УДК 542.06; 542.08; 542.973; 538.911 СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА ФУМАРАТА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВ СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА

Д.Ю. Сахаревич¹, В.В. Паньков¹, Т.Г. Шутова²

¹Химический факультет БГУ, Минск ² ГНУ "Институт химии новых материалов НАН Беларуси", Минск, shutova@ichnm.by

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) благодаря высокой удельной площади поверхности (до 10000 м²/г) и стабильной трехмерной мезопористой структуре являются отличными сорбентам водяных паров, способными в зависимости от природы металлического иона и органического лиганда в МОКП обратимо сорбировать до 1300 мг/г воды в диапазоне температур окружающей среды и обладающими выраженными S-образными изотермами сорбции. МОКП привлекают внимание как новые материалы для экологически чистых технологий преобразования тепла и воды, основанных на цикле сорбции/десорбции водяного пара.

Фумарат циркония (Zr-fum), известный как МОF-801 [0-0] и имеющий микропористые полости диаметром 5-7 Å, пригодные для сорбции в них небольших молекул, обладает высокой термической и химической стабильностью. Известно, что у порошка фумарата циркония, синтезированного согласно [0,0], точка перегиба изотермы сорбции находится в области экстремально низких относительных давлений водяных паров ($p/p_0\sim0,05$), а водопоглощение при высокой относительной влажности ($p/p_0\sim0,90$), достигает 400-450 мг/г. С точки зрения применения фумарат циркония является одним из перспективных осушителей в электронных устройствах, где требуется минимальная влажность, и сорбентов для генераторов атмосферной воды для засушливого климата. Помимо этого, Zr-fum может быть использован для селективного удаления токсичных загрязнений из питьевой и сточных вод, а также обладает способностью поглощать CO₂ [0-0].

Цель работы: получить порошки фумарата циркония (Zr-fum) с кристаллической структурой, имеющие заданные характеристики поглощения водяного пара. В рамках работы использованы три методики модулированного кислотами синтеза фумарата циркония, а полученные соединения исследованы методами рентгеновского дифракционного анализа, ИК-спектроскопии, динамического лазерного светорассеяния, а также изучено их водопоглощение при различном относительном давлении водяного пара.

Экспериментальная часть. Циркония (IV) оксид-дихлорид октагидрат (>99%, Supelco), циркония (IV) ацетилацетонат (>98%, Sigma-Aldrich), фумаровая кислота (>99%, Acros Organics), муравьиная кислота (90%, Supelco), уксусная кислота ледяная (хч) использовались без дополнительной очистки.

Синтез фумарата циркония проводили по трем различным низкотемпературным методикам с использованием муравьиной и уксусной кислот в качестве модуляторов синтеза [1-3]. Для сравнения использовали образец Zr-Fum, синтезированный при 120 °C в течение 24 ч согласно [4] с использованием уксусной кислоты в качестве модулятора.

Для синтеза Zr-fum-1 по модифицированной методике [1] навеску хлорокиси циркония (199,8 мг) растворяли в 12,0 мл дистиллированной H_2O при комнатной температуре. К полученному раствору приливали муравьиную кислоту (100 экв., 2,3 мл), а затем в реакционную смесь добавляли 208,8 мг фумаровой кислоты, выступающей линкером. Полученную смесь перемешивали при температуре 47-53 °C в течение 1 часа. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и отделяли твердый остаток центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин). Полученный Zr-fum-1 трижды промывали водой и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при T = 110 °C.

Zr-fum-2 был синтезирован по методике [2] растворением 389,7 мг ацетилацетоната циркония и 92,7 мг фумаровой кислоты в 2 мл 50%-го раствора уксусной кислоты в воде с последующим перемешиваем в течение 24 ч при комнатной температуре (~18 0 C). Твердый остаток отделяли центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин), промывали один раз водой и три раза этанолом и сушили до постоянной массы при 65°C в сушильном шкафу.

Для синтеза Zr-fum-3 согласно [3] в круглодонной колбе объемом 250 мл растворяли 15,6 мл муравьиной кислоты в 75,4 мл воды. К раствору порционно добавляли 1,34 г хлорокиси циркония, а затем после полного растворения соли - 1,45 г фумаровой кислоты. Смесь нагревали до кипения с обратным холодильником и выдерживали в течение 24 ч. После охлаждения смеси, твердый осадок отделяли путем центрифугирования (5000 об/мин, 15 мин), редиспергировали в смеси этанола с водой (1:1), а затем в чистом ацетоне. Осадок сушили при температуре 65 °C до постоянной массы.

Спектры ИК с Фурье преобразованием МОКП записывали на приборе Tensor 27 ("Bruker", США) в таблетках КВг. Фазовую идентификацию полученных МОКП проводили с помощью рентгенографических спектров, зарегистрированных на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 на СоКа излучении. Среднечисловой гидродинамический диаметр (d_N), индекс полидисперсности (PDI) и ζ -потенциал частиц МОКП измеряли на анализаторе Zetasizer NanoZS, Malvern, Великобритания. Водопоглощение образцов характеризовали на анализаторе влажности МАХ 50, Radwag, Польша. Предварительно исследуемые образцы фумарата циркония помещали в атмосферу, насыщенную водяным паром, на 24 ч. Заданное величину относительного давления водяного пара p/p_0 в газовой среде поддерживали за счет использования насыщенных растворов солей (LiCl, MgCl₂, NaBr, NaCl, KCl, K₂SO₄) и сухого КОН [0]. Температуру и влажность среды вблизи поверхности порошка определяли с помощью щупа термогигрометра ТКА-ПКМ, Россия.

