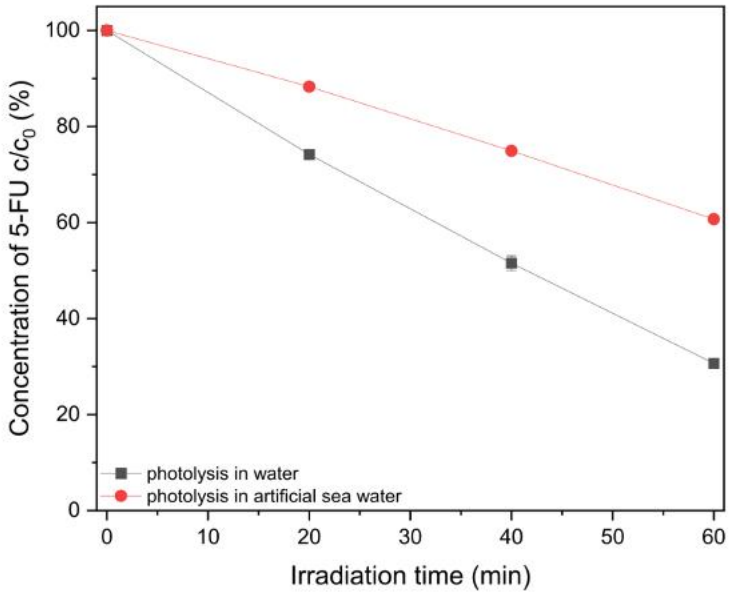


Figure S24. Efficiency of photolysis of 5-FU without photocatalyst in DI water and artificial sea water

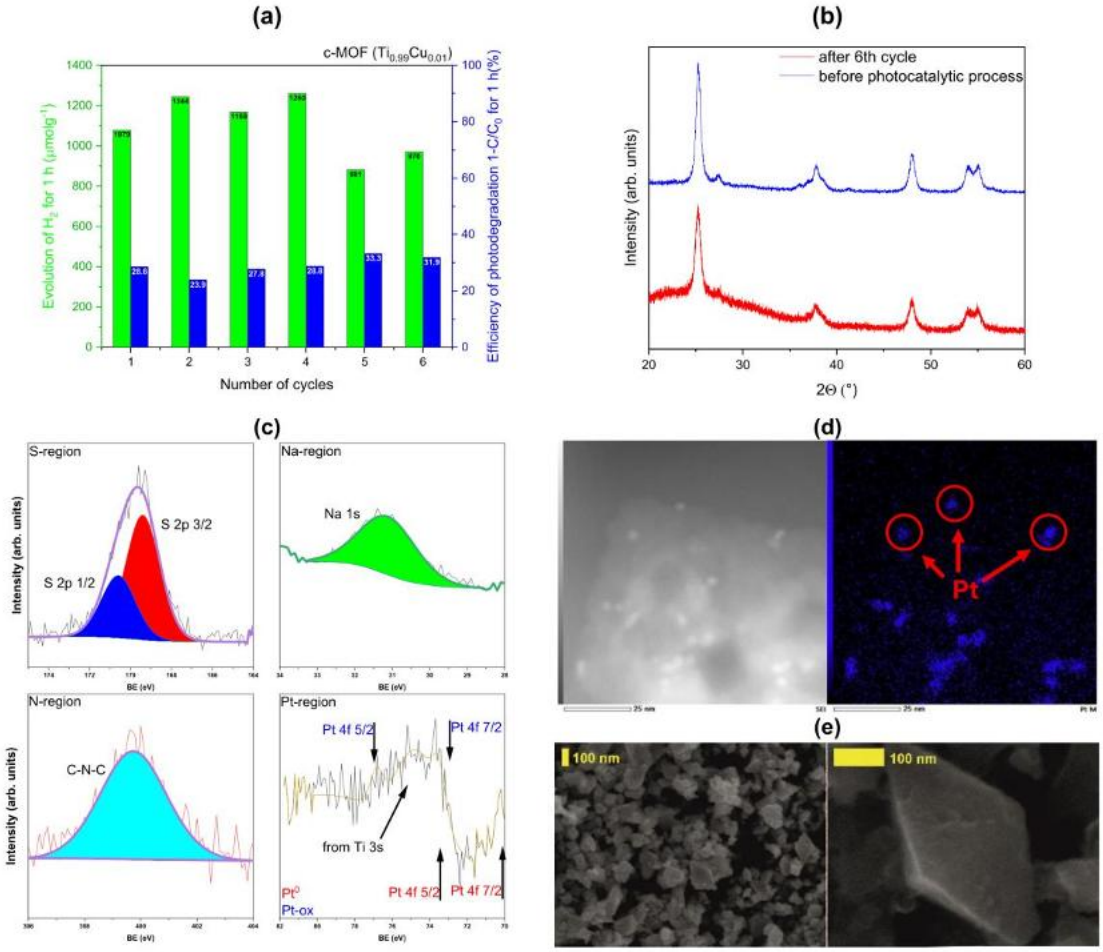


Figure S25. (a) Stability test of removal efficiency of 5-FU with simultaneous photoproduction of hydrogen with VG (0.456 M) in artificial sea water using 5 mg of c-MOF($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) with 1 % wt. Pt in situ in 6 cycles and (b) pXRD analysis before and after 6th cycle photocatalytic process (c) XPS analysis after stability test (d) TEM and STEM with EDS images with Pt mapping of samples after photoprocess with 2 % wt. Pt in situ, and (e) SEM images of samples after 6th cycles photocatalytic process.

