

УДК 544.723.212

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ UiO-66, UiO-66-NDC И MOF-801. ВЛИЯНИЕ ЛИНКЕРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА

© 2019 г. К. С. Ветлицына-Новикова^{1, *}, В. В. Бутова^{1, **}, И. А. Панкин^{1, 2},
В. В. Шаповалов¹, А. В. Солдатов¹

¹Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

²Department of Chemistry and NIS Interdepartmental Center, University of Torino, I-10125 Torino, Italy

*E-mail: kristinavetlitsyna@gmail.com

**E-mail: butovav86@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2018 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 16.02.2019 г.

Металл-органические координационные полимеры UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801 были получены с помощью сольвотермального синтеза. Каркасы полученных соединений состоят из кластеров $Zr_6O_4(OH)_4$, соединенных соответствующими линкерами (UiO-66 – терефталевая кислота, UiO-66-NDC – 1,4-нафталиндикарбоновая кислота, MOF-801 – фумаровая кислота). Однофазность образцов была подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции. С помощью спектроскопии рентгеновского поглощения была установлена идентичность кластеров $Zr_6O_4(OH)_4$ во всех синтезированных металл-органических координационных полимерах. Площади удельных поверхностей UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801 рассчитаны. Изотермы адсорбции-десорбции азота и водорода при температуре 77 К измерены. В результате анализа данных предварительной вестеронной характеризации образцов совместно с данными по емкости хранения водорода были сделаны следующие выводы: 1) при относительно высоких давлениях наибольшая емкость хранения водорода характерна для UiO-66 с максимальной величиной удельной площади поверхности; 2) при относительно низких давлениях наиболее благоприятным строением для сорбции водорода обладает MOF-801 с наименьшими порами; 3) протяженная π -система ароматических колец UiO-66-NDC позволяет ему эффективно сорбировать водород при низких давлениях и удерживать его в порах в процессе десорбции.

Ключевые слова: UiO-66, MOF-801, UiO-66-NDC, металл-органический координационный полимер, хранение водорода, адсорбент, пористый материал.

DOI: 10.1134/S0207352819090178

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются классом пористых материалов с высокой удельной площадью поверхности [1–3]. МОКП состоят из вторичных структурных единиц, соединенных органическими молекулами (линкерами) в трехмерный каркас. Вторичные структурные единицы могут иметь разную координацию и представлять собой как отдельный ион металла, так и сложный кластер ионов или одно-, двух- или трехмерные неорганические подструктуры [4]. Такое модульное строение позволяет варьировать структуру каркаса МОКП в широких пределах. Один из методов модификации структуры и свойств МОКП заключается в получении новых структур, состоя-

щих из одних и тех же вторичных структурных единиц и различных линкеров. При этом линкеры можно подобрать таким образом, чтобы получаемые МОКП имели одинаковую симметрию, а отличались только размером пор и наличием функциональных групп в структуре. Примером реализации данного метода являются описанные в 2008 г. МОКП UiO-66/UiO-67/UiO-68 [5, 6]. В узлах кристаллической решетки UiO расположены кластеры $Zr_6O_4(OH)_4$. Они могут объединяться в трехмерный каркас с помощью разных линкеров. Следует отметить, что особенностью данного семейства является исключительная стабильность как термическая, так и химическая, а в сочетании с высокой пористостью это делает дан-

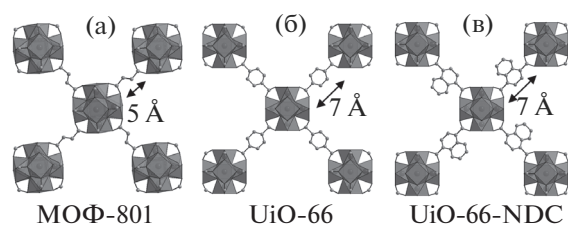


Рис. 1. Модели структур МОКП MOF-801 (а), UiO-66 (б), UiO-66-NDC (в). Рядом со стрелками приведены длины линкеров, определяющие размер пор конечных МОКП.