Результаты и обсуждение. В ИК спектрах исследуемых образцов Zr-fum (рис. 1) между 1300 и 1600 см⁻¹ присутствуют две интенсивные характеристические полосы поглощения карбоксилатных групп -C(=O)-О-. Антисимметричное колебание проявляется при 1558 см⁻¹, симметричное - при 1407 см⁻¹. В виде плеча при 1656 см⁻¹ присутствуют колебания карбоксильной группы незамещенной фумаровой кислоты.



Рисунок 1. – ИК-спектры синтезированных образцов фумарата циркония

Группу полос в диапазоне 1200-1100 см⁻¹ можно связать с колебаниями -C=O-OH и -C-O функциональных групп фумаровой кислоты в Zr-fum. Появление полосы средней интенсивности при 494 см⁻¹ относится к валентным колебаниям Zr-O. Широкие пики с максимумами в области 3425 см⁻¹, соответствующие валентным колебанием –OH группы, во всех спектрах свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Высокоинтенсивные характерные полосы функциональных групп в ИК-спектрах исследуемых образцов подтверждают структуру фумарата циркония.

На рис 2. представлены рентгенографические спектры исследуемых образцов Zr-fum в сравнении со спектром фумарата циркония, смоделированным по кристаллографическим данным [0].



Рисунок 2. – Рентгенографические спектры:, 1 - Zr-fum-1; 2 - Zr-fum-2; 3 - Zr-fum-3; 4 – расчёт по кристаллографическим данным [0]

В спектре Zr-fum-1 присутствуют малоинтенсивные широкие отражения при 2Θ, характерные для модельного спектра фумарата циркония, а в спектре Zr-fum-2 рентгеновские рефлексы полностью отсутствуют, что указывает на аморфную или сильно разупорядоченную кристаллическую структуру этих образцов. При синтезе Zr-fum-1 и Zr-fum-2 было использовано недостаточное количество модулятора (муравьиной или уксусной кислоты), что наряду с низкой температурой синтеза, не позволяет сформироваться кристаллической структуре, характерной для фумарата циркония.

В случае Zr-fum-3 положение всех экспериментальных дифракционных рефлексов хорошо согласуется со стандартными литературными значениями для фумарата циркония MOF-801 [0]. Дифракционных рефлексов от других кристаллических фаз не обнаружено, что указывает на высокую степень чистоты и кристалличность полученного порошка.

Гидродинамический размер частиц Zr-fum, определенный методом динамического лазерного светорассеяния, зависит от способа получения, причем наименьшими размерами обладает образец Zr-fum-3, имеюещий кристаллическую структуру (Таблица). Для него также характерен высокий положительный ζ-потенциал.

МОКП	d _N , нм	PDI	ζ-потенциал, мВ	Водопоглощение*, мг/г 558±50		
Zr-fum-1	2696±504	$0,67\pm0,07$	3,2±1,8			
Zr-fum-2	605 ± 44	0,39±0,03	17,4±0,2	349±47		
Zr-fum-3	250±4	0,38±0,02	26,0±0,3	679±113		

	Τ	`аблица –	Γ	идродинамический	диаметр	И	ζ-потенциал	частиц	M	ЭКΙ]
--	---	-----------	---	------------------	---------	---	-------------	--------	---	-----	---

 $*RH = 90\pm 2\%$, T= 18±1 ⁰C.

Сравнение свойств фумарата циркония, синтезированного в различных условиях, показывает, что образец Zr-fum-3, с выраженной кристаллической структурой и субмикронным размером частиц, обладает наибольшей емкостью по водяному пару, а аморфные Zr-fum-1 и Zr-fum-2 уступают ему по водопоглощению (Таблица).

На рис. 3 приведены зависимости поглощения водяных паров различными пористыми адсорбентами от относительного давления водяного пара в газовой фазе. Как и для других пористых сорбентов, для Zr-Fum-3 характерна S-образная изотерма сорбции, однако резкий рост водопоглощения начинается при влажности менее 16%, что меньше, чем для таких известных сорбентов как молекулярные сита 4А и фумарат алюминия.



Рисунок 3. – Изотермы сорбции водяных паров различными пористыми материалами: 1 – Zr-fum-3; 2 – фумарат Al; 3 – молекулярные сита 4A. T = 20±1 ⁰C

Таким образом, синтезирован кристаллический порошок фумарата циркония с субмикронным размером частиц, водопоглощение которого превышает характеристики молекулярного сита 4А во всем диапазоне парциальных давлений водяного пара.

Список использованных источников

1. Zahn, G. Insight into the mechanism of modulated syntheses: in situ synchrotron diffraction studies on the formation of Zr-fumarate MOF / G. Zahn [et al.] // CrystEngComm. – 2014. – Vol. 16, iss. 39. – P. 9198–9207

2. Çamur, Ceren Advances on the Synthesis of MOFs at Scale : Doctoral Thesis ... PhD in Materials Science / Ceren Çamur. – Barcelona : Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Departament of Chemistry- Faculty of Science, 2019. – 192 P

3. Taddei, M. An Optimised Compaction Process for Zr-Fumarate (MOF-801) / M. Taddei [et al.] // Inorganics. – 2019. – Vol. 7, iss. 9. – P. 110–122

4. Zahn, G. A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF / G. Zahn [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. – 2015. – Vol. 203, iss. 1. – P. 186–194

5. E. Leung, U. Müller, N. Trukhan, H. Mattenheimer, G. Cox, and S. Blei, US 2012/0082864 A1.

6. ГОСТ 28237-89. Камеры неинжекционного типа для получения постоянной относительной влажности. Введ. 01.03.1990. М.: Стандартинформ, 2006. 9 с.

7. Ke, F. Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fuoride from brick tea / F. Ke [et al.] // Sci. Rep. -2018 - Vol. 8, No 939. -P. 1-11