

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Поляков Владимир Андреевич

**Влияние методики синтеза металл-органических координационных
полимеров семейства ZIF на их сорбционные свойства и стабильность**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2021

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов и кафедре физической и коллоидной химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: **Солдатов Александр Владимирович**
доктор физико-математических наук, профессор, научный руководитель МИИ Интеллектуальных материалов ЮФУ (г. Ростов-на-Дону)

Официальные оппоненты: **Митченко Сергей Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института «Нанотехнологий и новых материалов» ФГБОУ ВО «Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. Платова» (г. Новочеркасск)

Исаева Вера Ильинична
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 Федерального государственного учреждения науки «Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН» (г. Москва)

Защита состоится 10 февраля 2022 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета ЮФУ02.01 по химическим наукам при Южном федеральном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д.194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21-Ж, 2 этаж и на сайте <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1295639/>.

Отзыв (в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять простым письмом в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ02.01 при ЮФУ по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д.194/2, НИИ физической и органической химии ЮФУ, учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ02.01 Душенко Галине Анатольевне (а также в формате .pdf – на e-mail: gadushenko@sfedu.ru).

Автореферат разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ЮФУ02.01,
доктор химических наук

Душенко Г.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В современном мире остро стоит вопрос охраны окружающей среды, который тесно связан с проблемой экологичности и истощаемости природных ископаемых источников энергии (природный газ, нефть, уголь). В данный момент активно развиваются и внедряются альтернативные источники энергии, например, использующие энергию, запасенную в ядрах тяжелых элементов, таких как уран, торий и плутоний. Так, ^{235}U используется в качестве топлива для реакций деления ядер на атомных электростанциях (АЭС). Однако, контролирование самоподдерживающейся цепной реакции – очень тонкий и сложный процесс, который сопряжен с риском разрушения оболочки активной зоны и, следовательно, выбросом высокоактивных продуктов деления в окружающую среду. Одними из наиболее опасных радионуклидов являются изотопы иода ^{129}I и ^{131}I , вызывающие помимо лучевой болезни также тяжелые поражения щитовидной железы вплоть до злокачественных новообразований. Таким образом, поиск материалов, эффективно связывающих иод является актуальной задачей.

Одним из многообещающих кандидатов на роль нового экологичного и возобновляемого источника энергии является водород. В связи с этим возникает проблема очистки и селективного отделения водорода от газовых смесей. Поэтому другой важной задачей становится поиск соединений, способных избирательно сорбировать водород.

Обе проблемы могут быть решены путём использования высокопористых металл-органических координационных полимеров (МКП) семейства ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework). Однако, свойства этих материалов во многом зависят от метода синтеза. Для правильной сборки структуры необходимо тонко подбирать условия синтеза. В качестве объектов изучения в данной работе выбраны моно- и биметаллические МКП типа ZIF-8 топологии содалита, которые характеризуются большими значениями удельной площади внутренней поверхности, высокой

химической и термической стабильностью, а также моно- и биметаллические МКП типа ZIF-7, позволяющие селективно поглощать водород из газовых смесей.

Степень разработанности темы исследования. Благодаря своей уникальной пористой 3D-структуре металл-органические координационные полимеры вызывают всё больший интерес у исследователей. Такие материалы характеризуются высокими значениями площади внутренней поверхности, а также прекрасными сорбционными свойствами. При этом варьирование состава МКП позволяет менять сорбционную активность вплоть до получения материалов, селективных к определённым молекулам. Соединения класса МКП могут применяться для хранения/разделения газов, в гетерогенном катализе, а также в качестве различных сенсоров. Анализ литературных данных, посвященных металлорганическим координационным полимерам типа ZIF-8/ZIF-67, показал важность правильного подбора условий синтеза для получения высокопористых материалов необходимой топологии. Однако, описанные в литературе методы синтеза часто требуют использования токсичных растворителей и/или большого избытка линкера. К тому же, не существует универсальной методики получения материалов с различным относительным содержанием Zn/Co.

Цель работы – определение фундаментальных закономерностей влияния методики и параметров синтеза на структуру, состав и сорбционные свойства металл-органических координационных полимеров семейства ZIF.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи: экспериментальное определение влияния параметров синтеза на размер и морфологию частиц ZIF-8; установление закономерностей адсорбции галогенов из растворов полярных и неполярных сред, а также стабильности при изменении pH материалов типа ZIF-8 в зависимости от методики синтеза; установление

фундаментальных связей между составом металлических центров материалов семейства ZIF-8 и гибкостью каркаса; экспериментальное определение влияния состава металлических центров на процесс и эффективность сорбции галогенов из газовой фазы; экспериментальное определение влияния параметров синтеза на фазовый состав и сорбционную активность ZIF-7; установление взаимосвязей между параметрами синтеза, составом металлических центров материалов типа ZIF-7 и их способностью к специфической адсорбции водорода.

Научная новизна. Впервые разработан экологичный гидротермальный метод синтеза, позволяющий с высоким выходом получать высокопористый однофазный ZIF-8. При этом синтез является «зеленым» и не требует многократного избытка линкера. Полученный материал модифицирован молекулами триэтиламина (ТЭА), что позволяет стабилизировать его в кислых средах. Разработан универсальный микроволновый метод синтеза, позволяющий получать как моно-, так и биметаллические Zn/Co-ZIF-8, а также замещать линкер с образованием чистой фазы ZIF-7 аналогичной содалитовой топологии. Исследован механизм сорбции иода материалами с различным соотношением Zn/Co, а также получен материал ZIF-7, пригодный для селективного выделения водорода из газовых смесей.

Теоретическая и практическая значимость работы. По результатам данной работы была разработана методика эффективного синтеза ZIF-8 в водной среде без использования токсичных прекурсоров, позволяющая масштабировать процесс синтеза. Также разработан микроволновый способ синтеза, позволяющий не только с высокой скоростью синтезировать Zn-ZIF-8, но также замещать цинк кобальтом внутри каркаса и 2-метилимидазол на другой имидазольный линкер в пределах содалитовой топологии. Полученные материалы на основе ZIF-8 могут быть использованы для сорбции радиоактивного иода из газовой и жидкой фаз, а МКП ZIF-7 для селективного выделения водорода из газовых смесей.

Методология и методы исследования. Синтез материалов проводился в тефлоновом автоклаве Berghof BR-200 и микроволновых печах SEM Mars6 и Discover. Для установления кристаллической структуры синтезированных веществ были использованы: порошковая рентгеновская дифракция и XANES-спектроскопия. Состав получаемых соединений контролировался методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгено-флуоресцентного анализов, а также методом картирования SEM-EDX. Пористость оценивалась методом Брунауэра-Эммета-Теллера на анализаторе площади поверхности ASAP 2020. Морфология частиц контролировалась методами просвечивающей электронной микроскопии. Оптические спектры растворов I_2/Br_2 получены на UV-Vis спектрофотометре Shimadzu UV-2600.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Варьирование параметров синтеза позволяет контролировать размер и морфологию частиц ZIF-8.
 - гидротермальный синтез позволяет контролировать размер частиц варьируя концентрацию триэтиламина (ТЭА) и модифицировать полученный материал молекулами ТЭА.
 - микроволновый синтез приводит к получению наночастиц и является универсальным: позволяет заменять в каркасе и металл и линкер без изменения фазового состава;
- 2) Применение гидротермального метода синтеза ZIF-8 позволяет модифицировать материал молекулами ТЭА. Это приводит к:
 - улучшению эффективности сорбции иода.
 - предотвращению разрушения каркаса в кислой среде;
- 3) Замещение цинка кобальтом в металлическом кластере ZIF-8 влияет на процесс сорбции иода из газовой фазы.

Апробация. Материалы диссертации представлялись и обсуждались на 7-ой международной конференции для молодых исследователей «Smart Nanomaterials» (Ростов-на-Дону, 2018 г.); международной конференции «Опасные явления» (Ростов-на-Дону, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 7 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, регистрируемых в базах данных «Scopus» и Web of Science и 2 тезиса докладов.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав и списка литературы. Введение содержит актуальность работы и постановку задач. В первой главе проведён обзор литературы по теме исследования. В главах со второй по четвертую изложены и обсуждаются полученные в работе результаты. Основной текст изложен на 126 страницах, содержит 47 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 265 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Основное содержание работы

1. Введение

Во введении описана актуальность и научная новизна исследования, сформулирована основная цель и задачи диссертационной работы.

