

IMPACTO DO MODULADOR NA FORMAÇÃO DE DEFEITOS EM ESTRUTURAS METALORGÂNICAS Zr-Uio-67

Lídia Aparecida Branco¹, Luana do Nascimento Rocha de Paula¹, Janaina Fernandes Gomes¹

¹Laboratório de Catálise, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13665-905, São Carlos, SP, Brasil, e-mail: janainafg@ufscar.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este estudo avalia como a concentração e a natureza do modulador influenciam a síntese das MOFs Zr-Uio-67, materiais promissores em diversas aplicações, especialmente na conversão de CO₂ em produtos de valor agregado com sítios de cobre. Moduladores competem com o ligante pelo cluster metálico, afetando a cristalização. Buscando compreender como tais componentes afetam as características da MOF, foram sintetizados materiais contendo os ácidos fórmico, acético e clorídrico, usados como moduladores em concentrações que variaram entre 0eq-180eq (mol_{ácido}/mol_{Zr}) durante a síntese solvotérmica. As análises de DRX revelaram a formação da estrutura cristalina da Uio-67 em sua fase fcu partindo do uso dos ácidos fórmico e acético, em diferentes concentrações. O uso de HCl gerou uma fase distinta (hcp) em concentrações mais elevadas (>144 eq). As imagens de MEV dos materiais permitiram identificar a variação da morfologia de cristais cuboctaédricos (ácidos fórmico e acético como moduladores) para folhas lamelares (HCl como modulador), corroborando a mudança de fase, já identificada. Além disso, a maior acidez do HCl também favoreceu a formação de estruturas com maior densidade de defeitos.

Palavras-chave: estruturas metalorgânicas, Uio-67, impacto do modulador, formação de fases.

ABSTRACT - This study investigates how the concentration and nature of the modulator influence the synthesis of Zr-Uio-67 MOFs, which are promising materials for various applications, particularly in converting CO₂ into value-added products using copper sites. Modulators compete with the organic linker for coordination with the metal cluster, affecting the crystallization process. To understand how these components impact the MOF properties, materials were synthesized using formic, acetic, and hydrochloric acids as modulators, in concentrations ranging from 0 to 180 equivalents (mol_{acid}/mol_{Zr}) via solvothermal synthesis. XRD analyses revealed the formation of the Uio-67 crystalline structure in its fcu phase with formic and acetic acids at different concentrations. Using HCl led to forming a distinct hcp phase at higher concentrations (>144 eq). SEM images showed a morphological transition from cuboctahedral crystals (with formic and acetic acids) to lamellar sheets (with HCl), supporting the observed phase change. Furthermore, the higher acidity of HCl favored the formation of structures with a greater density of defects.

Keywords: metal-organic frameworks, Uio-67, modulator impact, defects, phase formation.

Introdução

O aumento das emissões de CO₂, sobretudo pela queima de combustíveis fósseis, intensifica o efeito estufa e contribui para o aquecimento global. Desde a Revolução Industrial, essa elevação tem impulsionado as mudanças climáticas e estimulado a busca por soluções para mitigar seus impactos¹⁻³. Nesse contexto, a captura, uso e armazenamento de carbono (CCUS, *Carbon Capture, Utilization and Storage*) surge como alternativa para reduzir emissões e transformar o CO₂ em insumos valiosos, como combustíveis, materiais e produtos químicos.^{4,5} A hidrogenação de CO₂ se destaca como tecnologia mais promissora e tem sido investigada para proporcionar a obtenção de diversos produtos, como monóxido de carbono^{3,6}, metano^{7,8}, metanol⁹⁻¹¹, olefinas^{12,13}, hidrocarbonetos¹⁴⁻¹⁶ e álcoois superiores¹⁷⁻¹⁹.

Dentre os materiais recentemente utilizados na hidrogenação catalítica de CO₂, as estruturas metalorgânicas (MOFs) como as Uio's, tem apresentado resultados bastante expressivos. Esses materiais compreendem uma classe de materiais compostos por íons/clusters metálicos (aglomerados inorgânicos) e ligantes orgânicos, conectados por coordenação para formar uma estrutura tridimensional²⁰. As MOFs se destacam como suportes para catalisadores heterogêneos devido às suas propriedades únicas, como alta área específica e cristalinidade, boa estabilidade térmica e química além de porosidade ajustável, que podem ser manipuladas pela variação da composição metal/orgânicos, criando diferentes materiais com propriedades específicas^{20,21}. Diversas SBUs (do inglês, *Secondary Building Units*) formadas por clusters metálicos e interconectadas por esses

ligantes orgânicos têm sido utilizadas para obter inúmeras estruturas do tipo MOF ^{22,23}.