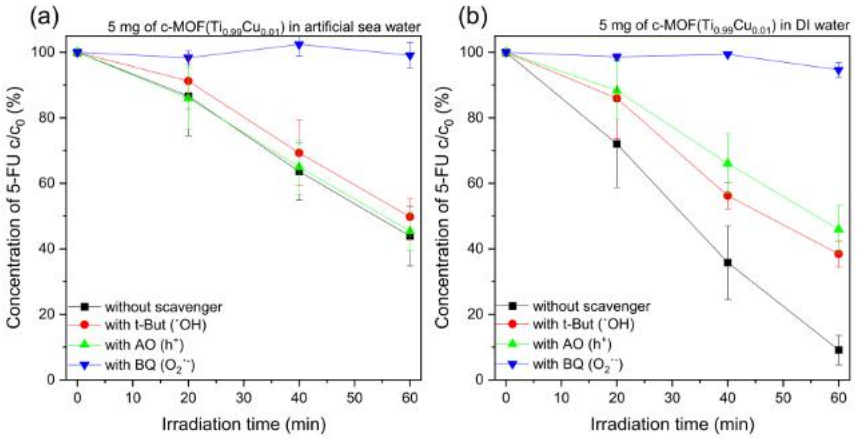


Figure S26. Removal efficiency of 5-FU in artificial seawater (a) or DI water (b) with and without scavengers

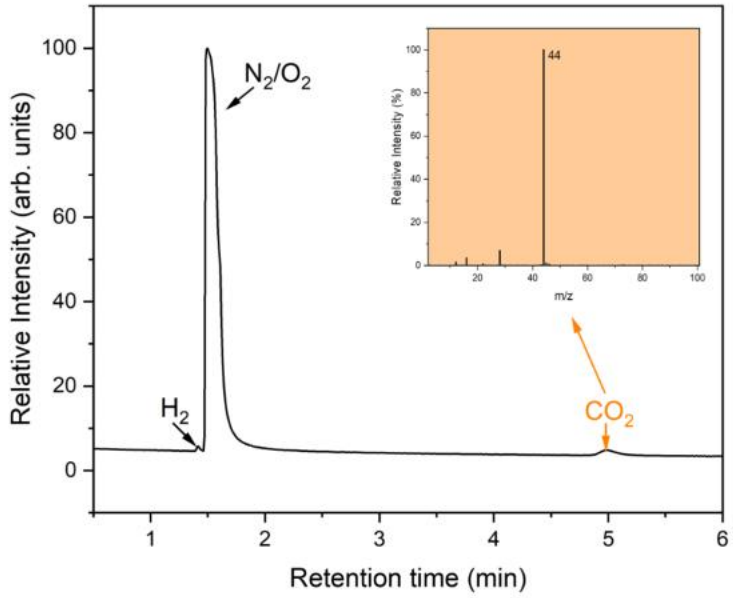


Figure S27. GC-MS analysis of gaseous products of photocatalytic process.

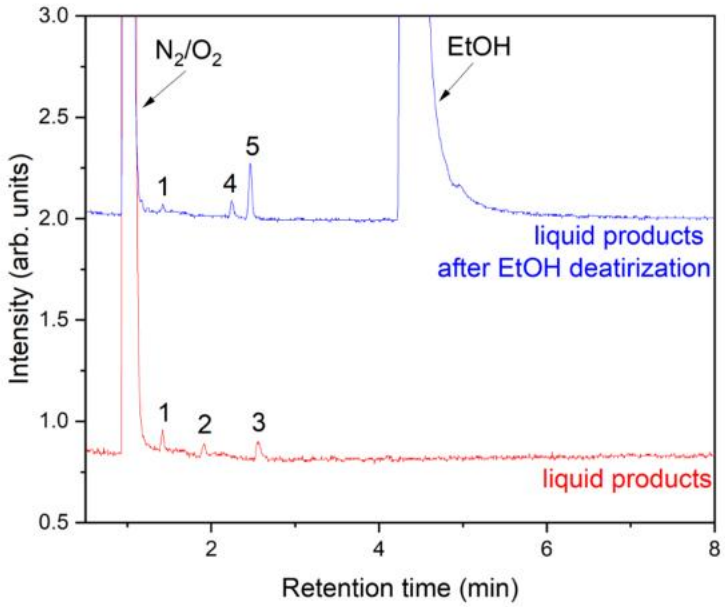


Figure S28. Headspace GC-MS analysis of (a) liquid product after photocatalytic process, and (b) liquid product after photocatalytic process after derivatization with ethanol.