2. Обзор литературы

В первой главе проведён обзор литературы. Дана краткая характеристика класса веществ, относящихся к высокопористым металлорганическим координационным полимерам, приведены основные способы получения биметаллических МКП. Более подробно рассмотрено одно из семейств МКП, в литературе именуемое как ZIF. Уделено внимание их структурным особенностям. Детально рассмотрен представитель данного семейства – ZIF-8, имеющий топологию содалита. Обсуждено его строение и, в частности, структурная лабильность каркаса, в литературе именуемая эффектом «открытия ворот». Сформулирована проблема поиска экологичного и экономичного способа получения ZIF-8 с высоким выходом. Рассмотрены возможные применения материалов на основе ZIF-8, особое внимание уделено возможности адсорбции иода и преимущества этого типа МКП перед другими сорбентами. В этой же части обзора обсуждается возможность изоморфной замены цинка на кобальт: описаны методы синтеза биметаллических Zn/Co-ZIF-8, а также возможность применения продуктов их пиролиза в качестве электрокатализаторов. Заключительной частью литературного обзора является анализ строения и свойств другого представителя ZIF содалитовой топологии – ZIF-7. Описаны 3 изомерные формы этого МКП (ZIF-7 I, ZIF-7 II, ZIF-7 III), их взаимные переходы, а также методы синтеза и условия, необходимые для синтеза определённого изомера. Обсуждено также применение ZIF-7 в качестве сепаратора газов.

3. Методики эксперимента

Во второй главе представлено подробное описание методик эксперимента

3.1 Используемые материалы

Перечислены реактивы, использованные при проведении исследований с указанием их чистоты.

3.2 Методы анализа

Профили порошковой рентгеновской дифракции получены на дифрактометре D2 PHASER (Bruker, Billerica, MA, USA) с геометрией Брэгга–Брентано с использованием длины волны $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å). Данные были собраны в диапазоне 2θ от 5 до 90° с шагом 0,02° и временем накопления 0,1 с.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) проводили на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai G2 Spirit TWIN, работающем при ускоряющем напряжении 80 кВ. Определение размеров частиц на ПЭМ изображениях было выполнено в программном комплексе Digimizer. Для построения распределения было проанализировано от 100 до 400 частиц каждого образца.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проводили на спектрометре M4 Tornado (Bruker, Billerica, MA, USA), оборудованном детектором XFlash 430, в диапазоне от 0 до 24 кэВ.

Удельные площади поверхности (Specific Surface Area (SSA)) и пористость определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по изотерме физисорбции азота, полученной при температуре -196 °С на анализаторе площади поверхности ASAP 2020 (Micromeritics). Перед измерением образцы активировали при 200 °С в течение 24 ч в динамическом вакууме. Изотермы адсорбции-десорбции водорода также были измерены при -196 °С.

ИК-спектры регистрировали в режиме пропускания на спектрометре Vertex 70 (Bruker) с разрешением 2 cm^{-1} на образцах, приготовленных методом

гранулирования KBr, а также в геометрии ATR (Attenuated total reflectance) с использованием детектора МСТ и прибора Bruker Platinum ATR. Спектры измеряли в диапазоне от 5000 до 30 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ и 64 сканов. Образец сравнения – воздух.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на анализаторе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch) с образцами, удерживаемыми в корундовых тиглях в непрерывном потоке азота или в потоке воздуха со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Оптические спектры растворов I₂/Br₂ в метаноле/гексане регистрировали до сорбционных экспериментов и после перемешивания с порошком ZIF-8 в течение 5, 15 и 30 мин. Измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Спектры поглощения контролировались в диапазоне 190-900 нм с соответствующими растворителями в качестве эталона.

Z-потенциалы и значения pH суспензий образцов ZIF-8 в воде регистрировали на Stabino Charge Mapping (Microtrac). Измерения проводились при температуре окружающей среды в тефлоновых вставках.

Картирование SEM-EDX было выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (с безазотным детектором X-Act ADD) на детекторе Silicon Drift (ADD) с разрешением 133 эВ, скорости счета 20000 имп/сек, площадью кристалла 10 мм² и SATW окном.

Экспериментальные спектры XANES К-края Co (7709 эВ) и К-края Zn (9659 эВ) были измерены для биметаллических образцов Zn_{1-x}Co_xC₈H₁₀N₄ с использованием рентгеновского спектрометра Rigaku R-XAS Looper. Был использован вольфрамовый катод и кристаллический монохроматор Ge (311). Напряжение рентгеновской трубки и ток во время измерений на К-крае Co составляли 20 кВ и 70 мА, соответственно, тогда как для измерений на К-крае Zn напряжение снижалось до 11 кВ. Заполненный газом пропорциональный счетчик (газ аргон при давлении 300 мбар) использовался для регистрации интенсивности падающего излучения, в то время как сцинтилляционный детектор использовался для регистрации проходящего излучения.

3.3 Синтез материалов

3.3.1 Гидротермальный синтез ZIF-8

К 2-метилимидазолу в 25 мл деионизированной воды прибавляли определённый объём триэтиламина (ТЭА) (2,6 и 26 экв.), после чего образовавшийся раствор смешивали с равным объёмом водного раствора $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Затем полученную смесь переносили в тefлоновую ампулу и помещали в автоклав. Раствор выдерживали 24 ч при температуре 120 °С. После охлаждения осадок отделяли центрифугированием при 12 000 об/мин в течение 15 минут и промывали 3 раза деионизированной водой. После промывания образцы сушили на воздухе при температуре 60 °С в течение 12 ч. ZIF-8, полученные данным гидротермальным методом, содержащие 2,6 и 26 экв. ТЭА, получили маркировку ST и обозначены как ZIF-8_2.6_ST и ZIF-8_26_ST, соответственно.

3.3.2 Микроволновый синтез моно- и биметаллических Zn/Co-ZIF-8

К 2-метилимидазолу в 25 мл диметилформаида (ДМФА) прибавляли 0,8 мл триэтиламина, после чего образовавшийся раствор смешивали с равным объёмом раствора чистого нитрата цинка, смеси нитратов цинка и кобальта с содержанием кобальта в 1, 5, 25, 50 мол.% или чистого нитрата кобальта в ДМФА. Затем полученную смесь переносили в тefлоновые ампулы, которые помещали в микроволновый реактор SEM Mars6 и нагревали их 15 минут при температуре 140 °С и облучении мощностью 600 Вт. После охлаждения осадки отделяли центрифугированием при 12 000 об/мин в течение 15 минут, промывали 2 раза ДМФА и 1 раз изопропанолом. После промывания материалы сушили на воздухе при температуре 60 °С в течение 12 ч. Все полученные ZIF, содержащие даже минимальное количество кобальта имели сине-фиолетовую окраску различных оттенков. Образцы, полученные данным микроволновым методом, получили маркировку MW и обозначены как: ZIF-8_2.6_MW, $99Zn1Co_{2.6_MW}^*$, $95Zn5Co_{2.6_MW}$, $75Zn25Co_{2.6_MW}$, $50Zn50Co_{2.6_MW}$ и ZIF-67_2.6_MW.

Образец * использовался только при исследовании продуктов термического разложения ZIF.

3.3.2.1 Термическое разложение моно- и биметаллических Zn/Co-ZIF-8

Образцы, полученные микроволновым методом, содержащие 0, 1, 5, 25, 50 и 100% кобальта сжигали в муфельной печи при 500 °С в течение 2 ч. Полученные продукты были маркированы как 100Zn0Co, 99Zn1Co, 95Zn5Co, 75Zn25Co, 50Zn50Co, 0Zn100Co, соответственно.

3.3.3 Оптимизация микроволнового синтеза ZIF-7 в различных растворителях

Гексагидрат нитрата цинка 0,0812 г (0,27 ммоль) и бензимидазол 0,086 г (0,73 ммоль) растворяли в 5 мл ДЭФА (образец ZIF-7 DEF) или ДМФА (образец ZIF-7 DMF).

Для синтеза двух других образцов была приготовлена смесь ДМФА и толуола в объемном соотношении 3/1 (раствор D/P). Затем гексагидрат нитрата цинка 0,1098 г (0,35 ммоль) растворяли в 2,5 мл раствора D/P. Отдельно 0,086 г (0,73 ммоль) бензимидазола растворяли в 2,5 мл раствора D/P (образец ZIF-7 D/P). ТЭА (126 мкл) добавляли к раствору бензимидазола для получения образца ZIF-7 D/P ТЕА. После этого смешивали растворы нитрата цинка и бензимидазола.