A estrutura de uma MOF pode ser descrita por diferentes abordagens: a topologia, que trata da conectividade da rede, e a fase, que se refere ao empacotamento estrutural ²⁴. Diversas fases, como fcu, hcp, bcu, pcu, reo, dia, scu e csq, podem surgir de variações no arranjo das SBUs, muitas vezes associadas a defeitos estruturais, sendo a fase fcu é a mais comum no UiO-67 ²⁴. A síntese dessas MOFs à base de zircônio é frequentemente realizada com moduladores, que afetam o ambiente de coordenação ou a taxa de cristalização. A termodinâmica da formação do UiO-67 varia conforme parâmetros composicionais – como tipo de solvente, pH, razão molar entre os reagentes, contra-íons, presença de moduladores e combinações de metal e ligante – e parâmetros de processo, como temperatura, pressão e tempo de reação ^{25,26}. Na modulação por coordenação, os moduladores competem com os ligantes orgânicos pela ligação ao cluster metálico, retardando a nucleação e promovendo estruturas mais cristalinas, ordenadas e homogêneas. Além disso, moduladores também afetam o equilíbrio de desprotonação dos ligantes e influenciam o tamanho, a forma e o número de sítios de nucleação dos cristais ²⁷.

Dada a relevância de estudar o impacto do modulador na formação de defeitos em estruturas metalorgânicas de Zr-UiO-67 utilizadas como suporte para sítios ativos, este estudo propõe uma investigação mais aprofundada sobre a influência de diferentes tipos e concentrações de moduladores na síntese dessas estruturas.

Experimental

Síntese

Os materiais foram sintetizados por meio de um processo solvotérmico ^{23,28}. Primeiramente, tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$, 0,6292 g), ácido 4,4-bifenil dicarboxílico (H_2bpdC , 0,6540 g), dimetilformamida (DMF, 150 mL) e o modulador foram adicionados a um frasco de 250 mL, que foi mantido sob banho ultrassônico até que todos os sólidos fossem dissolvidos na mistura. Foram utilizados ácido fórmico (FA), ácido acético (AA) e ácido clorídrico (HCl) como moduladores, variando-se a concentração entre 0, 60, 144 e 180 equivalentes (eq), que corresponde à razão molar entre o modulador e o precursor metálico. A razão molar de síntese foi estabelecida como 2,7 mmol de $ZrCl_4$: 2,7 mmol de H_2bpdC : X mmol de modulador: 1935 mmol de DMF. Após permanecerem em banho ultrassônico por aproximadamente 30 minutos, o material foi formado em estufa a 120 °C por 48 h, separado por centrifugação (10000 rpm, 10 min) e lavado três vezes, sequencialmente, com DMF (15 mL), tetrahidrofurano (THF, 15 mL) e acetona (15 mL) por 24 h. Por fim, o sólido foi seco em estufa a 60 °C por 24 h.

Caracterização

Os materiais obtidos foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), empregando-se o difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, utilizando radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418$ nm), tensão de 40 kV, corrente de 15 mA, velocidade do goniômetro de 2,0° min⁻¹, tamanho do passo de 0,02 e faixa de varredura de 5° < 2 θ < 50°. O tamanho médio do cristalito (L_{hkl}), utilizado para obter uma estimativa do tamanho do cristal no plano (111), foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Equação 1).

$$L_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde K é a constante de Scherrer, 0,9 nesse caso, devido a morfologia do material; λ é o comprimento de onda da fonte de radiação $CuK\alpha$ (1,5406 Å); β é a largura a meia altura do pico de difração selecionado; θ é o ângulo de Bragg do plano selecionado dividido por 2.