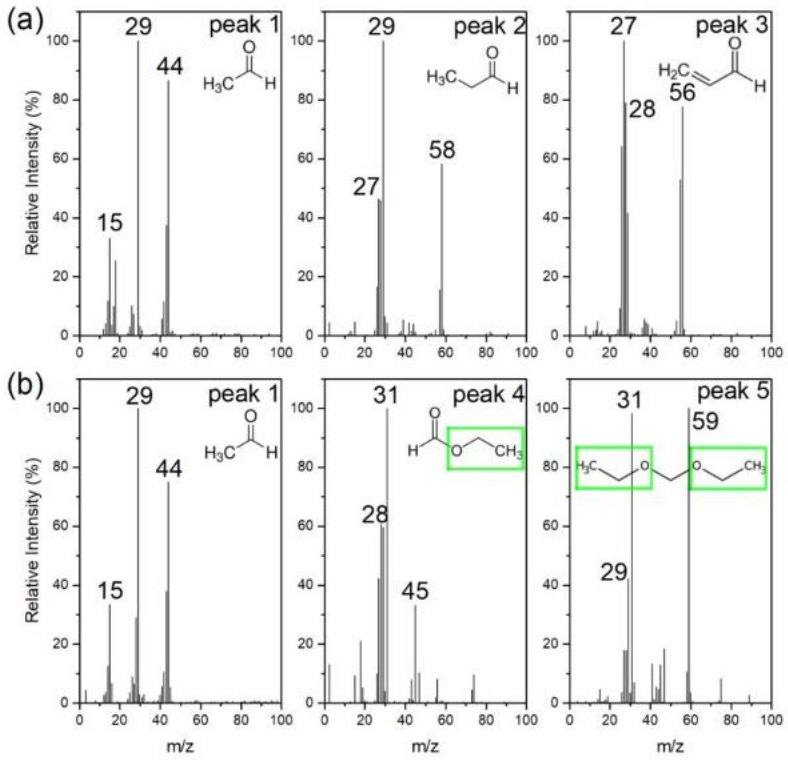


Figure S29. Mass spectra of (a) acetaldehyde as peak 1, propanal as peak 2, acrolein as peak 3 – product after photocatalytic process; (b) acetaldehyde as peak 1, ethyl formate as peak 4 and ethylal as peak 5 – product after photocatalytic process after derivatization with ethanol. Liquid products after devatirization (peak 4 and peak 5) were formed according to the reactions Eq3 and Eq4, respectively: Eq 3: HCOOH (in the liquid sample + **EtO**H → HCO**OEt** + H_2O; Eq 4: HCHO (in the liquid sample) + 2 **EtO**H → **EtO**CH_2**OEt** + H_2O

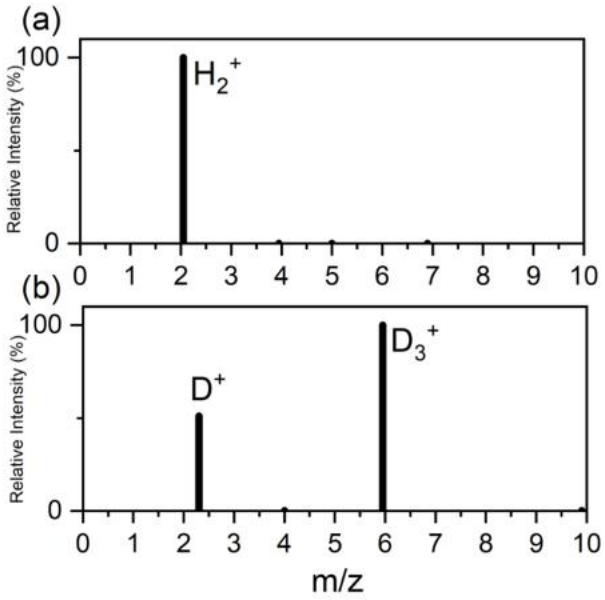


Figure S30. MS spectra of signal at 1.42 min of retention time of gaseous products of photogeneration hydrogen use (a) seawater with 5-FU and VG, or (b) D_2O with 5-FU and VG.

