

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА MIL-125
ДЛЯ АДсорбЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА И ВОДОРОДА

© 2021 г. О. В. Соловцова^{1,*}, А. В. Маевский², Д. Ю. Полонеева², А. В. Емелин², А. В. Школин¹,
И. Е. Меньщиков¹, А. А. Фомкин¹, М. К. Князева¹, В. Ю. Яковлев¹, А. Л. Пулин¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: o.solovtsova@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 13.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

Синтезирована металл-органическая каркасная структура MIL-125 на основе титана и 1,4-бензолдикрбонической кислоты. Удельный объем микропор синтезированного образца составил $W_0 = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{\text{БЭТ}} = 1320 \text{ м}^2/\text{г}$. Анализ свойств синтезированного материала показал возможность его применения для аккумуляции энергетически важных газов метана и водорода. Экспериментально исследована адсорбция водорода и метана на MIL-125 в интервале температур от 77 до 293 К для водорода и от 213 до 293 К для метана, при абсолютных давлениях до 1.5 бар. Установлено, что синтезированный образец имеет высокие теплоты адсорбции метана и водорода, около 26 и 14 кДж/моль, соответственно. Показано, что за счет узких пор, синтезированный адсорбент может быть эффективен при аккумуляции метана при повышенных температурах. Наилучшие адсорбционные характеристики MIL-125 показал по отношению к водороду. При температуре 77 К и атмосферном давлении образец способен аккумулятировать до 2.3 мас. % водорода.

DOI: 10.31857/S0044185621040227

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) вот уже третье десятилетие, с начала 1990-х годов, привлекают внимание большого количества исследователей [1–4]. За это время были успешно синтезированы и нашли применение тысячи МОКС на основе органических лигандов и двух- или трехвалентных катионов и кластеров металлов [5], в том числе переходных металлов [6–9], лантаноидов [10, 11].

Большинство МОКС, синтезированные на основе солей двухвалентных металлов, включая многие традиционные высокопористые структуры (MOF-5, MOF-74, HKUST-1 и др.), характеризуются низкой стабильностью из-за слабого взаимодействия между ионом металла и органическими лигандами, что ограничивает их широкое применение [12–16]. Увеличение заряда катионов металлов приводит к усилению связи “металл–лиганд”, что улучшает стабильность МОКС [17]. Так, трехзарядные ионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др.) применяют при создании стабильных МОКС [18, 19], а повышенный интерес к химически ста-

бильным МОКС на основе циркония, начиная с прототипа UiO-66 [20], еще раз подтверждает целесообразность такой стратегии.

Титан считается наиболее привлекательным кандидатом среди четырехзарядных ионов для создания МОКС с высокой химической стабильностью [21], так как ион Ti^{4+} имеет гораздо меньший ионный радиус по сравнению с Zr^{4+} . Усилить такую стабильность МОКС на основе титана можно за счет использования карбоксилатных вторичных структурных единиц с сильными связями $\text{Ti}-\text{O}$. Еще одной особенностью Ti^{4+} является, его известная многофункциональность, в частности RedOx-активность (переход между Ti^{3+} и Ti^{4+}), фотохимические свойства, и биосовместимость [22]. Однако, использование титановых МОКС ограничено сложным синтезом и до настоящего времени синтезировано лишь несколько десятков Ti -МОКС [21].

Введение ионов или кластеров титана в пористые материалы долгое время ограничивалось замещением ионов кремния в различных цеолитах, таких как TS-1, Ti-beta, Ti-MCM-41 или TAPO-5 [23].

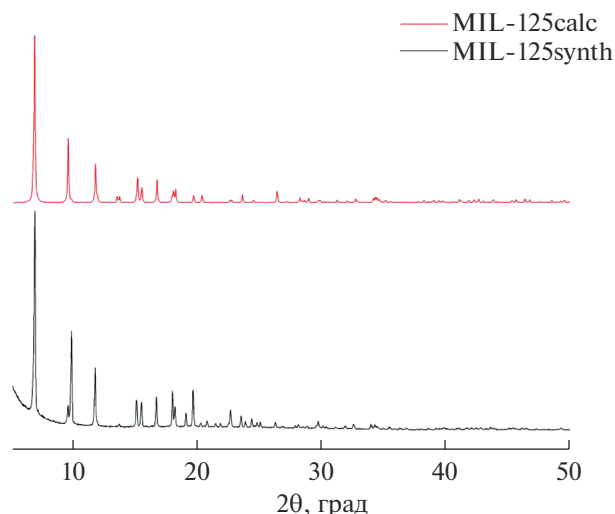


Рис. 1. Дифрактограммы: структура синтезированного MIL-125 (нижняя кривая) и расчетная дифрактограмма MIL-125 [25].