ные МОКП крайне привлекательными для ряда применений [7–10].

Одной из наиболее традиционных областей применения МОКП и семейства UiO является хранение газов. Например, была изучена возможность хранения водорода в МОКП UiO-66, UiO-67, UiO-66(OH)₂, UiO-66(H₂ADC) [7, 11–13]. При этом следует отметить, что наиболее очевидный путь увеличения емкости хранения водорода, заключающийся в увеличении удельной площади поверхности материала, был неоднократно опробован, но сохраняет свою эффективность только в области высоких давлений и низких температур [7]. Данное обстоятельство затрудняет практическое применение материалов. В последнее время для увеличения емкости хранения водорода в МОКП подбирают подходящие заместители и оптимальный размер пор [12–14]. Так одним из перспективных кандидатов для хранения водорода является фумарат циркония – MOF-801. В ходе теоретического исследования был проведен анализ перспективных МОКП для хранения водорода [14]. Среди прочих сравнивали UiO-66, UiO-67 и MOF-801, было показано, что при низких давлениях более эффективным сорбентом является MOF-801.

В экспериментальной работе [13] был получен аналог UiO-66 – это 9.10-антрацендикарбоксилат в качестве линкера UiO-66(H₂ADC). Повышенную емкость хранения водорода авторы объясняют протяженной π-системой, значительно повышающей энтальпию адсорбции водорода.

В настоящей работе мы провели сравнительный анализ трех перспективных МОКП: UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801 (рис. 1).

Данные МОКП (MOF-801, UiO-66 и UiO-66-NDC) были синтезированы и всесторонне охарактеризованы. Различная природа линкеров, а также размер пор позволили нам оценить влияние данного фактора на емкость хранения водорода при низких давлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходные реактивы ZrCl₄, терефталевая кислота (1,4-benzenedicarboxylic acid, далее BDC), 1,4-нафталиндикарбоновая кислота (1,4-naphthalenedicarboxylic acid, далее NDC), фумаровая кислота (fumaric acid, далее FC), диметилформамид (DMFA), дихлорметан (CH₂Cl₂) производства AlfaAesar были использованы без дополнительной очистки. Деионизированную воду получали из дистиллированной в системе очистки воды Simplicity UV. В ходе синтеза тетрагидрохлорид циркония (ZrCl₄) растворяли в DMFA в 50-мл стеклянном бюксе. Далее в раствор вносили воду при перемешивании. После этого добавляли соответствующий линкер. Для получения UiO-66, UiO-66-NDC, MOF-801 в качестве линкеров использовались BDC, NDC и FC соответственно. После получения прозрачного раствора, бюкс закрывали стеклянной крышкой и помещали в предварительно нагретую печь. Синтез проводили в течение суток (в случае UiO-66 и UiO-66-NDC) и двух часов (в случае MOF-801) в статических условиях. Температура синтеза составляла 120° С. Полученные порошки отделяли центрифугированием, тщательно промывали DMFA, дихлорметаном, а затем сушили при температуре 60°С на воздухе в течение 16 ч. Используемые молярные соотношения исходных компонентов: $n[\text{ZrCl}_4] : n[\text{линкер}] : n[\text{H}_2\text{O}] : n[\text{DMFA}] = 1 : 1 : 3 : 300$.

Методики анализа. Для измерения методом порошковой рентгеновской дифракции использовали рентгеновский порошковый дифрактометр Bruker D2 PHASER. Образцы сканировали с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) и с шагом $2\theta = 0.02^\circ$ в диапазоне 2θ от 5° до 50°. Удельную площадь поверхности определяли с помощью ASAP2020 Micromeritics. Перед измерением порошки проходили процедуру дегазации: нагревались до 150°С в условиях динамического вакуума в течение 24 ч. Изотермы адсорбции азота и водорода получали при температуре 196°С.