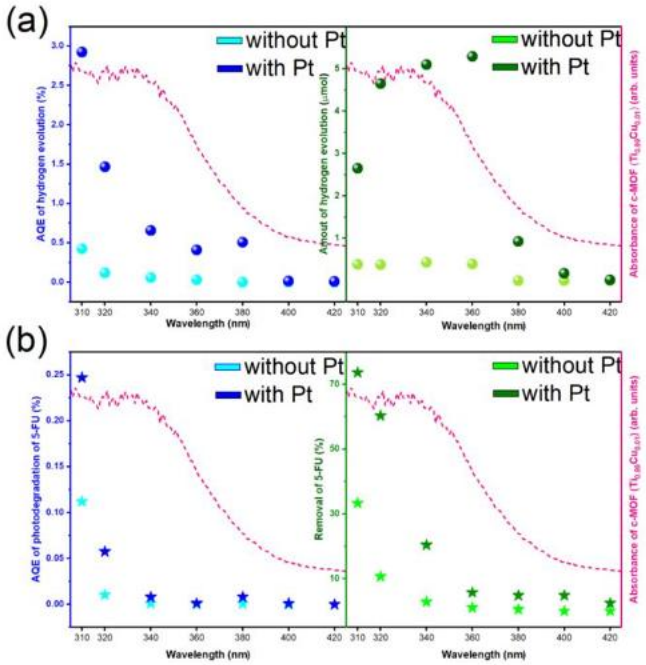


Figure S31. Apparent quantum efficiency and effectiveness of (a) hydrogen evolution and (b) photodegradation of 5-FU using c-MOF ($Ti_{0.99}Cu_{0.01}$) without and with Pt in situ.

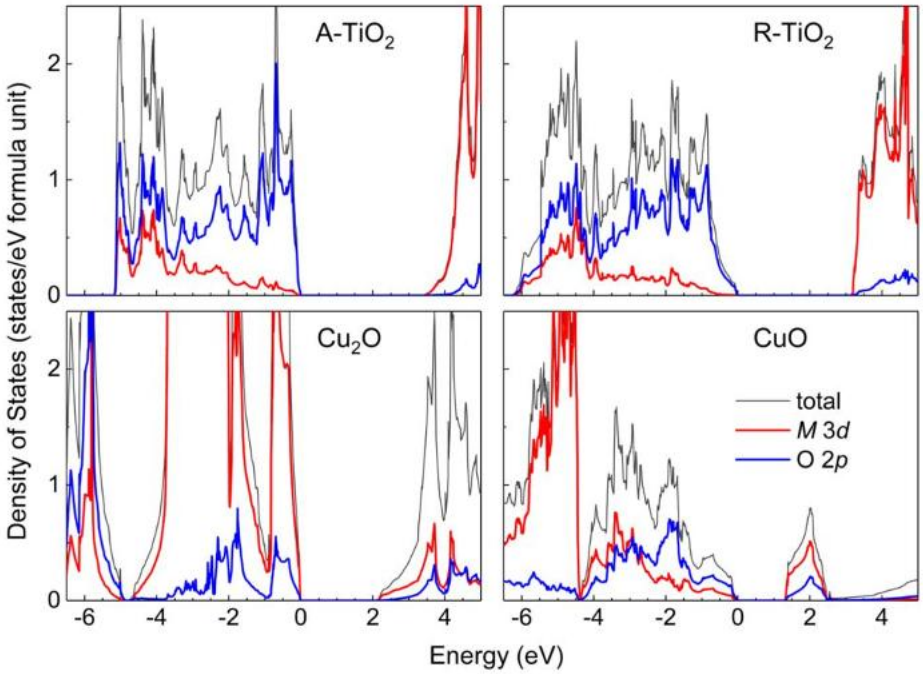


Figure S32 Total and projected densities of states of anatase-TiO_2, rutile-TiO_2, Cu_2O, and CuO. The zero of energy is set at the highest occupied state.