Затем все полученные растворы переносили в стеклянные ампулы на 10 мл и помещали в микроволновую печь CEM Discover. Синтез проводили при 140 °С, мощности 75 Вт и перемешивании в течение 15 мин. После охлаждения растворов до комнатной температуры осадки отделяли центрифугированием при 12 000 об/мин в течение 15 минут и промывали 2 раза ДМФА и 1 раз изопропанолом. Затем образцы сушили при 60 °С в течение ночи. Синтезированные образцы обозначены как: ZIF-7 DEF, ZIF-7 DMF, ZIF-7 D/P и ZIF-7 D/P ТЕА.

3.3.4 Синтез моно- и биметаллических Zn/Co-ZIF-7

Гексагидрат нитрата цинка, смесь гексагидратов нитрата цинка и нитрата кобальта(II) в молярном соотношении 1:1 или чистый гексагидрат нитрата кобальта(II) растворяли в 5 мл ДМФА или D/P ТЕА. Отдельно готовили раствор

бензимидазола в 5 мл растворителя. К раствору линкера прибавляли триэтиламина. Полученные растворы смешивали в стеклянной ампуле и переносили в микроволновый реактор CEM Discover. Смесь нагревали при температуре 140 °С, мощности 75 Вт и перемешивании в течение 15 мин. После охлаждения осадки отделяли центрифугированием при 12 000 об/мин в течение 15 минут и промывали 2 раза ДМФА и 1 раз изопропанолом. После промывания материалы сушили на воздухе при температуре 60 °С в течение 12 ч. Синтезированные образцы обозначены как: Zn_ZIF-7 DMF, ZnCo_ZIF-7 DMF, Co_ZIF-7 DMF, Zn_ZIF-7 D/P TEA, ZnCo_ZIF-7 D/P TEA и Co_ZIF-7 D/P TEA.

3.4 Сорбционные эксперименты

3.4.1 Сорбция иода из газовой фазы материалами ZIF-8

Для эксперимента по сорбции иода из газовой фазы материалы ZIF-8_2.6_MW, ZIF-67_2.6_MW, а также все биметаллические ZIF были спрессованы в тонкие таблетки и активированы в муфельном шкафу в течение 4 ч при 200 °С для удаления из пор гостевых молекул растворителя, ТЭА и других легколетучих соединений. После этого таблетку помещали на металлическую подставку и переносили в стеклянный бюкс с кристаллами иода. Затем бюкс плотно закрывали пробкой на шлифе и нагревали до 110 °С. После полной сублимации иода образцы выдерживали в этой атмосфере в течение часа.

Затем бюксы вскрывали и нагреванием удаляли избыток иода с поверхности таблеток, а затем охлаждали. Полученные материалы были обозначены как ZIF-8_2.6_MW + I₂, 95Zn5Co_2.6_MW + I₂, 75Zn25Co_2.6_MW + I₂, 50Zn50Co_2.6_MW + I₂ и ZIF-67_2.6_MW + I₂. Часть каждого из этих образцов дополнительно нагревали при 250 °С в течение 2 ч на воздухе. Таким образом, было получено еще 5 образцов: ZIF-8_2.6_MW + I₂ + T, 95Zn5Co_2.6_MW + I₂ + T, 75Zn25Co_2.6_MW + I₂ + T, 50Zn50Co_2.6_MW + I₂ + T и ZIF-67_2.6_MW + I₂ + T.

Также было проведено два дополнительных эксперимента для отслеживания процесса аморфизации во время сорбции иода. Во-первых, было исследовано влияние количества иода на процесс аморфизации. Для этого был использован

образец ZIF-8_2.6_MW с кристаллами иода с весовым соотношением ZIF-8 : I₂ равным 2:1 , 1:1 и 1:2. Полученные образцы были обозначены как ZIF-8_2.6_MW + I₂-1, ZIF-8_2.6_MW + I₂-2 и ZIF-8_2.6_MW + I₂-3, соответственно. Во-вторых, было исследовано влияние температуры сорбции иода. Эксперименты по сорбции иода с ZIF-8 и ZIF-67 были повторно проведены при 60 °С. Таким образом были получены образцы ZIF-8_2.6_MW + I₂_60 и ZIF-67_2.6_MW + I₂_60.

2.4.2 Сорбция хлора из газовой фазы

Для эксперимента по адсорбции хлора были использованы три исходных образца: ZIF-8_2.6_MW, 50Zn50Co_2.6_MW и ZIF-67_2.6_MW. Газообразный хлор получали реакцией соляной кислоты с твёрдым KMnO₄. Каждый образец обрабатывали хлором при комнатной температуре в течение 50 минут. Полученные образцы были обозначены как ZIF-8_2.6_MW + Cl₂, 50Zn50Co_2.6_MW + Cl₂ и ZIF-67_2.6_MW + Cl₂.

2.4.3 Сорбция иода и брома из жидкой фазы

Для сорбционных экспериментов из жидкой фазы было приготовлено четыре раствора. 117,6 мг иода растворяли в 100 мл метанола или гексана для достижения концентрации 4,6 ммоль/л. Жидкий бром (74 мг) растворяли в 100 мл метанола или гексана с получением растворов той же концентрации. Анализу были подвержены материалы ZIF-8_2.6_ST, ZIF-8_2.6_MW и ZIF-8_26_ST. Порошки ZIF-8 (100 мг) добавляли к 10 мл соответствующих растворов иода/брома и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут. Чтобы проследить процесс сорбции, были отобраны аликвоты 2 мл растворов после 5, 15 и 30 мин перемешивания и измерены их спектры UV-Vis.

4. Обсуждение полученных результатов

4.1 Характеризация моно- и биметаллических ZIF-8

Согласно анализу порошковых рентгенограмм, все образцы являются высококристаллическими и изоструктурными по отношению к ZIF-8. Профили

полностью согласуются с литературными данными. Данные ИК-спектроскопии показали полосы, характерные для 2-метилимидазола, однако, можно наблюдать и различия. Образцы, синтезированные в воде гидротермальным методом, содержат пики, характерные для триэтиламина (Рис. 1).

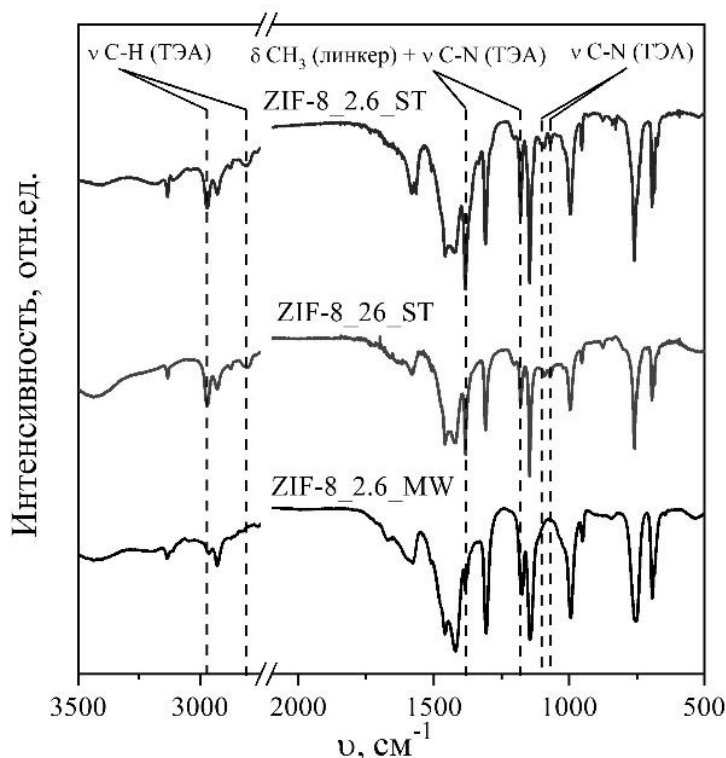


Рисунок 1 – ИК спектры образцов ZIF-8, полученных гидротермальным и микроволновым способом

Таким образом, можно сделать вывод, что образовавшиеся гидротермальные материалы модифицированы молекулами ТЭА. При этом как показал анализ данных ПЭМ, образцы, синтезированные в гидротермальных условиях, образуют более крупные частицы, причём увеличение содержания молекул ТЭА влечёт уменьшение размера образующихся частиц. Образец ZIF-67_2.6_MW содержал более крупные частицы в сравнении с другими микроволновыми материалами. Это может быть связано с меньшей термодинамической стабильностью кристаллитов в процессе их роста при термических флуктуациях и их разрушением в пользу роста уже сформированных кристаллов. Методом ТГА была оценена термическая стабильность всех полученных образцов. Все профили имели сходную форму, однако характеризовались различной термостабильностью.