Para microscopia eletrônica de varredura (MEV), prepararam-se as amostras com dispersão em metanol e uso do banho ultrassom por 5 min, promovendo a desaglomeração. Em seguida, utilizando uma pipeta Pasteur, a amostra foi depositada em um porta-amostras de silício previamente polido e posteriormente metalizado com tungstênio. As análises foram realizadas em MEV com emissão de campo (FEG-MEV), utilizando um microscópio JSM 7200 da Japan Electron Optics (JEOL). Micrografias foram coletadas em pelo menos duas regiões distintas em cada amostra, com a distância entre o feixe e a amostra variando entre 0,1-10 μm e magnitude entre 2.500-85.000x.

Além disso, utilizou-se também a análise termogravimétrica (TGA) conduzida no equipamento SDT-Q600 TA Instruments a fim de se investigar a curva termogravimétrica (perda de massa em função da temperatura). Aproximadamente 10 mg da amostra de catalisador foram colocados em um cadinho de alumina, que foi aquecido da temperatura ambiente até 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera oxidante e fluxo de ar sintético de 40 mL.min⁻¹.

A presença de defeitos no ligante foi quantificada usando um método simplificado ^{29,30}. A perda de massa normalizada pelo resíduo foi usada neste cálculo juntamente com as seguintes suposições: I) não há defeitos de cluster ou centros metálicos na estrutura; II) o resíduo a 800 °C é ZrO_2 puro e todo o solvente e modulador presentes na estrutura, além da água, presente nos poros, foi removido a 400 °C; III) após a desidroxilação, a composição ideal do UiO-67 é $Zr_6O_6(bpdC_6)$, mas levando em consideração o número de defeitos gerados pelo uso do modulador, este cluster se torna $M_6O_6(bpdC)_x$; IV) a 800 °C, este cluster se torna 6 moléculas de ZrO_2 . Portanto, a estimativa de ligantes coordenados ao cluster via análise termogravimétrica, considerando as hipóteses descritas, foi calculada a partir da Equação 2:

$$\frac{6n_{\text{linker}}}{n_{6\text{MO}_2}} = \frac{\frac{\text{wt.}(\%)_{\text{exp.400}^\circ\text{C}}}{100} MM_{6\text{MO}_2} - MM_{\text{cluster}}}{6MM_{\text{linker}}} \quad (\text{Eq. 2})$$

O primeiro termo corresponde a uma estimativa de ligantes coordenados ao cluster metálico de uma MOF ideal (que é igual a seis para cada centro metálico). $MM_{6\text{MO}_2}$, MM_{cluster} e $6MM_{\text{linker}}$ são as massas molares de ZrO_2 (643,314 g.mol⁻¹), Zr (91,224 g.mol⁻¹) e bpd⁶⁻ (1441,26 g.mol⁻¹); por último, $\text{wt.}(\%)_{\text{exp.400}^\circ\text{C}}$ é a perda de massa do material a 400°C.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de cada amostra sintetizada são apresentados na Figura 1. Os resultados foram comparados com compostos simulados disponíveis na plataforma Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC), para verificar se a estrutura fcu do Zr-UiO-67 foi formada.

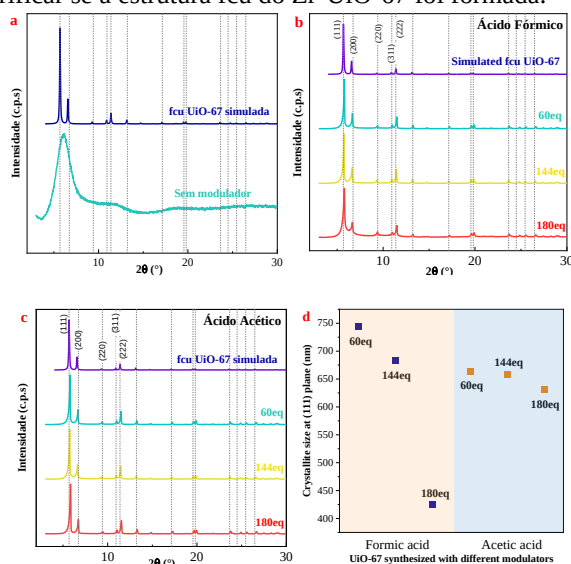


Figura 1. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados sem modulador (a); usando ácido fórmico (b) e ácido acético (c) como moduladores. Tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer no plano (111) (d).