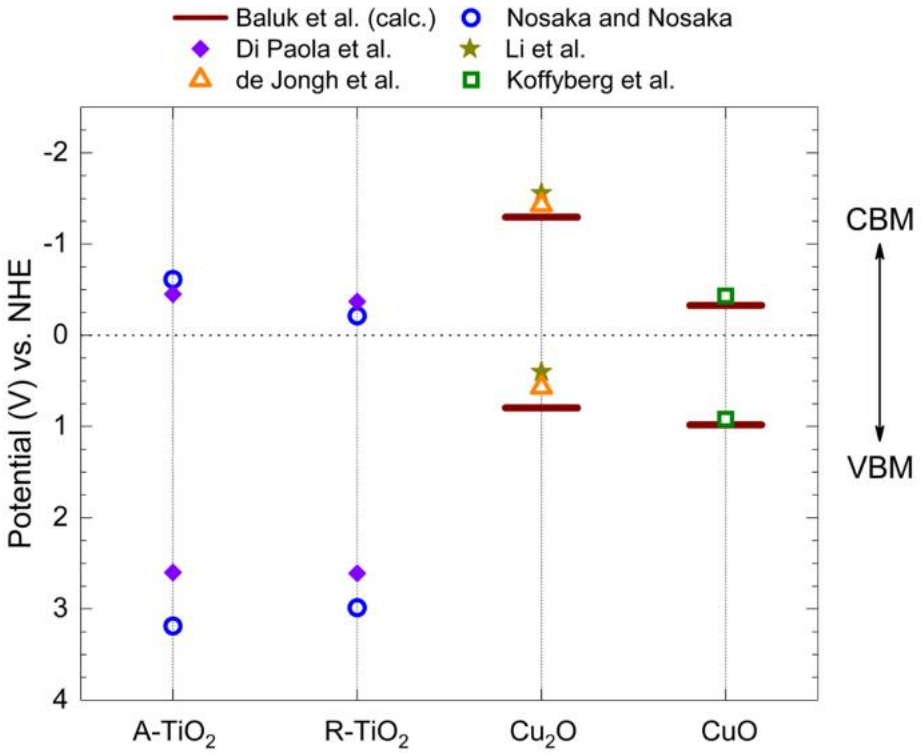


Figure S33 Alignment of band-edge positions of anatase-TiO_2, rutile-TiO_2, Cu_2O, and CuO determined experimentally [12–16] and computationally and reported previously in the literature. Note that Nosaka and Nosaka [12] reported the band edges at pH=0. Using the Nerst equation, we converted them into the values at pH=7.

Literature

[1] Porcar-Santos O, Cruz-Alcalde A, López-Vinent N, Zanganas D, Sans C. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using TiO2 in simulated seawater: Evidence for direct formation of reactive halogen species and halogenated by-products. Sci Total Environ 2020;736:139605. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.139605.

[2] Shaban YA, Fallata HM. Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO 2 (CTiO 2) nanoparticles. Res Chem Intermed 2019;45:2529–47. https://doi.org/10.1007/S11164-019-03750-2/FIGURES/14.

[3] Shaban YA, El Maradny AA, Al Farawati RK. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO2 nanoparticles. J Photochem Photobiol A Chem 2016;328:114–21. https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2016.05.018.

[4] Musa EN, Kaur S, Gallagher TC, Anthony TM, Stickle WF, Árnadóttir L, et al. Two Birds, One Stone: Coupling Hydrogen Production with Herbicide Degradation over Metal-Organic Framework-Derived Titanium Dioxide. ACS Catal 2023;13:3710–22. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.3C00265/SUPPL_FILE/CS3C00265_SI_001.PDF.

[5] Bu D, Yang C, Bu D, Huang S. Co-catalyst free direct Z–scheme photocatalytic system with simultaneous hydrogen evolution and degradation of organic pollutants. Int J Hydrogen Energy 2023;48:576–85. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.09.196.

[6] Nie YC, Yu F, Wang LC, Xing QJ, Liu X, Pei Y, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants coupled with simultaneous photocatalytic H2 evolution over graphene quantum dots/Mn-N-TiO2/g-C3N4 composite catalysts: Performance and mechanism. Appl Catal B Environ 2018;227:312–21. https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.01.033.

[7] Shang Q, Wang J, Yang J, Wang Z, Wang G, Wang K, et al. Photocatalytic hydrogen evolution coupled with tetracycline photodegradation over S-scheme BaTiO3/Ag2S dual-function nanofibers: Performance and mechanism. Appl Surf Sci 2023;635:157760. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.157760.

[8] Zhang Z, Xu C, Xiong X, Wang C, Zhang Q, Fan Z, et al. Controlled fabrication of Au@NH2-MIL-125(Ti)/CdS with enhanced photocatalytic ability for the degradation of MB. J Alloys Compd 2023;934:167910. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167910.

[9] Baluk MA, Pieczyńska A, Kroczewska M, Łuczak J, Matus K, Nikiforow K, et al. Efficient method for octahedral NH2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions. Chem Eng J 2024:152313. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.152313.

[10] Kampouri S, Nguyen TN, Spodaryk M, Palgrave RG, Züttel A, Smit B, et al. Concurrent Photocatalytic Hydrogen Generation and Dye Degradation Using MIL-125-NH2 under Visible Light Irradiation. Adv Funct Mater 2018;28:1806368. https://doi.org/10.1002/ADFM.201806368.

[11] Liu S, Jiang X, Waterhouse GIN, Zhang ZM, Yu L min. A novel Z-scheme NH2-MIL-125(Ti)/Ti3C2 QDs/ZnIn2S4 photocatalyst with fast interfacial electron transfer properties for visible light-driven antibiotic degradation and hydrogen evolution. Sep Purif Technol 2022;294:121094. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121094.

[12] Nosaka Y, Nosaka AY. Reconsideration of Intrinsic Band Alignments within Anatase and Rutile TiO2. J Phys Chem Lett 2016;7:431–4. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B02804/ASSET/IMAGES/LARGE/JZ-2015-02804M_0005.JPEG.

[13] Di Paola A, Bellardita M, Ceccato R, Palmisano L, Parrino F. Highly active photocatalytic TiO2 powders obtained by thermohydrolysis of TiCl4 in water. J Phys Chem C 2009;113:15166–74. https://doi.org/10.1021/JP904673E;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:JPCCCK;WEBSITE:WEBSITE:ACSPUBS;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION.