Измерения спектров рентгеновского поглощения за K-краем Zr проводили на рентгеновском лабораторном спектрометре Rigaku R-XAS Looreg. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка, оборудованная вольфрамовыми катодом и анодом. При этом рабочее значение тока трубки составляло 70 мА, а значение рабочего напряжения – 26 кВ. В качестве монохроматора был использован изогнутый кристалл Si(840) (по типу Йохансенна), обеспечивающий энергетическое разрешение порядка 2 эВ при энергиях в диапазоне 17.8–18.4 кэВ. Измерения проводились при комнатной температуре в стандартной геометрии эксперимента “на прохождение”. В качестве детекторов использовалась газонаполненная ионизационная

камера, заполненная Ag под давлением в 300 мбар, и рентгеновский сцинтилляционный детектор SC-70 для регистрации интенсивности пучка до и после взаимодействия с образцом соответственно. Для обеспечения высокой степени однородности порошкообразные образцы были спрессованы в таблетки диаметром 13 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Профили порошковой рентгеновской дифракции синтезированных образцов представлены на рис. 2. Все три образца представляют собой однофазные материалы со структурой, соответствующей ранее описанной в литературе [5, 10, 15]. Образцы UiO-66-NDC и UiO-66 имеют близкую кристаллическую структуру и, соответственно, сходные профили порошковой дифракции. Однако, можно отметить несколько более высокую степень кристалличности образца UiO-66 по сравнению с образцом UiO-66-NDC, что объясняется структурными особенностями последнего. Каждый линкер UiO-66-NDC имеет дополнительное бензольное кольцо, располагающееся внутри октаэдрической полости каркаса. При этом размер полости не позволяет расположить ароматические кольца линкера NDC согласно плоскости симметрии (как в случае UiO-66). Молекулы NDC случайным образом смещены из плоскости симметрии в результате поворота на некоторый угол вокруг оси σ -связей ароматического кольца с карбоксильными группами [10]. Таким образом, увеличивается параметр кубической кристаллической ячейки a и несколько снижается степень кристалличности образца. Переходя к MOF-801, можно отметить, что расчетный профиль порошковой дифракции данного МОКП несколько отличается от расчетного профиля UiO-66. Если структура UiO-66 описана в гранцентрированной кубической ячейке пространственной группы $Fm\bar{3}m$ (225), то MOF-801 – в примитивной кубической ячейке с пространственной группой $Pn\bar{3}$ (201) (табл. 1). Это связано с нелинейным расположением карбоксильных

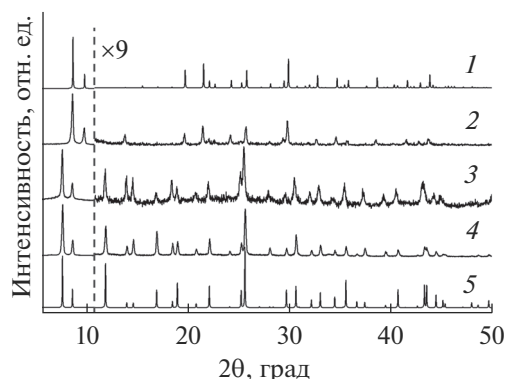


Рис. 2. Профили порошковой рентгеновской дифракции синтезированных образцов: MOF-801 (2), UiO-66-NDC (3), UiO-66 (4). Профили приведены со смещением по оси ординат, после пунктирной линии интенсивности рефлексов умножены на 9. Профили, приведенные для сравнения – UiO-66 P (5) и MOF-801 P (1), рассчитаны из кристаллографических данных CCDC 733458 [5] и COD 4121459 [15] соответственно.

групп в молекуле FC, из-за двойной связи линкер имеет изогнутую форму. В результате вторичные структурные единицы в MOF-801 $Zr_6O_4(OH)_4$ наклонены относительно прямого положения в UiO-66, причем одна половина наклонена в одну сторону, а другая половина – в другую [16].