Было замечено, что увеличение содержания кобальта в каркасе приводит к уменьшению термической устойчивости материалов (Таблица 1).

Таблица 1 – Состав металлического кластера, оцененный по данным РФА, а также зависимость термостабильности каркаса от соотношения Zn/Co

| Маркировка образца | Используемые кол-ва Zn/Co | | Данные РФА | | Термическая стабильность, °С |
|--------------------|---------------------------|------|------------|-------|------------------------------|
| | Zn | Co | Zn | Co | |
| ZIF-8_MW | 1 | 0 | - | - | 449 |
| 95Zn5Co_MW | 0,95 | 0,05 | 0,968 | 0,032 | 412 |
| 75Zn25Co_MW | 0,75 | 0,25 | 0,785 | 0,215 | 395 |
| 50Zn50Co_MW | 0,5 | 0,5 | 0,55 | 0,45 | 381 |
| ZIF-67_MW | 0 | 1 | - | - | 360 |

С другой стороны, данные РФА показывают уменьшенное содержание кобальта в материалах в сравнении с количествами прекурсора, вводимого в синтез. Эти два факта могут быть связаны с бóльшим сродством кобальта к кислороду, чем к азоту, а также его более предпочтительной октаэдрической координацией, в результате чего кобальту термодинамически менее выгодно образовать кобальт-азотный тетраэдр, и он стремится скорее его разрушить и перейти в кобальт-кислородный октаэдр. Данное предположение подтверждается анализом ПЭМ высокого разрешения продуктов сжигания ZIF на воздухе при 550 °С (Рис. 2).

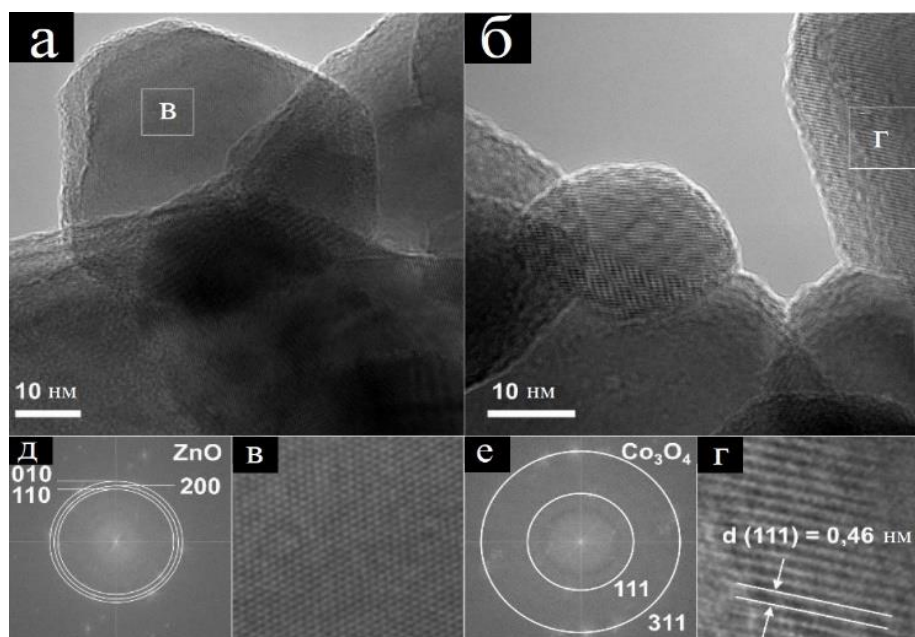


Рисунок 2 – ПЭМ высокого разрешения образцов 100Zn0Co (а), 99Zn1Co (б) и 0Zn100Co (в); на каждой из фотографий была выделена квадратная область и представлена ниже при увеличении (области (д), (ж), (и)); для каждой из увеличенных областей было определено межплоскостное расстояние методом быстрого преобразования Фурье (г), (е), (з)

По этим данным были построены электронные дифракции выделенных областей, а также определено межплоскостное расстояние. Отражения в случае продукта сжигания ZIF-8 соответствуют фазам вюрцита с тетраэдрической координацией цинка, а в случае ZIF-67 – шпинели с тетраэдрической и октаэдрической координацией кобальта. Анализ продуктов сжигания на воздухе биметаллических ZIF методом быстрого преобразования Фурье показывает, что кобальт с содержанием до 5 мол.% включается в структуру вюрцита. Образец 75Zn25Co содержит небольшую примесь фазы шпинели Co_3O_4 , а в 50Zn50Co наблюдается уже две фазы: вюрцита и шпинели. Эти выводы подтверждены также анализом околкараевой (~ 7700 эВ) области в спектрах XANES для ZIF-67_2.6_MW и биметаллических материалов.

Для всех синтезированных образцов были измерены изотермы адсорбции азота (на рис. 3 приведены только для ZIF-8_2.6_MW и ZIF-67_2.6_MW).

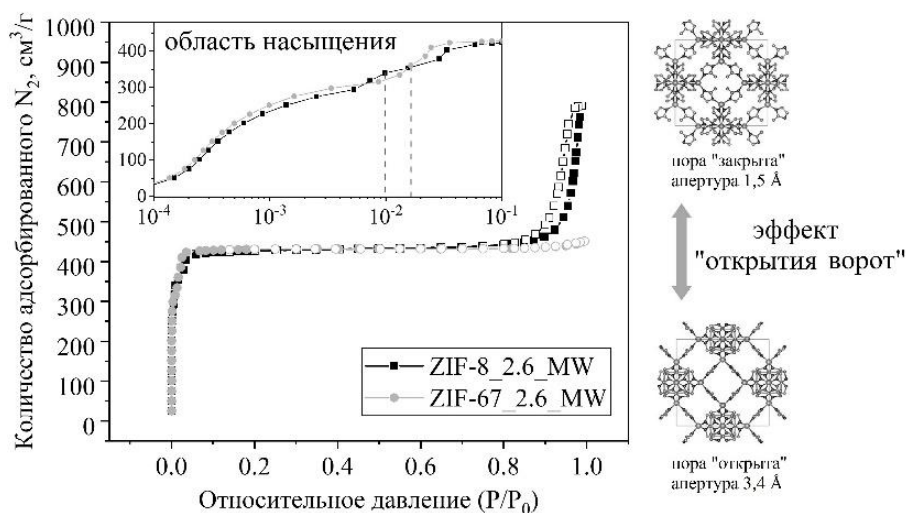


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции микроволновых образцов ZIF-8 и ZIF-67.

Пунктирные линии отвечают давлению, при котором наблюдается эффект «открытия ворот». Полные маркеры представляют собой адсорбционные ветви изотерм, а пустые – десорбционные

Все они могут быть отнесены к типу I в соответствии с классификацией IUPAC, их форма типична для микропористых материалов. Все синтезированные материалы характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности со средним значением около $1550 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако, область насыщения имеет некоторые различия. В ней наблюдаются участки более резкого повышения сорбционной ёмкости. Это явление в литературе называют эффектом «открытия ворот» (Рис. 4). Он реализуется на частоте колебаний в $64,6 \text{ см}^{-1}$ и связан с поворотом линкеров вокруг связей металл-азот в четырёхлинкерной апертуре, что приводит к её увеличению с $1,5$ до $3,4 \text{ \AA}$, в результате чего большее количество молекул азота может проникнуть в полость поры. При этом «открытие ворот» в случае ZIF-67 находится в области более высоких давлений, в сравнении с цинковым материалом. Этот факт может быть связан с большей жесткостью каркаса из-за меньшей длины связи кобальт-азот.

4.2 Характеризация материалов после сорбции иода из газовой фазы

Из анализа профилей порошковой рентгеновской дифракции (Рис. 4а) образцов до сорбции иода, после сорбции иода и после нагревания, можно видеть,

что после сорбции иода образцы теряют дальний порядок, т.е. образуют т.н. стекла. Это одно из свойств металл-органических координационных полимеров, описанных в литературе. После нагревания наблюдается разрушение прежней фазы ZIF-8 и образование некой новой.