В 2009 году Dan-Hardi et al. [24] сольвотермальным методом успешно синтезировали пористую металл-органическую структуру на основе титана, названную MIL-125 с использованием 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (H_2BDC) и тетраизопропоксида титана(IV). Было показано, что MIL-125 состоит из основных единиц $Ti_8O_8(OH)_4(O_2C-C_6H_5-CO_2)_6$, с квазикубической тетрагональной структурой, в которой расположение титановых кластеров образует октаэдрические поры с эффективными диаметрами 12.6 и 6.1 Å, обеспечивающие доступ молекулам адсорбата [23].

Целью настоящей работы являлся синтез металл-органической каркасной структуры на основе титана MIL-125, исследование свойств ее пористой структуры, а также адсорбционной активности по энергетически важным газам метану и водороду. Эта проблема является важной и актуальной для создания систем хранения и мобильных источников энергии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез MIL-125

Для синтеза MIL-125 использовали следующие реактивы: (а) 1,4-бензолдикарбоновая кислота (терефталевая, $C_8H_6O_4$), с содержанием основного компонента 99% (производитель Acros Organics); (б) тетраизопропилат титана $Ti(Oi-Pr)_4$, с содержанием основного компонента 98% (производитель Acros Organics); (в) сухой (безводный) метанол MeOH; (г) N,N'-диметилформамид (DMFA), с содержанием основного компонента 99.9% (производитель Scharlau); (д) изопропило-

вый спирт (*i*-PrOH), марка ОСЧ (производитель ЭКОС-1).

Синтез MIL-125 проводили с использованием методики, описанной в [25]. В стеклянную колбу помещали 2.5 г (15 ммоль) 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и 2.45 мл (9.0 ммоль) тетраизопропилата титана $Ti(Oi-Pr)_4$, после чего растворяли в смеси растворителей следующего состава ДМФА : MeOH (1.45 : 5 мл). Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин до полного растворения кислоты. Синтез MIL-125 проводили в тefлоновом вкладыше автоклава при 150°C в течение 16 ч. Температуру синтеза выбирали исходя из условия оптимизации скорости образования структуры MIL-125.

Выпавший золь белого цвета, отфильтровали на воронке Бюхнера, промывали ДМФА (30 мл × 3) и *i*-PrOH (20 мл × 1). Осадок сушили в термошкафу при температуре 50°C. Термовакuumную активацию образца проводили при температуре синтеза 150°C, во избежание возможной лабильности структуры синтезированного материала.

Выход реакции составил 42% от массы исходных компонентов.

Для исследования фазового состава MIL-125, а также его морфологии, использовали методы порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследование дифракции рентгеновских лучей на образце производили на порошковом дифрактометре *Empyrean* фирмы Panalytical в диапазоне углов от 0° до 50°, при этом использовали геометрию фокусировки Брэгга–Брентано $CuK\alpha$ -фильтрацию рентгеновского излучения.

На рис. 1 представлены рентгеновская дифрактограмма синтезированного в работе образца MIL-125 и расчетная дифрактограмма синтезированного образца MIL-125 [25]. Как следует из рис. 1 основные рефлексы на малых углах при $2\theta \approx 7, 10, 12$ на рентгеновской дифрактограмме синтезированного образца согласуются с расчетными данными. Подъем базовой линии на малых углах 2θ свидетельствует о наличии небольшого количества разупорядоченной структуры материала.

Исследование морфологии поверхности адсорбентов проводили на сканирующем электронном микроскопе *Quanta 650 FEG* фирмы FEI (США). Увеличение 51000 раз, ускоряющее напряжение 30 кВ. Характерный СЭМ снимок поверхности MIL-125 представлен на рис. 2.