[14] Li J, Sun Z, He M, Gao D, Li Y, Ma J. Simple synthesis of Ag nanoparticles /Cu2O cube photocatalyst at room temperature: Efficient electron transfer improves photocatalytic performance. Inorg Chem Commun 2022;138:109200. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109200.

[15] de Jongh PE, Vanmaekelbergh D, Kelly JJ. Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu[sub 2]O. J Electrochem Soc 2000;147:486. https://doi.org/10.1149/1.1393221.

[16] Koffyberg FP, Benko FA. A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO. J Appl Phys 1982;53:1173–7. https://doi.org/10.1063/1.330567.

[17] Mateusz A. Baluk, Aleksandra Pieczyńska, Paweł Mazierski, Malwina Kroczewska, Kostiantyn Nikiforow, Alicja Mikolajczyk, Khang Hoang, Sara A. Tolba, Mirosława Pawlyta, Joanna Dołżonek, Aneek Kuila, Yaron Paz, Justyna Łuczak AZ-M. Effect of Copper Modification of PCN-222 on the Photoreduction of CO2 under Visible Light. n.d.

10. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A1

Uniwersytet Gdański

08.04.2026, Gdańsk

mgr Mateusz Adam Baluk
Katedra Technologii Środowiska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował: koncepcję badań, syntezę i charakterystykę materiału, w tym analizę morfologii SEM, właściwości optycznych, spektroskopii Ramana, FTIR analizę powierzchni BET, analizą wyników ICP, XRD i innych, przeprowadzenie wszystkich procesów fotokatalitycznych i procesów związanych z mechanizmem reakcji, przygotowaniem manuskryptu (większości tekstów i grafik), przygotowanie odpowiedzi na recenzje i wysyłkę manuskryptu do czasopisma.

Publikacja
Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation*, **Catal. Sci. Technol.**, 2023, **13**, 5033–5047

Mateusz Baluk

Mgr Mateusz Baluk
Katedra Technologii Środowiska
tel. +48 583 5222
e-mail: mateusz.baluk@ug.edu.pl
www.ug.edu.pl

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował finansowanie badań, nadzór merytoryczny nad badaniami oraz oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation*, **Catal. Sci. Technol.**, 2023, **13**, 5033–5047

Adriana Zaleska-Medynska
.....
Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

dr inż. Aleksandra Pieczyńska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation*, **Catal. Sci. Technol.**, 2023, **13**, 5033–5047

Podpis

.....09.02.2026.....
Miejsca, Data

dr inż. Kostiantyn Nikiforow

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował analizę spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz interpretację wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation*, **Catal. Sci. Technol.**, 2023, **13**, 5033–5047

.....
Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk 07.04.2026
Miejsce, Data

dr inż. Paweł Mazierski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował pomoc w opracowaniu metodologii badań fotokatalitycznych oraz nadzór merytoryczny nad pracą.

Publikacja

Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation*, **Catal. Sci. Technol.**, 2023, **13**, 5033–5047

Paweł Mazierski
Podpis

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii

UCZELNIA BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Toruń, dnia 5 lutego 2026 roku

Dr hab. Grzegorz Trykowski
Profesor uczelni
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation, Catal. Sci. Technol., 2023, 13, 5033–5047

mój udział polegał na: przygotowaniu wybranych materiałów do badań TEM, wykonaniu pomiarów TEM oraz analizie otrzymanych wyników TEM.

Grzegorz Trykowski

Podpisano przez TRYKOWSKI GRZEGORZ w dniu 05.02.2026 10:33

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska, tel. +48 56 611 43 02, e-mail: wydzial@chem.umk.pl
chem.umk.pl

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Prof. Tomasz Klimczuk

Gdańsk, 24.02.2026 r.

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował wykonanie badań i analizę dyfraktogramów rentgenowskich proszków dostarczonych przez Pana Mateusza Baluka.

Publikacja

Baluk, M. A., Mazierski, P., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Trykowski, G., Klimczuk, T., Zaleska-Medynska, A., *MOF/TiO_2 erythrocyte-like heterostructures decorated by noble metals for use in hydrogen photogeneration and pollutant photodegradation*, **Catal. Sci. Technol.**, 2023, 13, 5033–5047

T. Klimczuk

Prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

POLITECHNIKA GDAŃSKA
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

tel. +48 58 348 6611
e-mail: tomasz.klimczuk@pg.edu.pl

11. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A2

Uniwersytet Gdański

08.04.2026, Gdańsk

mgr Mateusz Adam Baluk
Katedra Technologii Środowiska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował koncepcję badań, syntezę i charakterystykę materiału, w tym analizę morfologii SEM, właściwości optycznych, analizy FTIR, analizę powierzchni BET i sorpcji CO_2, analizę wyników ICP, XRD i innych, przeprowadzenie wszystkich procesów fotokatalitycznych i procesów związanych z mechanizmem reakcji, przygotowaniem manuskryptu (większości tekstów i grafik), przygotowanie odpowiedzi na recenzje i wysyłkę manuskryptu do czasopisma.