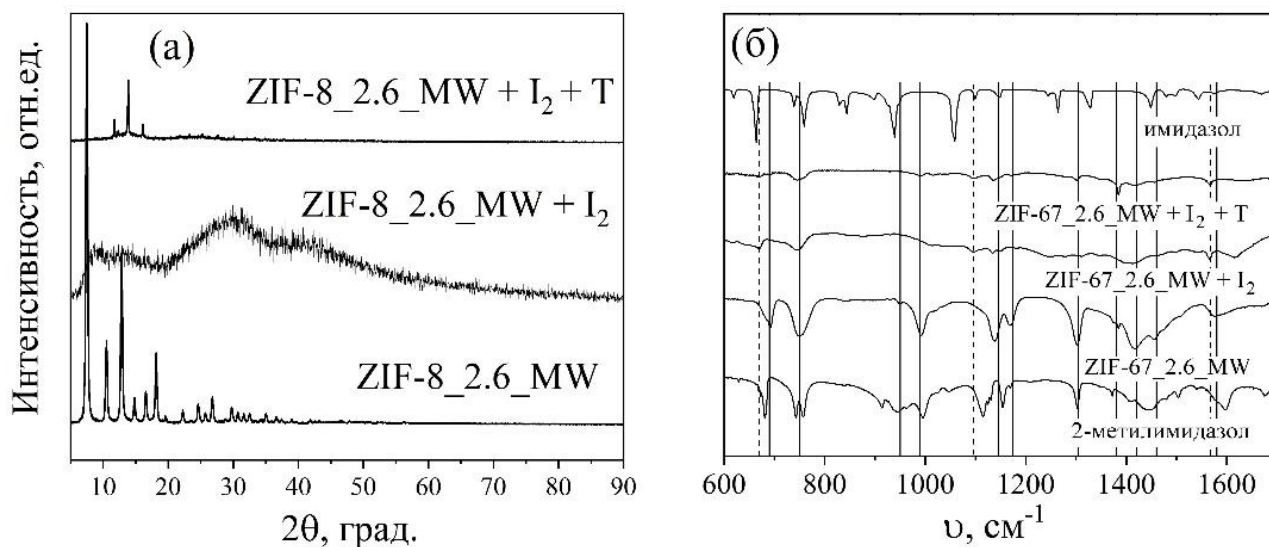


Рисунок 4 – профили рентгенограмм (а) и ИК спектров (б)

Наиболее существенные изменения в ИК спектрах после насыщения иодом и после дополнительного нагревания связаны с колебаниями метильной группы 2-метилимидазола. Интенсивность пиков, присвоенных отдельным колебаниям метильной группы, уменьшилась, а линии, связанные с колебаниями имидазольного кольца, трансформировались из спектра, подобного 2-метилимидазолу, в спектр, подобный имидазолу. Более того, увеличение содержания кобальта в образце приводит к более выраженным изменениям в спектрах. На рисунке 4б ИК спектры представлены на примере ZIF-67_2.6_MW, т.к. в его спектре изменения наиболее выражены. В структуре цинкового ZIF-8 после насыщения иодом все линкеры 2-метилимидазола повернуты и метильные группы не находятся в полостях, в то время как в менее гибком каркасе ZIF-67 вращение линкеров затруднено и взаимодействие группы CH_3 с крупными поляризованными молекулами иода приводят к изменениям в ИК-спектрах.

На рисунке 5 представлены данные по содержанию иода методами ТГА и РФА.

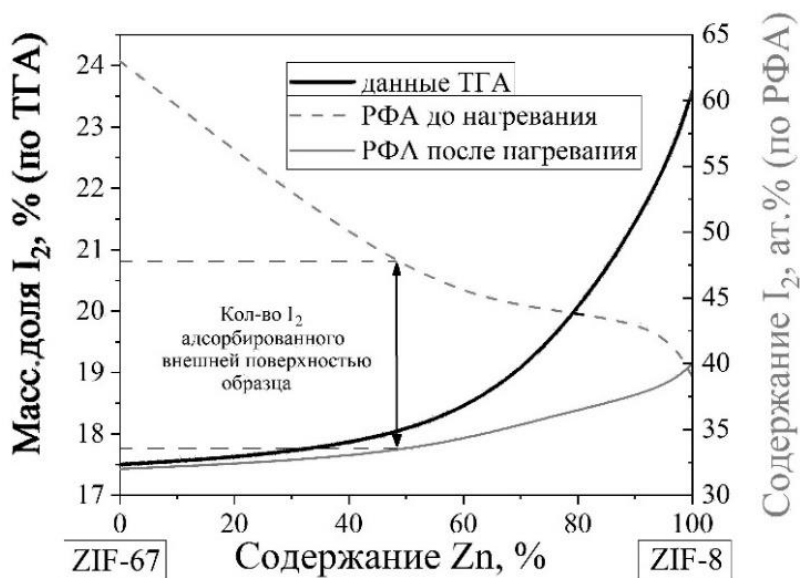


Рисунок 5 – содержание иода в зависимости от содержания кобальта в каркасе, полученное методами ТГА и РФА

Можно видеть, что данные РФА до нагрева показывают увеличение содержания иода с увеличением содержания кобальта, в то время как данные ТГА показывают обратную зависимость. Однако, после нагрева данные РФА показывают зависимость подобную ТГА, т.е. уменьшение содержания иода при увеличении содержания кобальта. Т.к. нагревание позволяет удалить иод только с поверхности образца, то разница между «до нагрева» и «после нагрева» показывает количество иода физисорбированного внешней поверхностью, и эта величина растёт с ростом содержания кобальта.

Таким образом введение кобальта в структуру каркаса позволяет менять механизм сорбции иода из газовой фазы.

Также можно наблюдать тенденцию увеличения температуры высвобождения иода с увеличением содержания цинка. Этот факт коррелирует с ростом термостабильности каркаса, так как иод внутри пор удаляется только при полном разрушении каркаса.

4.3 Характеризация материалов после сорбции хлора из газовой фазы

Дифракционный анализ образцов ZIF после обработки хлором выявил разложение исходной кристаллической структуры (Рис. 6а). Это также было

подтверждено исследованием ИК спектров. Низкочастотная область показывает, что колебания связей Zn—N исчезают после обработки хлором. (Рис. 6б).

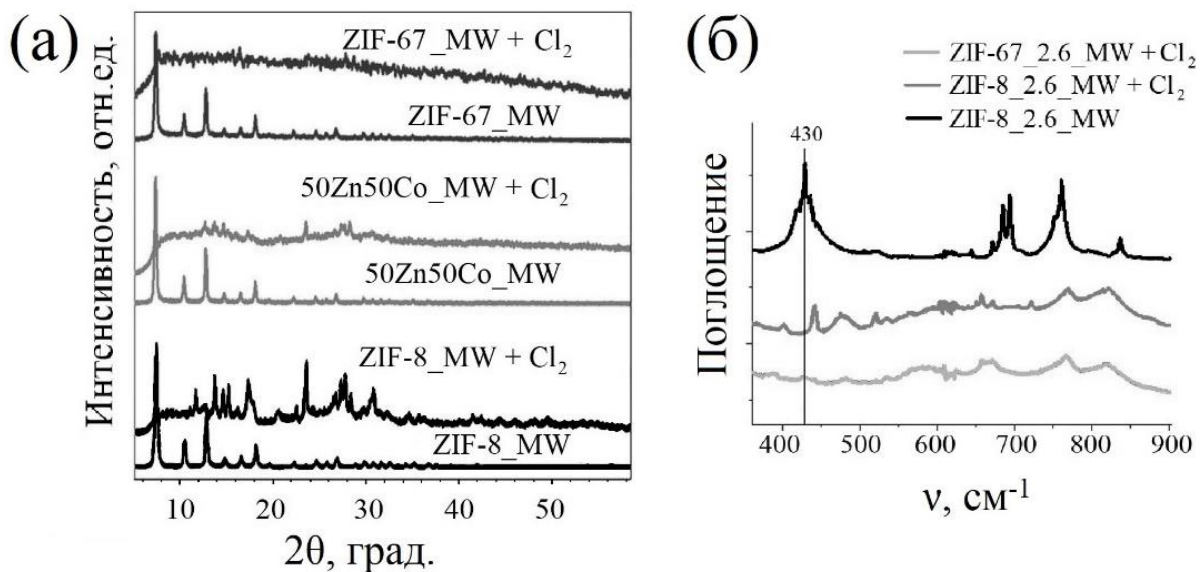


Рисунок 6 – профили рентгенограмм (а) и ИК спектров (б) образцов до и после насыщения хлором

4.4 Характеризация материалов после сорбции иода и брома из жидкой фазы

Для выяснения роли ТЭА в процессе сорбции из жидкой фазы была исследована сорбция брома и иода из их растворов в гексане и метаноле образцами ZIF-8_2.6_ST, ZIF-8_2.6_MW и ZIF-8_26_ST. В обоих растворителях сорбция брома всеми синтезированными образцами происходит очень быстро, и через 5 минут пики поглощения брома в метаноле или гексане уже не были обнаружены. Однако, сорбция иода выявила некоторые тенденции. И если сорбция иода из гексана и метанола гидротермальными образцами происходила так же быстро и количественно, как и сорбция брома, то микроволновый образец даже через 30 минут смог адсорбировать только половину растворённого в гексане иода (Рис. 7а).