Conforme mostrado na Figura 1a, a síntese de UiO-67 sem modulador resultou em um material amorfo, indicando uma nucleação extremamente rápida e descontrolada, como relatado em literatura^{31,32}. A ausência de competição com o ligante durante a nucleação gera uma estrutura desordenada, com cristais pequenos e mal organizados³². Por outro lado, nas amostras sintetizadas com ácido fórmico (FA) e ácido acético (AA), observadas nas Figuras 1b e 1c, os padrões de difração indicam a formação da fase cristalina fcu de UiO-67³³. Para o AA, mesmo com aumento da concentração, a cristalinidade se manteve constante, conforme sugerido pela estabilidade dos picos e do tamanho médio de cristalito nas diferentes condições (Fig. 1d). Já para o FA, observou-se

uma redução no tamanho dos cristalitos e no rendimento da síntese com o aumento da concentração, indicando maior competição com o ligante, o que retarda a nucleação e introduz defeitos estruturais. A Figura 2 corrobora esses dados, revelando uma morfologia amorfa para o material sem modulador e estrutura cuboctaédrica típica da fase fcu para os materiais com FA e AA³³. O FA-144eq apresentou cristais menores e superfície mais uniforme (Figura 2a), seguido por AA-144eq, que apresentou uma morfologia mais rugosa. O menor tamanho médio de cristal foi observado em FA-144eq, seguido por FA-60eq, AA-60eq e, por fim, AA-144eq, que apresentou os maiores cristais.

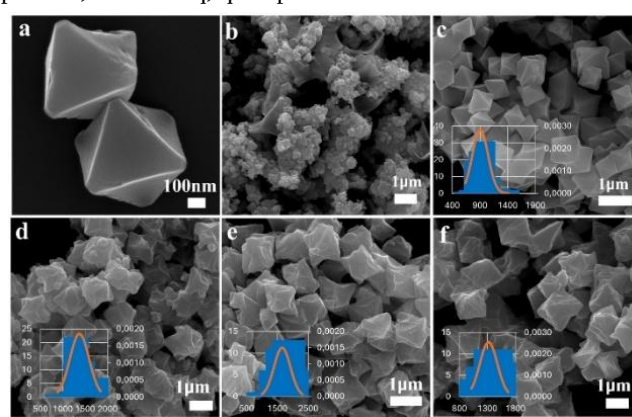


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição de tamanho de partículas de materiais FA-144eq (a,c) e FA-60eq (d); sem modulador (b); AA-60eq (e) e AA-144eq (f) com ampliações entre 10.000-50.000x.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X para materiais sintetizados com ácido clorídrico.

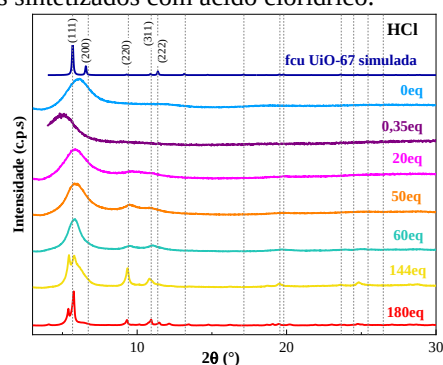


Figura 3. Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados com HCl como modulador.

Os materiais sintetizados com HCl apresentaram estrutura distinta em relação aos obtidos com outros moduladores: em baixas concentrações, o difratograma indicou material amorfo, enquanto em concentrações mais altas (H-144eq e H-180eq), apesar do aumento de cristalinidade, revelaram-se picos característicos da fase hcp ao invés da tradicional

fcu UiO-67³³. Segundo Marshall et al.³⁴, a formação da MOF é regulada por quatro equilíbrios químicos – desprotonação do ligante, desprotonação do modulador, complexação do ligante e terminação – e moduladores ácidos como o HCl podem influenciar principalmente a etapa de terminação, afetando o tamanho das partículas. Apesar da hipótese de que o pH baixo poderia favorecer a formação da fase fcu, a síntese com 0,35 eq de HCl (pH 2,2) testada resultou em material amorfo, semelhante ao obtido sem modulador, invalidando essa suposição. De acordo com Taddei et al.³⁵, o excesso de íons Cl⁻ pode interferir na formação do cluster $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$, essencial para a estrutura do UiO-67, possivelmente devido a fortes interações com espécies metal-ligante, que impedem a propagação da rede cristalina. Assim, os resultados indicam que o Cl⁻, ao contrário do formato ou do acetato, pode limitar o crescimento do cristal e favorece a formação de fases alternativas, o que motivou a análise morfológica dos materiais H-144eq e H-180eq, como observado na Figura 4.