Publikacja
Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

Mateusz Baluk

Mgr Mateusz Baluk
Katedra Technologii Środowiska
tel. +48 583 5222
e-mail: mateusz.baluk@ug.edu.pl
www.ug.edu.pl

Uniwersytet Gdański

Gdańsk 07.04. 2026

Miejsce, Data

dr inż. Paweł Mazierski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował pomoc w opracowaniu metodologii badań fotokatalitycznych oraz nadzór merytoryczny nad pracą.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

Paweł Mazierski

Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

dr inż. Aleksandra Pieczyńska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował pomoc w opracowaniu metodologii badań kwasu mrówkowego, nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował finansowanie badań, nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

Adriana Zaleska-Medynska
.....
Podpis

Gdańsk, 18.02.2026
Miejsca, Data

dr hab. inż. Justyna Łuczak, prof. PG
Politechnika Gdańska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował opiekę nad badaniami dyfrakcji rentgenowskiej proszków i termograwimetrycznymi.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

.....
Podpis

.....09.02.2026.....
Miejsca, Data

dr inż. Kostiantyn Nikiforow

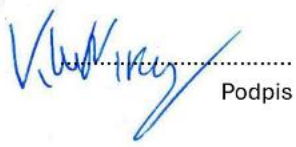
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował analizę spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz interpretację wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.



.....
Podpis

Gdańsk, 05.02.2026
Miejsca, Data

mgr inż. Malwina Kroczewska-Gnatowska
Politechnika Gdańska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji. Mój wkład w jej powstanie obejmował badania dyfrakcji rentgenowskiej proszków oraz analizę termograwimetryczną.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

Malwina Kroczewska-Gnatowska
.....
Podpis

Gdańsk, 5.02.2026
Miejsca, Data

Dr Alicja Mikołajczyk
Uniwersytet Gdański

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował badania chemometryczne związane z korelacją wyników oraz interpretację uzyskanych wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Mazierski, P., Kroczewska, M., Nikiforow, K., Mikołajczyk, A., Dołżonek, J., Łuczak, J., Zaleska-Medynska, A., *Effect of copper and silver modification of NH_2-MIL-125(Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to formic acid over this framework under visible-light irradiation*, **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, Volume 354, 5 October 2024, 124107.

Alicja Mikołajczyk
.....
Podpis

12. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A3

Uniwersytet Gdański

08.04.2026, Gdańsk

mgr Mateusz Adam Baluk
Katedra Technologii Środowiska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował koncepcję badań, pozyskanie funduszy na badania, syntezę i charakterystykę materiału, w tym analizę morfologii SEM, właściwości optycznych, analizy FTIR, analizę powierzchni BET i sorpcji CO_2, analizę wyników XRD, XPS i innych, opracowanie mechanizmu tworzenia MOFs, przeprowadzenie wszystkich procesów fotokatalitycznych i procesów związanych z mechanizmem reakcji, przygotowaniem manuskryptu (większości tekstów i grafik), przygotowanie odpowiedzi na recenzje i wysyłkę manuskryptu do czasopisma.

Publikacja
Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

Mateusz Baluk

Mgr Mateusz Baluk
Katedra Technologii Środowiska
tel. +48 583 5222
e-mail: mateusz.baluk@ug.edu.pl
www.ug.edu.pl

.....09.02.2026.....
Miejsca, Data

dr inż. Kostiantyn Nikiforow

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował analizę spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz interpretację wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

.....
Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

dr inż. Aleksandra Pieczyńska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

Adriana Zaleska-Med

Podpis

Gdańsk, 18.02.2026
Miejsca, Data

dr hab. inż. Justyna Łuczak, prof. PG
Politechnika Gdańska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował opiekę nad badaniami dyfrakcji rentgenowskiej proszków i termograwimetrycznymi.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

.....
Podpis

Gdańsk, 05.02.2026
Miejsca, Data

mgr inż. Malwina Kroczewska-Gnatowska
Politechnika Gdańska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji. Mój wkład w jej powstanie obejmował badania dyfrakcji rentgenowskiej proszków oraz analizę termograwimetryczną.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

Malwina Kroczewska-Gnatowska
Podpis

Wydział Mechaniczny Technologiczny
Laboratorium Badania Materiałów

dr inż.
Krzysztof Matus

Gliwice, 05.02.2026
Miejsca, Data

dr inż. Krzysztof Matus
Politechnika Śląska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował analizę TEM wybranych materiałów.

Publikacja

Baluk, M. A., Pieczyńska, A., Kroczewska, M., Łuczak, J., Matus, K., Nikiforow, K., Zaleska-Medynska, A., *Efficient method for octahedral NH_2-MIL-125 (Ti) synthesis: Fast and mild conditions*, **Chemical Engineering Journal**, Volume 492, 15 July 2024, 152313.