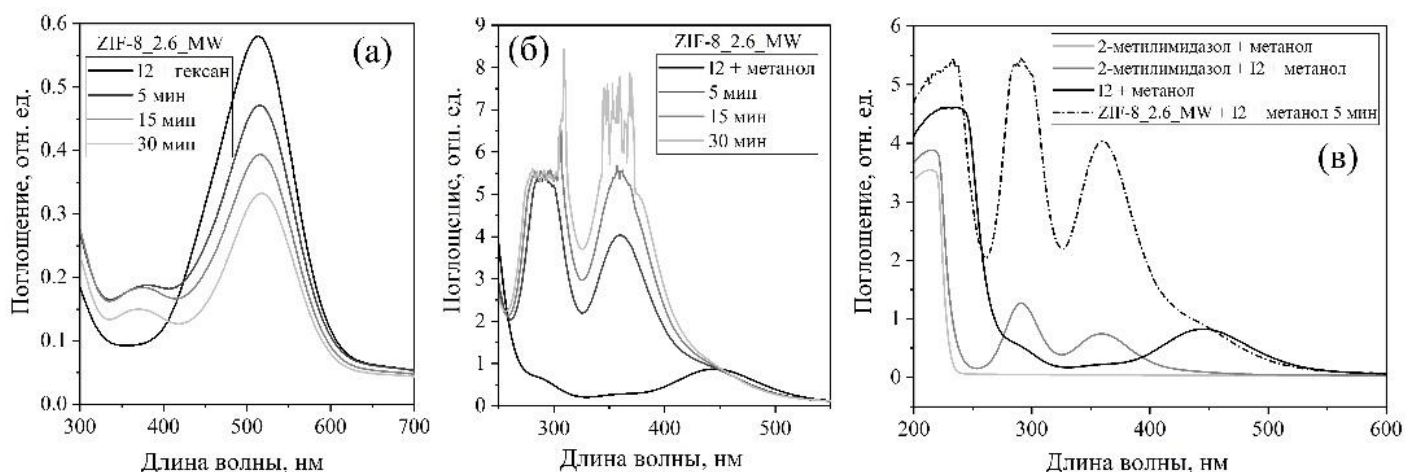


Рисунок 7 – UV-Vis спектры иода в гексане (а) и метаноле (б) после контакта с ZIF-8_2.6_MW; UV-Vis спектры возможных компонентов раствора иода в метаноле после контакта с образцом ZIF-8_2.6_MW

Более эффективный процесс сорбции гидротермальными образцами можно объяснить взаимодействием иода с молекулами ТЭА, находящимися внутри пор. Ранее сообщалось, что молекулы ТЭА могут образовывать комплексы с иодом. ЯМР-спектроскопия и кондуктометрическое титрование показали, что ТЭА взаимодействует с молекулой иода по схеме:



Кроме того, образование этого комплекса является очень быстрым процессом. Отсутствие молекул ТЭА в порах микроволнового образца затрудняет процесс адсорбции молекул иода.

Ещё более сложная картина возникает при сорбции иода из метанола (Рис. 7б). На UV-Vis спектрах наблюдаются новые пики при 290 и 360 нм, причём их интенсивность увеличивается со временем взаимодействия. Известно, что каркас ZIF-8 нестабилен в кислой среде и начинает разрушаться уже при $\text{pH} < 6$. pH раствора иода в метаноле показал значение 4,6. В этих условиях молекулы 2-метилимидазола отщепляются от координационного полимера и переносятся в раствор, где образуют комплексы с иодом. Наблюдаемые пики могут быть отнесены к этим комплексам. На рисунке 7в можно видеть, что спектр раствора

после 5 минут пребывания в нем микроволнового образца является суперпозицией спектров иода в метаноле и линкера в иод-метанольном растворе.

Таким образом можно сделать вывод, что гидротермальные образцы, функционализированные молекулами ТЭА увеличивают скорость сорбции иода, нейтрализуют кислотность иод-метанольного раствора, поддерживают щелочную среду и, следовательно, сохраняют структуру ZIF-8 от разложения.

4.5 Характеризация продуктов оптимизации синтеза ZIF-7

Профили порошковой рентгеновской дифракции приведены на рисунке 8а.

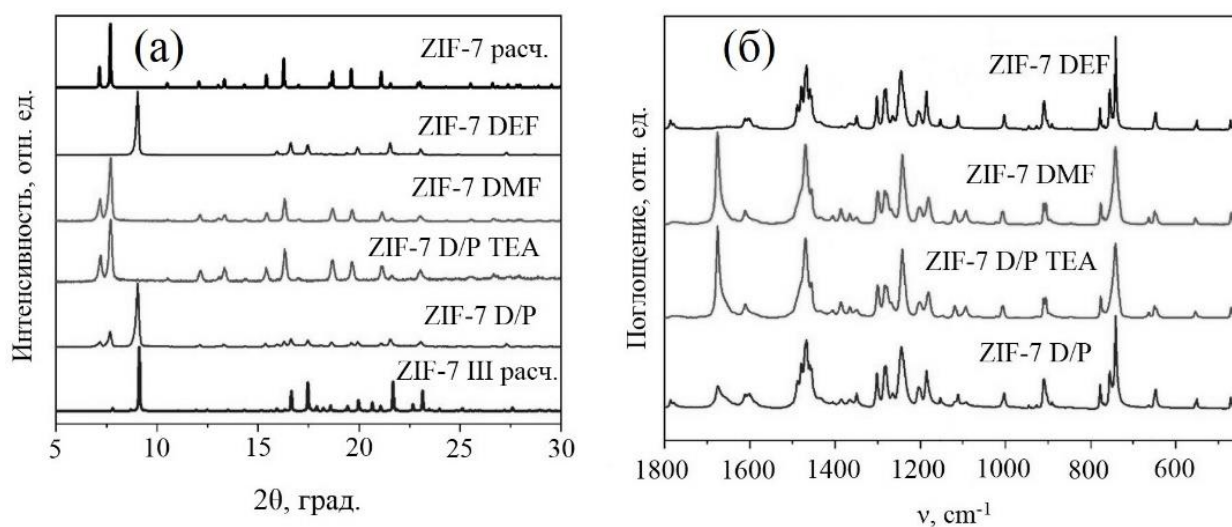


Рисунок 8 – профили рентгенограмм (а) и ИК спектров (б) образцов ZIF-7, синтезированных в различных растворителях

Все отражения образца ZIF-7 DEF можно отнести к моноклинной фазе ZIF-7 III с пространственной группой $C2/c$. Два других однофазных образца ZIF-7 DMF и ZIF-7 D/P TEA можно рассматривать как чистую фазу ZIF-7 I. Образец ZIF-7 D/P состоит из двух фаз: ZIF-7 III с примесью ZIF-7 I. На основании профильного анализа были выбраны оптимальные условия для синтеза ZIF-7 MW, использованные для образцов ZIF-7 DMF и ZIF-7 D/P TEA. Вероятно, что при синтезе в растворе ДМФА добавка ТЭА препятствует образованию фазы ZIF-7, в то время как она необходима при проведении синтеза в смеси ДМФА/толуол. Профили ИК спектров также имеют отличия в хорошем согласии с фазовым

составом, и могут быть использованы для идентификации фаз (Рис. 8б). На основе данных ПЭМ средний размер частиц образца ZIF-7 D/P был оценен как 40-50 нм. В то же время образец ZIF-7 D/P TEA состоит из наночастиц размером около 50 нм с примесью более крупных частиц размером около 100–300 нм. Хотя согласно данным дифракции ZIF-7 DMF и ZIF-7 D/P TEA имеют одинаковую кристаллическую структуру, их удельные площади поверхности и изотермы адсорбции азота весьма различны (Рис. 9а). Значения, рассчитанные по модели БЭТ, были оценены как 29 и 284 м²/г для ZIF-7 DMF и ZIF-7 D/P TEA, соответственно. Несмотря на эквивалентный фазовый состав и постсинтетическую обработку, поры образца ZIF-7 D/P TEA доступны для молекул азота, тогда как образец ZIF-7 DMF не может их адсорбировать. Это может быть связано с эффектом «открытия ворот».