С целью исследования возможных изменений в локальной атомной структуре вторичных структурных единиц в синтезированных МОКП были получены спектры поглощения за K -краем Zr. Как следует из рис. 3 ближняя тонкая структура спектров рентгеновского поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) для исследуемых МОКП демонстрирует практически полное отсутствие каких-либо отличий в форме спектра. Это свидетельствует о высокой степени подобия относительного углового и радиального распределения соседних атомов кислорода и циркония в ближайшем окружении поглощающих атомов циркония.

Таблица 1. Результаты измерения адсорбции азота для полученных образцов

| Обозначение образца | Удельная площадь поверхности, м ² /г* | Группа симметрии | Параметры элементарной ячейки** | | Емкость хранения водорода, вес. % H ₂ | |
|---------------------|--|--------------------|---------------------------------|----------------------|--|--------------------|
| | | | a , Å | V , Å ³ | при 20 мм рт. ст | при 600 мм рт. ст. |
| UiO-66 | 941.1 | $Fm\bar{3}m$ (225) | 20.7330(10) | 8912.2(8) | 0.26 | 1.41 |
| UiO-66-NDC | 551.5 | $Fm\bar{3}m$ (225) | 20.8279(16) | 9035.1(12) | 0.22 | 0.77 |
| MOF-801 | 441.6 | $Pn\bar{3}$ (201) | 17.9396(7) | 5773.5(4) | 0.28 | 1.22 |

* Удельная площадь поверхности рассчитана методом БЭТ [23].

** Профильный анализ проведен с использованием программного пакета Jana2006.

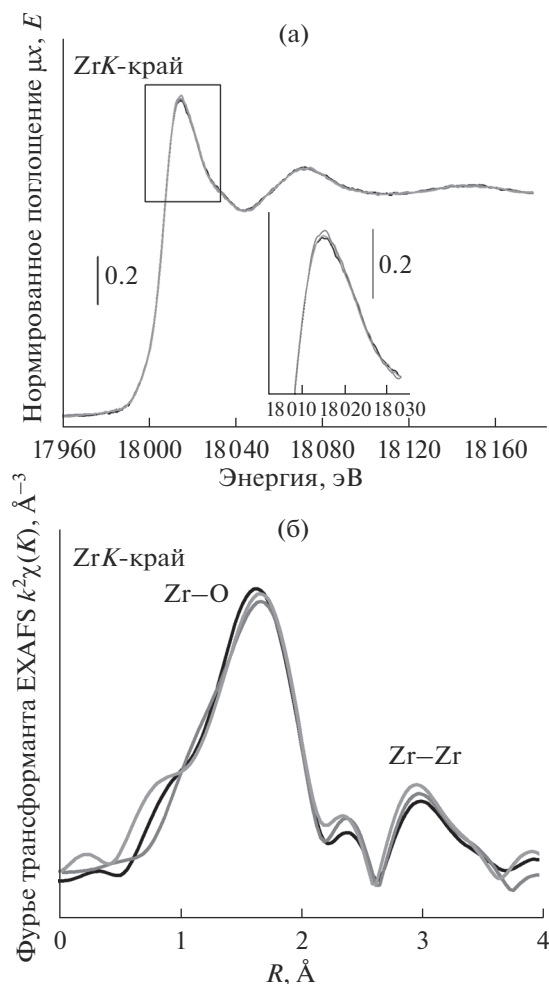


Рис. 3. а – Спектры рентгеновского поглощения XANES за K -краем Zr и б – k^2 -взвешенные модули Фурье трансформанты (ФТ) EXAFS-сигнала $\chi(k)$ без учета коррекции фаз, полученные для образцов UiO-66 (черная кривая), UiO-66-NDC (темно-серая кривая) и MOF-801 (серая кривая).