Signed by / Podpisano przez:
Krzysztof Matus
Politechnika Śląska
Date / Data: 2026-02-05 12:02

.....
Podpis

Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Laboratorium Badania Materiałów
ul. Konarskiego 18a, pok. 353, 44-100 Gliwice
+48 32 322372916
krzysztof.matus@polsl.pl
NIP 631 020 07 36

12. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW PUBLIKACJI – A4

Uniwersytet Gdański

08.04.2026, Gdańsk

mgr Mateusz Adam Baluk
Katedra Technologii Środowiska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował koncepcję badań, pozyskanie funduszy na badania, syntezę i charakterystykę materiału, w tym analizę morfologii SEM, właściwości optycznych, spektroskopii Ramana, analizę powierzchni BET, analizą wyników ICP, XRD i innych, opracowanie mechanizmu tworzenia pochodnych MOFs, przeprowadzenie wszystkich procesów fotokatalitycznych i procesów związanych z mechanizmem reakcji, przygotowaniem manuskryptu (większości tekstów i grafik), przygotowanie odpowiedzi na recenzje i wysyłkę manuskryptu do czasopisma.

Publikacja
Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

Mateusz Baluk

Mgr Mateusz Baluk
Katedra Technologii Środowiska
tel. +48 583 5222
e-mail: mateusz.baluk@ug.edu.pl
www.ug.edu.pl

Gdańsk, 5.02.2026
Miejsca, Data

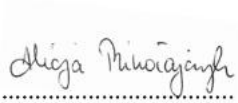
Dr Alicja Mikołajczyk
Uniwersytet Gdański

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował badania teoretyczne związane z mechanizmem wzbudzenia fotokatalizatora oraz interpretację uzyskanych wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.



.....
Podpis

NDSU | NORTH DAKOTA STATE UNIVERSITY

Fargo, February 5th, 2026

Khang Hoang, Ph.D.
North Dakota State University
E-mail: khang.hoang@ndsu.edu
Phone: +1 (701) 231 8374

Co-Authorship Statement

I, the undersigned, hereby declare that I am a co-author of the publication listed below. My contribution to the preparation of this publication included theoretical studies related to the excitation mechanism of the photocatalyst and the interpretation of the results.

Publication:

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A., "Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater," *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

Sincerely,

Khang Hoang

CENTER FOR COMPUTATIONALLY ASSISTED SCIENCE & TECHNOLOGY | INFORMATION TECHNOLOGY DIVISION
NDSU Dept 4100 | PO Box 6050 | Fargo ND 58108-6050 | 701.231.5184 | www.ndsu.edu/ccast
NDSU is an EO/AA university

New York City, 05.02.2026

Place, Data

Prof. Nicola Pinna
Humboldt University of Berlin

Co-authorship Statement

I, the undersigned, hereby declare that I am a co-author of the publication listed below. My contribution to the preparation of this publication included, in particular, the analysis of materials using transmission electron microscopy (TEM) of samples provided by **mgr Mateusz Adam Baluk**, as well as **scientific supervision during the research internship** during which parts of the work were prepared.

Publication:

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

N. Pinna

.....
Signature

09.02.2026, Gdańsk

Miejsca, Data

mgr Damian Makowski

Uniwersytet Gdański

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował wykonanie analizy widma FTIR i absorbancji UV-Vis materiałów.

Publikacja

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

Damian Makowski

Podpis

Gdańsk, 18.02.2026
Miejsca, Data

dr hab. inż. Justyna Łuczak, prof. PG
Politechnika Gdańska

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorką niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował badania dyfrakcji rentgenowskiej proszków, analizę termograwimetryczną oraz interpretację uzyskanych wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

.....
Podpis

.....09.02.2026.....
Miejsca, Data

dr inż. Kostiantyn Nikiforow

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował analizę spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz interpretację wyników.

Publikacja

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

.....
Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026
Miejsce, Data

dr inż. Aleksandra Pieczyńska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisany, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował opracowanie metodologii analizy TOC i HPLC, nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A. ,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

Podpis

Uniwersytet Gdański

Gdańsk, 08.04.2026

Miejsce, Data

prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Oświadczenie o współautorstwie

Ja, niżej podpisana, oświadczam, że jestem współautorem niżej wymienionej publikacji, a mój wkład w jej powstanie obejmował nadzór merytoryczny nad badaniami oraz współudział w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

Publikacja

Baluk, M. A., Makowski, D., Pieczyńska, A., Nikiforow, K., Łuczak, J., Mikołajczyk, A., Hoang, K., Pinna, N., Zaleska-Medynska, A.,*Effects of copper, cobalt, or nickel modification of NH_2-MIL-125 oxide-derivatives on simultaneous photocatalytic pollutant degradation and hydrogen generation from natural seawater*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 197, 5 January 2026, 152491.

Adriana Zaleska-Medynska

Podpis