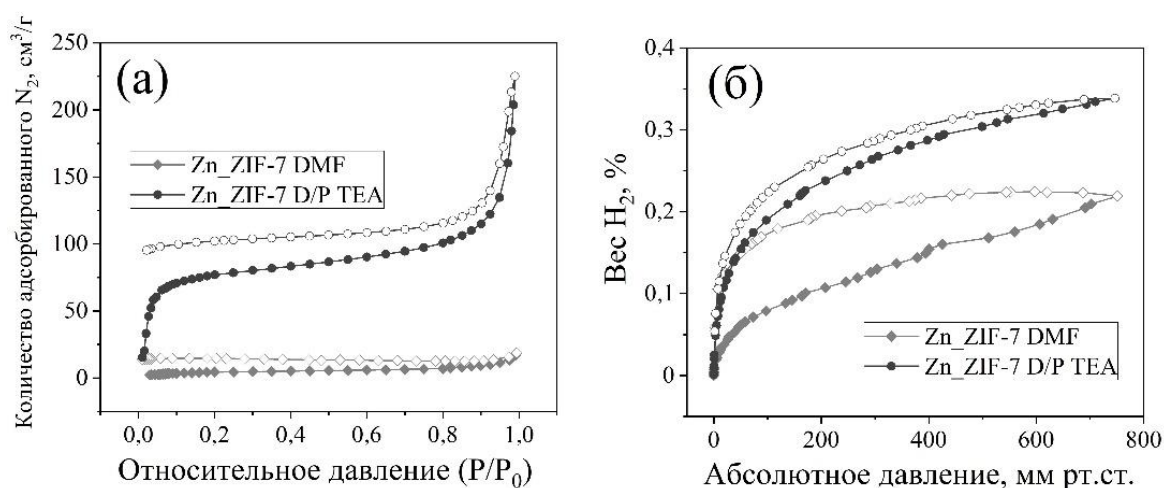


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции азота (а) и водорода (б) образцов ZIF-7, синтезированных в чистом ДМФА и в смеси ДМФА/толуол в присутствии ТЭА. Полные маркеры представляют собой адсорбционные ветви изотерм, а пустые – десорбционные

Вращение бензимидазольного линкера вокруг σ -связей приводит к обратимому фазовому переходу ZIF-7. «Закрытая» модификация имеет апертуру пор около 3 Å, в то время как «открытая» фаза может пропускать молекулы до 5 Å. Таким образом, азот может адсорбироваться только «открытой» модификацией,

а закрытые поры будут полностью недоступны для молекул N_2 . Такие резкие отличия могут быть связаны с т.н. процессом замены растворителя. Он происходит быстрее в мелких частицах, поэтому растворитель в образце ZIF-7 D/P TEA также может быть заменен быстрее. Во-вторых, согласно условиям синтеза, перед заменой растворителя и активацией, поры образца ZIF-7 DMF были заполнены чистым ДМФА, в то время как поры образца ZIF-7 D/P TEA содержали наряду с ДМФА также толуол и ТЭА. Эту смесь можно удалить в динамическом вакууме в более мягких условиях из-за их более низкой температуры кипения. Однако можно было бы предложить и другое объяснение явления «закрытых» и «открытых» пор в образцах: образец ZIF-7 DMF вообще не пористый, потому что гостевые молекулы или дефекты каким-то образом блокируют его поры. Чтобы исключить эту возможность, были дополнительно измерены изотермы адсорбции-десорбции водорода для обоих образцов (Рис. 9б). При 700 мм рт.ст. ёмкости по H_2 были оценены как 0,245 и 0,335 масс.% для образцов ZIF-7 DMF и ZIF-7 D/P TEA соответственно. Таким образом, несмотря на полностью заблокированную адсорбцию азота, образец ZIF-7 DMF все еще может адсорбировать молекулы водорода. Небольшие молекулы H_2 способны проникать в поры даже через закрытые окна. Это доказывает, что растворитель может влиять на фазовый переход в процессе активации ZIF-7.

4.6 Характеризация моно- и биметаллических ZIF-7

На основе описанных выше двух оптимизированных методик синтеза ZIF-7 была предпринята попытка синтезировать биметаллический Zn/Co_ZIF-7, а также кобальтовый Co_ZIF-7. Дифрактограммы полученных материалов приведены на рисунке 10а. Все образцы являются высококристаллическими материалами и относятся к фазе ZIF-7 I. Их ИК спектры (Рис. 10б) абсолютно идентичны и аналогичны описанным ранее, что подтверждает успешный синтез замещенных кобальтом фаз ZIF-7, а также чистоту образцов.

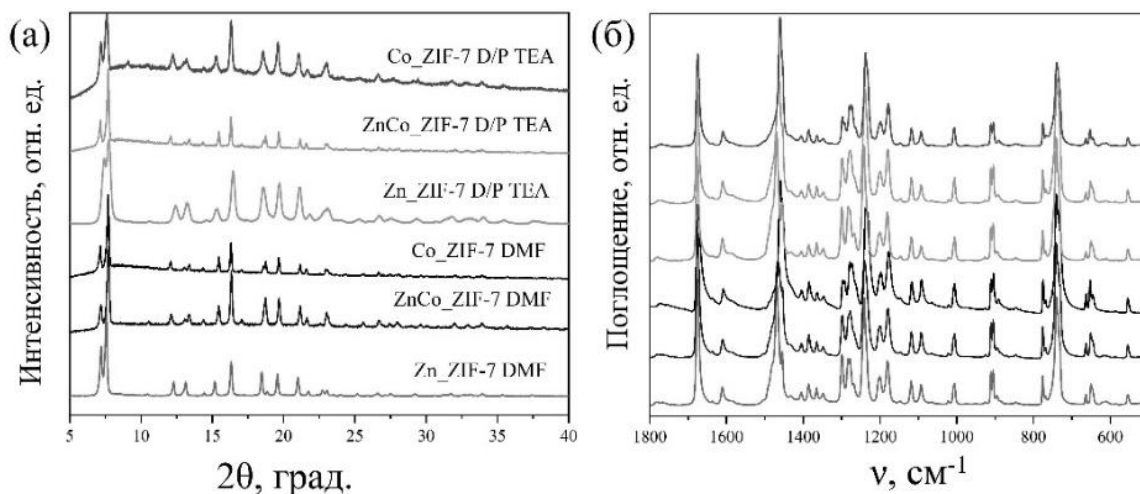


Рисунок 10 – профили рентгенограмм (а) и ИК спектров (б) моно- и биметаллических образцов ZIF-7, синтезированных в различных растворителях

Анализ ПЭМ-изображений выявил тенденции, аналогичные ZIF-8. Увеличение содержания кобальта в образцах влечет увеличение размеров частиц. При этом, как и в случае с цинковыми ZIF-7, синтез биметаллического и кобальтового ZIF-7 в смеси ДМФА/толуол позволяет получать более мелкие частицы, чем синтез в чистом ДМФА.

Изотермы адсорбции/десорбции водорода и азота представлены на рисунке 11.