Более того, качественный анализ протяженной тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), являясь чувствительным только к изменению длин связей, но не к углам, демонстрирует, что ни наличие дополнительного бензольного кольца, расположенного внутри пор каркаса в случае UiO-66-NDC, ни смещения вторичных структурных единиц в случае MOF-801, не приводит к существенному изменению длин связей. При этом вклад в EXAFS-сигнал, соответствующий первой и второй координационным сферам атомов Zr, обусловлен преимущественно однократными путями рассеяния Zr–O и Zr–Zr. Количественный анализ EXAFS-данных затруднителен за счет ограниченного качества спектров, зарегистрированных на лабораторном рентгеновском спектрометре, и большого набора

параметров подгонки, ввиду неординарности структуры МОКП UiO-66 и MOF-801.

Полученные наблюдения коррелируют с ранее опубликованными результатами для МОКП типа UiO-66, где было показано, что даже высокая концентрация дефектов потери линкера не приводит к видимым изменениям в экспериментальных XANES-спектрах [10]. В данном случае мы можем заключить, что структурные различия в дальнем атомном упорядочении вторичных структурных единиц в MOF-801 по сравнению с UiO-66 и UiO-66-NDC, не приводят к видимым изменениям в спектрах рентгеновского поглощения, как в XANES, так и EXAFS-областях, ввиду подобия локальной атомной структуры кластеров $Zr_6O_4(OH)_4$.

Изотермы адсорбции и десорбции азота образцов UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801 приведены на рис. 4а. Все три изотермы адсорбции имеют сходную форму, характерную для микропористых материалов [17]. Небольшие петли гистерезиса в области относительных давлений P/P_0 , близкой к единице, можно объяснить конденсацией азота в пространстве между отдельными кристаллами образца [10]. Переходя к области низких относительных давлений (рис. 4б) можно отметить принципиально разную форму изотерм адсорбции: если для образца UiO-66 наблюдаются две хорошо различимые ступени, то два других образца имеют только один изгиб. Подобная многоступенчатая изотерма уже была описана для ряда МОКП [18–22]. Для UiO-66 это явление объяснялось последовательным заполнением октаэдрических и тетраэдрических пор или эффектом увеличения входного окна в пору за счет поворота линкера при достижении определенного давления [21, 22]. В случае UiO-66-NDC линкеры изначально повернуты относительно идеального положения, что и объясняет отсутствие ступеней на изотерме адсорбции в области низких давлений. В случае MOF-801 линкер не содержит ароматических колец, соответственно изменение его положения не будет сопровождаться изменением размеров входных отверстий в область пор.

Для синтезированных образцов UiO-66, UiO-66-NDC и MOF-801 значения удельной площади поверхности рассчитаны согласно модели БЭТ (табл. 1) [23]. В данных МОКП присутствуют поры двух видов: тетраэдрические и октаэдрические, размер которых определяется длиной линкера. В UiO-66 и UiO-66-NDC размер пор практически совпадает, так как расстояние между двумя карбоксильными группами не меняется. Октаэдрические поры имеют размер около 8.4 Å , а тетраэдрические – 7.4 Å [15]. Хотя размер пор и не меняется при переходе от линкера BDC к NDC, доступный объем внутри поры в МОКП UiO-66-NDC значительно ниже из-за дополни-

тельного бензольного кольца, занимающего значительную часть пространства пор. В результате снижается и удельная площадь поверхности (табл. 1). В структуре MOF-801 из-за сниженной симметрии присутствуют два вида тетраэдрических пор близкого размера: 5.6 и 4.8 Å и октаэдрические поры диаметром 7.4 Å [15]. И тетраэдрические и октаэдрические поры в структуре MOF-801 меньше, чем в UiO-66 за счет меньшей длины линкера, что объясняет меньшие значения удельной площади поверхности и доступного объема пор (табл. 1).

При переходе от адсорбции азота к адсорбции водорода ситуация в значительной степени изменяется (рис. 5). Так, в области низких давлений изотерма адсорбции H₂ образца UiO-66 не имеет ступенчатой формы, как в случае с N₂. Данное явление объясняется меньшим радиусом молекул H₂ по сравнению с молекулами N₂: даже в “закрытом” положении линкера размер окна в пору достаточен для проникновения туда молекул водорода без создания стерических затруднений.