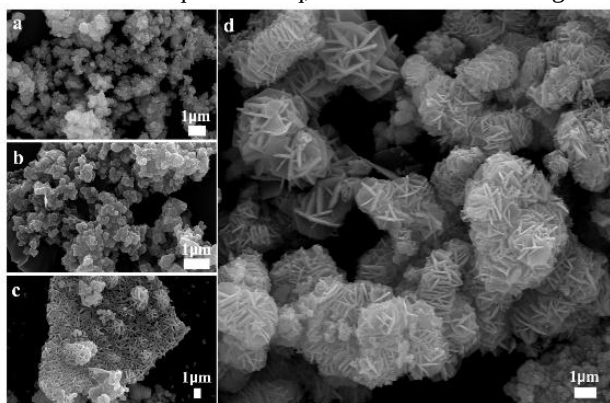


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para materiais sintetizados com ácido clorídrico a (a) 0,35eq (b) 60eq; (c) 144eq e (d) 180eq com ampliações entre 5.000-20.000x.

Os materiais sintetizados nas proporções de 0,35eq e 60eq assemelharam-se aos produzidos sem modulador, exibindo baixa cristalinidade e características predominantemente amorfas. Em contraste, as amostras H-144eq e H-180eq resultaram em um material distinto, com uma estrutura indicativa da fase hcp (do inglês, *hexagonal closed packing*) da UiO-67, refletindo um arranjo diferente das SBUs. Para validar essa hipótese, os difratogramas obtidos foram comparados com os relatados por Cliffe et al.³³, conforme ilustrado na Figura 5.

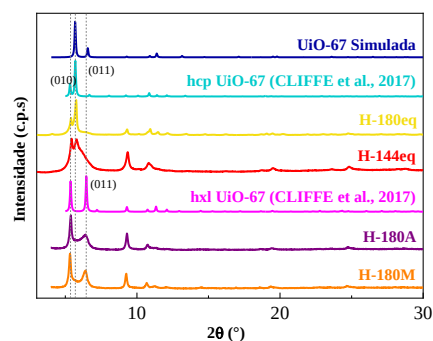


Figura 5. Difrátogramas de raios X das amostras H-144 e H-180.

A comparação dos difratogramas das amostras H-144 e H-180eq com os dados de Cliffe et al.³³ revela a presença dos picos característicos da fase hcp – referente aos planos (010) e (011) – em ambas as amostras, corroborando a teoria anteriormente discutida. Segundo esses autores, materiais com fase hcp podem apresentar desempenho superior às estruturas fcu tradicionais em certos aspectos, como maior capacidade de adsorção e atividade catalítica elevada, atribuída à maior densidade de defeitos. Esses defeitos podem surgir da ausência de ligantes ou clusters metálicos, especialmente quando agentes de cobertura competem com os ligantes orgânicos pelos sítios de coordenação, afetando a cinética da reação, a organização das SBUs, a área superficial e o tamanho dos poros. Ainda conforme Cliffe et al.³³, a formação da fase hcp foi favorecida pelo aumento da concentração de água na reação, uma vez que moléculas de H₂O atuam como agentes de cobertura – o que pode explicar a predominância da fase hcp nas amostras, dado o uso de HCl 37%. Além disso, Taddei et al.³⁵ destacam o papel dos íons Cl⁻ no equilíbrio de carga, o que também pode influenciar a estrutura formada. A fase hcp tem sido apontada como precursora de outras estruturas de SBU, como hxl e hns^{24,33}, e a transformação entre fases é uma estratégia promissora, embora ainda pouco explorada. De acordo com Ma et al.²⁴, essa conversão pode ser induzida por fatores como modulador, solvente, mecanoquímica e pressão, sendo descrita, por exemplo, a transformação da hcp UiO-67 em hxl por envelhecimento ambiental ou em hns por moagem ou ultrassom³³.