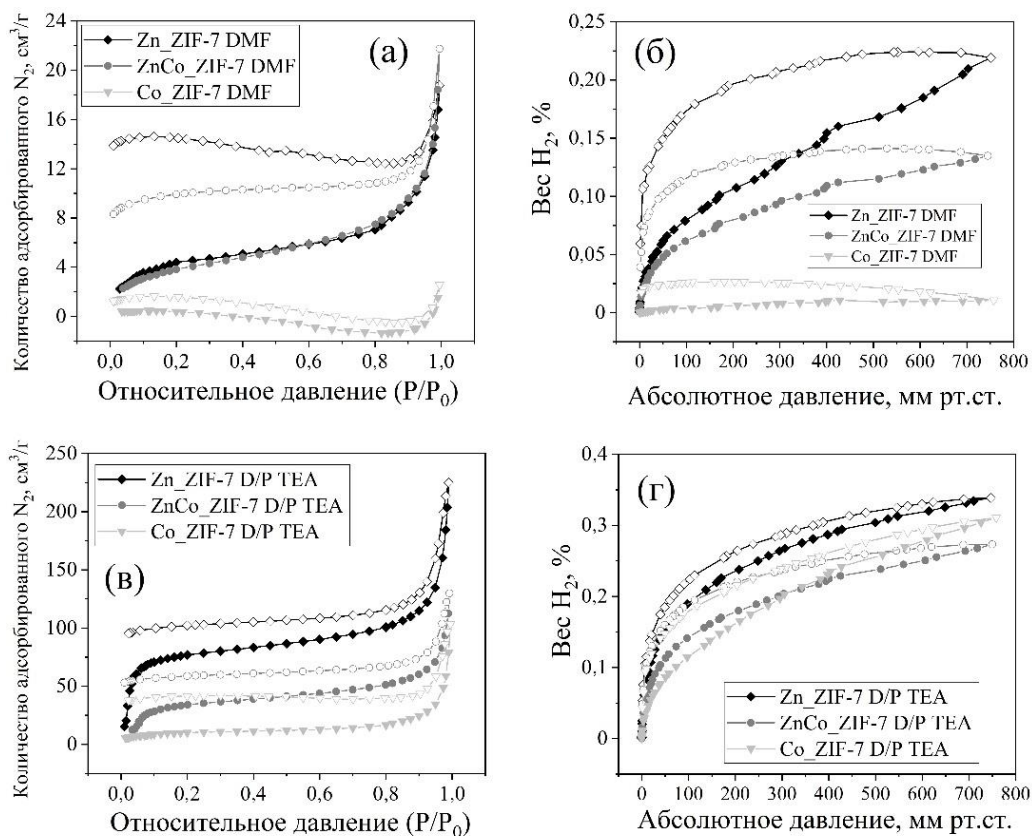


Рисунок 11 – Изотермы адсорбции азота (а) и водорода (б) моно- и биметаллических образцов ZIF-7, синтезированных в чистом ДМФА и в смеси ДМФА/толуол в присутствии ТЭА. Полные маркеры представляют собой адсорбционные ветви изотерм, а пустые – десорбционные

Здесь также можно наблюдать закономерности, характерные как для ZIF-7, так и для ZIF-8. В частности, синтез в чистом ДМФА приводит к материалам с «закрытыми» порами и, следовательно, недоступными для молекул азота, но доступными для водорода. Образцы, синтезированные в смеси ДМФА/толуол обладают открытой структурой и показывают как азотную, так и водородную сорбционную ёмкость, при этом увеличение доли кобальта в каркасе независимо от методики синтеза приводит к ухудшению и водородной, и азотной ёмкости. Этот факт также связан с более жёстким каркасом кобальтовых материалов из-за более короткой связи Co–N.

Выводы:

1. Разработан гидротермальный синтез ZIF-8. Его преимущества: экологичность, экономичность, масштабируемость, возможность контроля размера частиц добавкой ТЭА.

2. Добавка ТЭА при синтезе в водной среде оказывает заметное влияние на размер частиц. Образующийся гидротермальный каркас ZIF-8 модифицирован молекулами ТЭА.

3. Разработан микроволновый метод синтеза ZIF-8. Преимущества: быстрота, получение продукта в виде наночастиц, универсальность.

4. Микроволновый метод синтеза ZIF-8 был использован для получения биметаллических аналогов материала с кобальтом, а также для синтеза аналогичной структуры, но с иным линкером – ZIF-7. Материалы, синтезированные обоими методами, отличаются однофазностью и высокой пористостью.

5. Микроволновый синтез в ДМФА приводит к формированию наночастиц ZIF-8 с любым соотношением Zn/Co. Более короткие связи Co-N по сравнению с Zn-N приводят к увеличению жесткости каркаса, что затрудняет трансфер сорбированных молекул вглубь пор, уменьшает термостабильность кобальтовых аналогов ZIF-8 по сравнению с цинковыми.

6. Микроволновые образцы ZIF-8 были исследованы как сорбенты паров иода.

Введение кобальта в каркас позволяет менять механизм сорбции иода в сторону преобладания физисорбции внешней поверхностью частиц, в то время как цинковые материалы в основном хемосорбируют иод внутренней поверхностью пор.

7. Исследована динамика сорбции иода синтезированными материалами ZIF-8 из среды модельного полярного растворителя (метанол) и неполярного (гексан).

8. Молекулы ТЭА, которыми модифицирован каркас ZIF-8, полученный гидротермально, улучшают сорбцию иода из неполярного растворителя и оказывают стабилизирующее действие на каркас в кислой полярной среде.

9. Экстраполяция микроволнового синтеза ZIF-8 на синтез ZIF-7 стабилизирует состояние «закрытых» пор, что блокирует сорбцию азота, но каркас пропускает водород. Это делает полученный материал перспективным для разработки селективных к водороду мембран.

Работы, опубликованные автором по теме диссертации

1. Butova, V.V. Zn/Co ZIF family: MW synthesis, characterization and stability upon halogen sorption / V. V. Butova, **V. A. Polyakov**, A. P. Budnyk, A. M. Aboraia, E. A. Bulanova, A. A. Guda, E. A. Reshetnikova, Y. S. Podkovyrina, C. Lamberti, A. V. Soldatov // *Polyhedron* – 2018. – Т. 154. – С. 457-464.
2. Butova, V.V. The effect of cobalt content in Zn/Co-ZIF-8 on iodine capping properties / V. V. Butova, E. A. Bulanovaa, **V. A. Polyakov**, A. A. Guda, A. M. Aboraia, V. V. Shapovalov, H. Y. Zahran, I. S. Yahia, A. V. Soldatov // *Inorganica Chimica Acta* – 2019. – Т. 492. – С. 18-22.
3. **Polyakov, V.A.** MW Synthesis of ZIF-7. The Effect of Solvent on Particle Size and Hydrogen Sorption Properties / **V. A. Polyakov**, V. V. Butova, E. A. Erofeeva, A. A. Tereshchenko, A. V. Soldatov // *Energies* – 2020. – Т. 13. – № 23. – Art. no. 6306.
4. Butova, V. Synthesis of ZnO Nanoparticles Doped with Cobalt Using Bimetallic ZIFs as Sacrificial Agents / V. Butova, **V. Polyakov**, E. Erofeeva, S. Efimova, M. Soldatov, A. Trigub, Y. Rusalev, A. Soldatov // *Nanomaterials* – 2020. – Т. 10. – №. 7. – Art. no. 1275. – С. 13.
5. Butova, V.V. Modification of ZIF-8 with triethylamine molecules for enhanced iodine and bromine adsorption / V. V. Butova, **V. A. Polyakov**, E. A. Erofeeva, I. S. Yahia, H. Y. Zahran, A. F. Abd El-Rehim, A. M. Aboraia, A. V. Soldatov // *Inorganica Chimica Acta* – 2020. – Т. 509. – Art. no. 119678.
6. **Polyakov, V.A.** Effect of functional groups of MOFs with ZIF-8 structure on their sorption properties / V. A. Polyakov , V. V. Butova , E. A. Bulanova , C. Lamberti, A. V. Soldatov // The 7th International school for young researchers “Smart nanomaterials”. Workshop “Desesign of polyfunctional structures: theory and

synthesis”, 23-26 October 2018, Rostov-on-Don, Russia : book of abstracts. – Rostov-on-Don ; Taganrog : Southern Federal University Press, 2018. – С. 67.

7. **Поляков, В.А.** Новые материалы для устранения загрязнений, вызванных выбросами радиоактивного йода / В. А. Поляков, В. В. Бутова, Е. А. Буланова, К. Ламберти, А. В. Солдатов // Закономерности формирования и воздействия морских, атмосферных опасных явлений и катастроф на прибрежную зону РФ в условиях глобальных климатических и индустриальных вызовов ("Опасные явления") : материалы Международной научной конференции, Ростов-на-Дону, 13–23 июня 2019 года. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2019. – С. 363.