При давлении ниже 5–6 мм рт. ст. наиболее эффективным сорбентом для водорода является MOF-801, далее идет UiO-66-NDC и только после него – UiO-66 (врезка на рис. 5а). При увеличении давления изотерма адсорбции UiO-66-NDC выходит на более пологий участок, и сорбционная способность материала снижается. Напротив, MOF-801, не смотря на самую низкую удельную площадь поверхности, сохраняет преимущество перед UiO-66 вплоть до 56 мм рт. ст. Данное явление связано с механизмом адсорбции в микропористых материалах. Известно, что микропоры заполняются при очень низком относительном давлении (P/P_0) вследствие взаимодействия газ–твердое вещество. При этом формируется монослой молекул газа, покрывающий поверхность микропоры. Дальнейшее заполнение пор приводит к расположению молекулы газа между монослоями в центре поры, и эффективность адсорбции определяется взаимодействием между молекулами сорбированного газа. Таким образом, меньшие поры заполняются первыми, а более крупные поры заполняются при более высоком давлении. Причем, чем больше размер молекулы газа, тем меньше молекул необходимо для создания монослоя. В этом случае эффективность адсорбции определяется в первую очередь взаимодействием между молекулами сорбированного газа. Тогда как для молекулы N₂ из-за крайне малого размера взаимодействия газ–твердое вещество имеет первостепенное значение и небольшие поры предпочтительнее. Большая эффективность MOF-801 для сорбции водорода становится еще более наглядной, если сравнивать эффективную пористость для данных материалов. Для этого количество поглощенного водорода

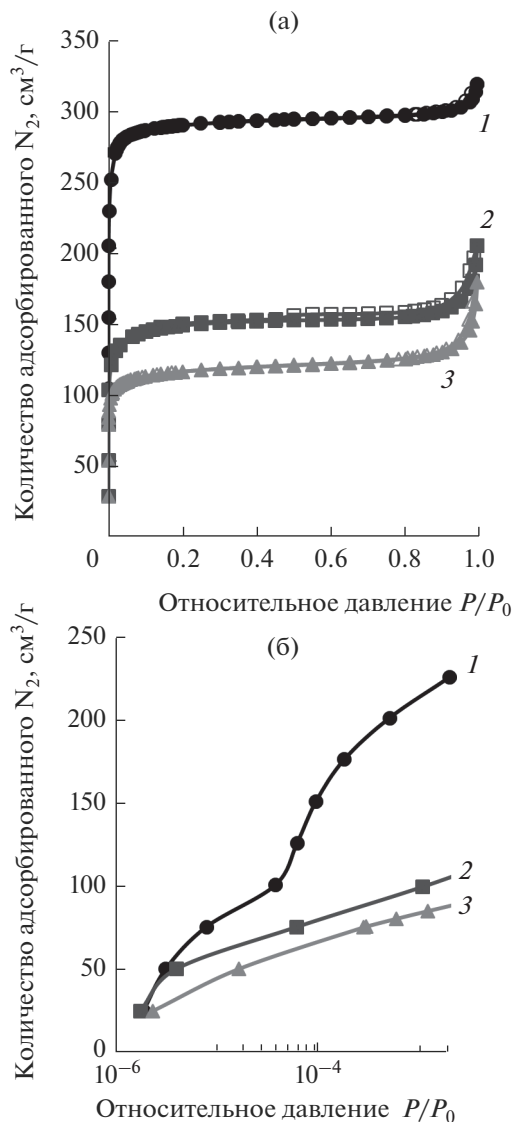


Рис. 4. а – Изотермы адсорбции и десорбции азота полученных образцов UiO-66 (1), UiO-66-NDC (2) и MOF-801 (3). Ветви адсорбции обозначены заполненными маркерами, десорбции – пустыми; б – участок изотерм адсорбции азота в области низких давлений. Ось абсцисс рис. (а) соответствует линейной шкале относительных давлений, рис. (б) – логарифмической шкале относительных давлений.