Dada a similaridade entre as amostras de hcp UiO-67 obtidas por Cliffe et al.³³ e especialmente H-180eq, a transformação de fase foi testada usando dois procedimentos experimentais adicionais para transformar a fase de hcp, conforme também relatado pelos autores: o mecanoquímico, onde a amostra foi dissolvida em metanol e mantida sob condições ambientais controladas, seguidas pela evaporação de todo o álcool (H-180M); e uma exposição ambiental, onde a amostra foi exposta a condições ambiente controladas (estufa a 25 °C) por 7 dias (H-180A). O difratograma já apresentado na Figura 5 para

essas amostras sugere a transformação de fase relatada, pois os picos de difração obtidos coincidem com aqueles relatados por Cliffe et al.³³ para hxl UiO-67. A Figura 6 mostra os resultados de microscopia para as amostras transformadas. Foi possível observar a manutenção da estrutura lamelar observada anteriormente, semelhante entre as duas amostras estudadas e também característica das estruturas hxl e hns.

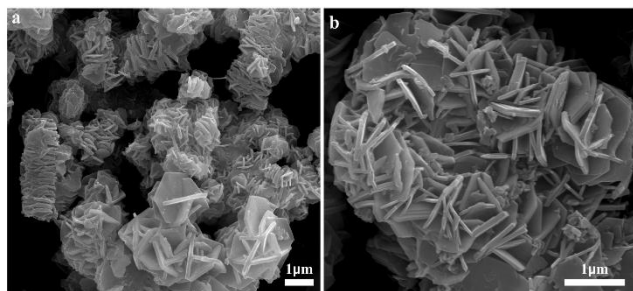


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras transformadas de fase em condições ambientais, H-180A (a), e condições mecanoquímicas, H-180M (b), com ampliações entre 9.000-19.000x.

Os resultados de análise termogravimétrica demonstraram estabilidade em torno de 500°C para todos os materiais sintetizados, com perda de massa variando entre 65-71% para as amostras FA-144eq e AA-144eq. Quando desconsiderados os materiais sintetizados na presença de ácido clorídrico, a amostra sem modulador apresentou a menor perda de massa, em torno de 64%. Essa menor estabilidade é esperada, visto que a nucleação é mais rápida, gerando um composto pouco cristalino e organizado. Além disso, a ausência do modulador reduz a perda de massa pela combustão de compostos orgânicos na estrutura, o que, em última análise, reduz a perda total de massa. Com base nas análises de TGA, a densidade de ligantes orgânicos coordenados (ou defeitos de ligantes) foi calculada para cada material, conforme apresentado na Figura 7. Vale ressaltar que, quanto menor essa razão, maior a densidade de defeitos, tendo em vista que a estrutura ideal da MOF (sem defeitos) tem razão $n_{\text{ligante orgânico}} / n_{\text{ZrO}_2}$ igual a 1.

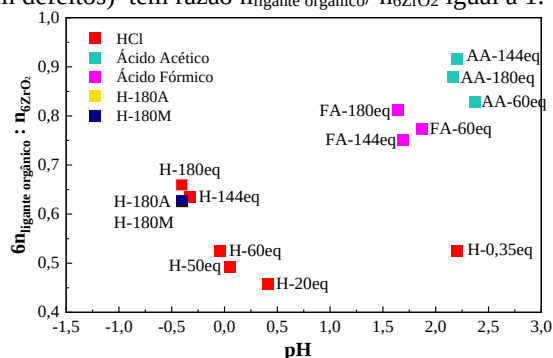


Figura 7. Densidade de ligantes coordenados ao cluster metálico em função do pH da solução de síntese.

Em geral, para o mesmo modulador, não há uma tendência definida da densidade de defeitos com a variação de sua concentração. Contudo, observou-se que a acidez apresenta um papel de relevância ao favorecimento da formação de defeitos. Os materiais sintetizados com HCl como modulador apresentaram maior densidade de defeitos que os materiais sintetizados com os ácidos fórmico e acético. Conforme já comentado, a redução controlada da quantidade de ligantes na estrutura gera a formação de vacâncias de ligantes (defeitos de ligantes orgânicos) que são compensadas por OH e H₂O. O excesso de defeitos, por outro lado pode atuar de forma negativa, já que a estabilidade da estrutura pode ser comprometida.