да нормируется к удельной площади поверхности МОКП. В результате MOF-801 показывает высокую эффективность во всем измеренном диапазоне давлений (рис. 5б). Таким образом, при сравнении MOF-801 и UiO-66 было показано, что больший размер пор увеличивает емкость хранения водорода только при давлениях выше 55–56 мм рт. ст., тогда как при низких давлениях более эффективными сорбентами являются МОКП с небольшими порами. Можно также отметить наличие небольшой петли гистерезиса на кривой

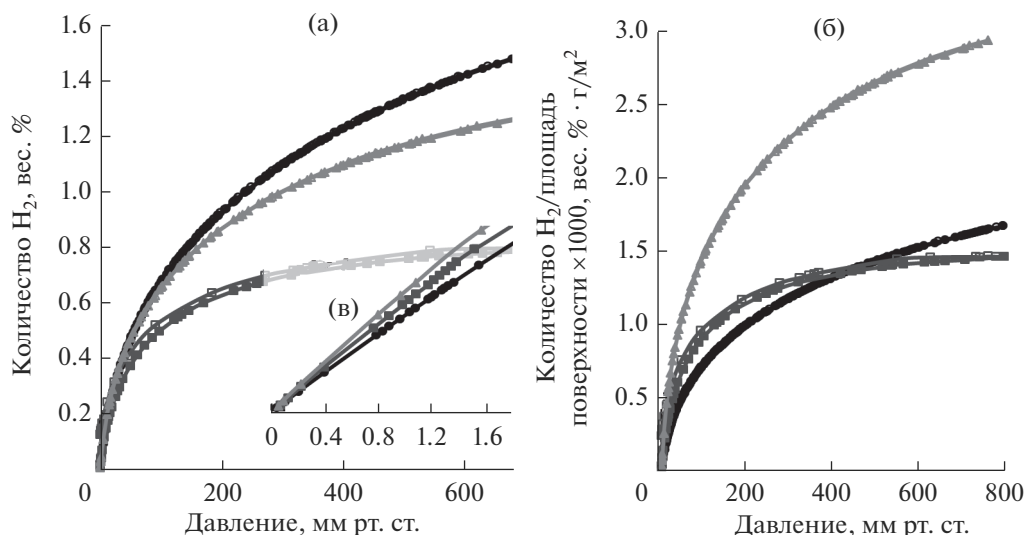


Рис. 5. Изотермы адсорбции и десорбции азота (а), нормированные изотермы (б) образцов UiO-66 (черные круглые маркеры), UiO-66-NDC (темно-серые квадратные маркеры) и MOF-801 (серые треугольные маркеры). Ветви адсорбции обозначены заполненными маркерами, десорбции — пустыми. На врезке — участок низких давлений (в).

адсорбции UiO-66-NDC, хотя для двух других МОКП ветви адсорбции и десорбции полностью сливаются. Данное явление объясняется взаимодействием сорбируемой молекулы водорода с протяженной π -системой нафталинового кольца, удерживающей молекулу в поре при снижении давления, что было подтверждено методами теоретического моделирования [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был проведен синтез и сравнительный анализ эффективности трех МОКП для хранения водорода. Было показано, что при относительно высоких давлениях наибольшее значение имеет величина удельной площади поверхности МОКП и размер пор. Соответственно при давлениях выше 55 мм рт. ст. наиболее эффективным сорбентом для хранения водорода оказался UiO-66 с максимальным объемом и размером пор из сравниваемых МОКП. Однако с практической точки зрения, более важной характеристикой является возможность сорбировать водород при низких относительных давлениях. Для решения этой задачи, необходимо подбирать оптимальный размер пор и MOF-801 оказался более эффективным сорбентом из всех сравниваемых МОКП благодаря наличию большого объема доступных маленьких пор. Также стоит отметить, что протяженная система π -связей способствует удержанию адсорбированных молекул водорода в порах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данное исследование было выполнено при финансовой поддержке гранта Минобрнауки России № 16.3871.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
2. Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1477. <https://doi.org/10.1039/B802426J>
3. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 3. P. 280. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>
4. Eddaoudi M., Moler D.B., Li H.L. et al. // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. № 4. P. 319. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>
5. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 42. P. 13850. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
6. Valenzano L., Civalleri B., Chavan S. et al. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 7. P. 1700. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>
7. Chavan S., Vitillo J.G., Gianolio D. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 5. P. 1614. <https://doi.org/10.1039/C1CP23434J>
8. Li J.R., Sculley J., Zhou H.C. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 869. <https://doi.org/10.1021/cr200190s>
9. Chavan S., Vitillo J.G., Uddin M.J. et al. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 16. P. 4602. <https://doi.org/10.1021/cm1005899>