As vacâncias podem, potencialmente, beneficiar a capacidade de adsorção e criação de sítios, já que podem atuar em trocas iônicas para criação desses sítios e como estabilizadoras de CO₂ e de intermediários da reação. Logo, a sua presença, de forma controlada, pode manter as estruturas estáveis, porém com maior disponibilidade de sítios ativos, possibilitando melhor desempenho catalítico.

Conclusões

O presente estudo destaca a importância científica e ambiental de estruturas metalorgânicas de Zr-UiO-67, que apresentam características estruturais propícias a aplicações catalíticas e surgem como soluções promissoras para captura e conversão de CO₂ em produtos de valor agregado. A versatilidade desses materiais torna o estudo dessas estruturas indispensável para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que possam mitigar os impactos ambientais negativos da combustão de combustíveis fósseis, proporcionando fontes alternativas de energia.

Os resultados obtidos ressaltam a importância dos moduladores na reação de nucleação de MOFs, confirmando sua capacidade de controlar a reação de nucleação. Isso possibilita a síntese de materiais cristalinos de diferentes tipos e fases, gerando também defeitos que, apesar de potencialmente impactarem a estabilidade das MOFs, também podem otimizar a eficiência catalítica. Conclui-se que o uso de moduladores não apenas ajusta as propriedades estruturais das MOFs, mas também permite a síntese de materiais com características mais específicas para aplicações subsequentes, como MOFs de diferentes fases, conforme observado nesta pesquisa.

Agradecimentos

As autoras agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo projeto (ANP/FAPESP, bolsa nº

2024/10494-5 e bolsa nº 2024/11388-4), por meio do PRH 39.1, CNPq e CAPES – Código de Financiamento 001.

Referências

1. Fu, L.; Ren, Z.; Si, W.; Ma, Q.; Huang, W.; Liao, K.; Huang, Z.; Wang, Y.; Li, J.; Xu, P. J. *CO2 Util.* 2022, 66, 102260.
2. Borowski, P. F. *Energies* 2022, 15 (24), 9289.
3. Saeidi, S.; Najari, S.; Hessel, V.; Wilson, K.; Keil, F. J.; Concepción, P.; Suib, S. L.; Rodrigues, A. E. *Prog Energy Combust Sci* 2021, 85, 100905.
4. Yao, J.; Han, H.; Yang, Y.; Song, Y.; Li, G. *Appl. Sci.* 2023, 13 (2), 1169.
5. Nath, F.; Mahmood, M. N.; Yousuf, N. *Geoenergy Science and Engineering* 2024, 238, 212726.
6. Galhardo, T. S.; Braga, A. H.; Arpini, B. H.; Szanyi, J.; Gonçalves, R. V.; Zornio, B. F.; Miranda, C. R.; Rossi, L. M. J. *Am. Chem. Soc.* 2021, 143 (11), 4268–4280.
7. Guo, X.; Traitangwong, A.; Hu, M.; Zuo, C.; Meeyoo, V.; Peng, Z.; Li, C. *Energy and Fuels* 2018, 32 (3), 3681–3689.
8. Xie, F.; Xu, S.; Deng, L.; Xie, H.; Zhou, G. *Int J Hydrogen Energy* 2020, 45 (51), 26938–26952.
9. Santana, C. S.; Shine, L. S.; Vieira, L. H.; Passini, R. J.; Urquieta-González, E. A.; Assaf, E. M.; Gomes, J. F.; Assaf, J. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, 60 (51), 18750–18758.
10. Wang, J.; Zhang, G.; Zhu, J.; Zhang, X.; Ding, F.; Zhang, A.; Guo, X.; Song, C. *ACS Catal.* 2021, 11 (3), 1406–1423.
11. Tada, S.; Ochiai, N.; Kinoshita, H.; Yoshida, M.; Shimada, N.; Joutsuka, T.; Nishijima, M.; Honma, T.; Yamauchi, N.; Kobayashi, Y.; Iyoki, K. *ACS Catal.* 2022, 12 (13), 7748–7759.
12. Ma, Z.; Porosoff, M. D. *ACS Catal.* 2019, 9 (3), 2639–2656.
13. Paladino Lino, A. V.; Vieira, L. H.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. *Int J Hydrogen Energy* 2024, 51, 1122–1140.
14. Fedorov, A.; Linke, D. J. *CO2 Util.* 2022, 61, 102034.
15. Visconti, C. G.; Martinelli, M.; Falbo, L.; Fratalocchi, L.; Lietti, L. *Catal Today* 2016, 277, 161–170.
16. Rodemerck, U.; Holeňa, M.; Wagner, E.; Smejkal, Q.; Barkschat, A.; Baerns, M. *ChemCatChem* 2013, 5 (7), 1948–1955.
17. Xu, D.; Wang, Y.; Ding, M.; Hong, X.; Liu, G.; Tsang, S. C. E. *Chem* 2021, 7 (4), 849–881.
18. da Silva, A. H. M.; Vieira, L. H.; Santanta, C. S.; Koper, M. T. M.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Gomes, J. F. *Appl Catal B* 2023, 324, 122221.
19. de Paula, L. do N. R.; Gomes, J. F.; Assaf, J. M. *Catal Today* 2025, 444.
20. Heo, D. Y.; Do, H. H.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y. *Polymers* 2020, 12 (9), 2061.
21. Escobar-Hernandez, H. U.; Pérez, L. M.; Hu, P.; Soto, F. A.; Papadaki, M. I.; Zhou, H. C.; Wang, Q. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61 (17), 5853–5862.
22. Wasson, M. C.; Buru, C. T.; Chen, Z.; Islamoglu, T.; Farha, O. K. *Appl Catal A Gen* 2019, 586, 117214.
23. Kobayashi, H.; Taylor, J. M.; Mitsuka, Y.; Ogiwara, N.; Yamamoto, T.; Toriyama, T.; Matsumura, S.; Kitagawa, H. *Chem Sci* 2019, 10 (11), 3289–3294.
24. Ma, C.; Zheng, L.; Wang, G.; Guo, J.; Li, L.; He, Q.; Chen, Y.; Zhang, H. *Aggregate* 2022, 3 (1), e145.
25. Li, F.; Wang, D.; Xing, Q. J.; Zhou, G.; Liu, S. S.; Li, Y.; Zheng, L. L.; Ye, P.; Zou, J. P. *Appl Catal B* 2019, 243, 621–628.
26. Seetharaj, R.; Vandana, P. V.; Arya, P.; Mathew, S. *Arabian Journal of Chemistry* 2019, 12 (3), 295–315.
27. Wang, S.; McGuirk, C. M.; d'Aquino, A.; Mason, J. A.; Mirkin, C. A. *Adv Mater* 2018, 30 (37).
28. An, B.; Li, Z.; Song, Y.; Zhang, J.; Zeng, L.; Wang, C.; Lin, W. *Nature Catalysis* 2019, 2 (8), 709–717.
29. Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (11), 3749–3761.
30. Kaur, G.; Øien-Ødegaard, S.; Lazzarini, A.; Chavan, S. M.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P.; Olsbye, U. *Cryst Growth Des* 2019, 19 (8), 4246–4251.
31. Winarta, J.; Meshram, A.; Zhu, F.; Li, R.; Jafar, H.; Parmar, K.; Liu, J.; Mu, B. *Journal of Polymer Science* 2020, 58 (18), 2518–2546.
32. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chemistry* 2011, 17 (24), 6643–6651.
33. Cliffe, M. J.; Castillo-Martínez, E.; Wu, Y.; Lee, J.; Forse, A. C.; Firth, F. C. N.; Moghadam, P. Z.; Fairen-Jimenez, D.; Gaultois, M. W.; Hill, J. A.; Magdysyuk, O. V.; Slater, B.; Goodwin, A. L.; Grey, C. P. *J Am Chem Soc* 2017, 139 (15), 5397–5404.
34. Marshall, C. R.; Staudhammer, S. A.; Brozek, C. K. *Chem Sci* 2019, 10 (41), 9396–9408.
35. Taddei, M.; Van Bokhoven, J. A.; Ranocchiari, M. *Inorg Chem* 2020, 59 (11), 7860–7868.