10. *Butova V.V., Budnyk A.P., Guda A.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 10. P. 5422. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00892>
11. *Abid H.R., Tian H.Y., Ang H.M. et al.* // Chem. Eng. J. 2012. V. 187. P. 415. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.104>
12. *Chen S.S., Liu J., Xu Y.F. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 32. P. 15370. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.106>
13. *Chen S.S., Xiao S.B., Liu J. et al.* // J. Porous Mater. 2018. V. 25. № 6. P. 1783. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0591-6>
14. *Xia L.Z., Wang F.L.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 444. P. 186. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.01.039>
15. *Furukawa H., Gandara F., Zhang Y.B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 11. P. 4369. <https://doi.org/10.1021/ja500330a>
16. *Wissmann G., Schaate A., Lilienthal S. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 152. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.010>
17. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
18. *Park K.S., Ni Z., Cote A.P. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. № 27. P. 10186. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
19. *Fairen-Jimenez D., Moggach S.A., Wharmby M.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 23. P. 8900. <https://doi.org/10.1021/ja202154j>
20. *Butova V.V., Budnyk A.P., Bulanova E.A. et al.* // Solid State Sci. 2017. V. 69. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.05.002>
21. *Chung J.Y., Liao C.W., Chang Y.W. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 49. P. 27369. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10526>
22. *Friebe S., Geppert B., Steinbach F. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 14. P. 12878. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02105>
23. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
24. *Butova V.V., Budnyk A.P., Charykov K.M. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 2. P. 1607. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03087>

Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks UiO-66, UiO-66-NDC and MOF-801. Linker Effect on Hydrogen Sorption Efficiency

K. S. Vetlitsyna-Novikova, V. V. Butova, I. A. Pankin, V. V. Shapovalov, A. V. Soldatov

Metal-organic frameworks (MOFs) UiO-66, UiO-66-NDC, and MOF-801 were obtained using solvothermal synthesis technique. Frameworks of obtained compounds are constructed from $Zr_6O_4(OH)_4$ clusters connected with respective linkers: UiO-66 – terephthalic acid; UiO-66-NDC – 1,4-naphthalenedicarboxylic acid; MOF-801 – fumaric acid. Powder X-ray diffraction data confirmed the single-phase composition of the samples. The identity of $Zr_6O_4(OH)_4$ clusters in all synthesized MOFs was established according to X-Ray adsorption spectroscopy. The specific surface areas of UiO-66, UiO-66-NDC, and MOF-801 were calculated. Further, the hydrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K were measured. An analysis of the comprehensive preliminary characterization of the samples, together with the hydrogen storage capacity, lead us to the following conclusions: (1) at relatively high pressures, the highest hydrogen storage capacity was demonstrated by UiO-66 with the largest specific surface area; (2) at relatively low pressures, MOF-801 with the smallest pores has the optimal structure for hydrogen sorption; (3) the large π -system of the aromatic rings UiO-66-NDC results in the effective hydrogen sorption at low pressures and retaining it in the pores during the desorption.

Keywords: UiO-66, MOF-801, UiO-66-NDC, metalorganic framework, hydrogen storage, adsorbent, porous material.