Морфология образцов характеризуется частицами ярко выраженных двух видов: крупные шарообразные частицы диаметром ~30 мкм и более мелкие частицы продолговатой формы длиной ~20 мкм и диаметром ~10 мкм.

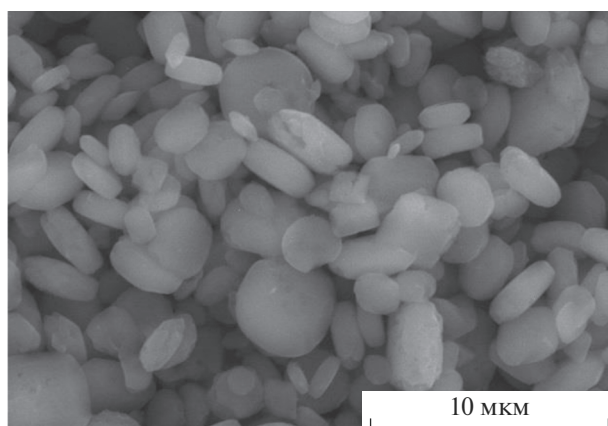


Рис. 2. СЭМ-снимок образца MIL-125. Масштабная линейка: 10 мкм.

Одновременно со сканирующей электронной микроскопией с использованием приставки спектрометра *Oxford Instruments X-Max 20 EDX* проводили и энерго-дисперсионный анализ образца MIL-125. Согласно полученным данным на поверхности образца MIL-125 содержится 7–12 ат. % титана, отношение O/Ti составляет около 4,5, т.е. кислорода в составе образца 31–54 ат. %, остальное углерод.

Пористую структуру полученного образца исследовали на анализаторе пористой структуры *Quantochrome iQ*. Структурно-энергетические характеристики MIL-125 определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

Как следует из рис. 3, изотермы адсорбции–десорбции совпадают, петля адсорбционного гистерезиса отсутствует, что указывает на практическое отсутствие мезопористой структуры. Адсорбент является микропористым. Формальное определение удельной поверхности $S_{БЭТ}$ проводили с использованием подхода, описанного в [26]. Для анализа микропористой структуры – использовали Теорию объемного заполнения микропор [27].

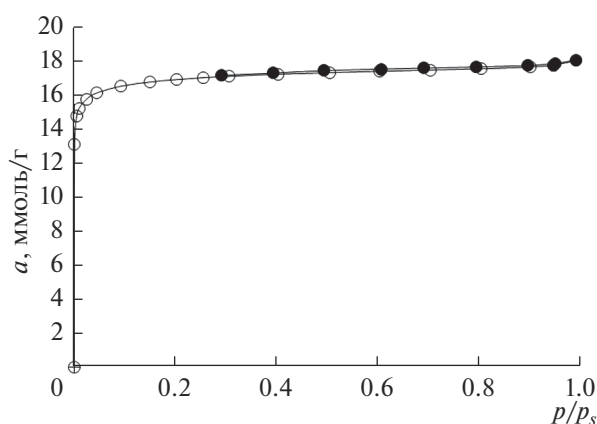


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота на образце MIL-125 при 77 К. Светлые символы – адсорбция; затемненные – десорбция. Линии – сплайн аппроксимация.

Результаты анализа пористой структуры для MIL-125 представлены в табл. 1.

Распределение микропор по размерам определяли методом теории функционала плотности (QSDFТ), для цилиндрической модели пор. Распределение объема микропор по размерам MIL-125 представлено на рис. 4.

Согласно данным, представленным на рис. 4 и в табл. 1, образец MIL-125 обладает развитой микропористой структурой, с небольшим объемом, меньше 5%, транспортной мезопористости. При этом распределение микропор по размерам, определенное методом QSDFТ, имеет один ярко выраженный максимум на уровне 0,7 нм, что близко к эффективному диаметру пор 0,9 нм, определенному по ТОЗМ.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ МЕТАНА И ВОДОРОДА

Измерение абсолютной адсорбции метана и водорода проводили на адсорбционно-вакуум-

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики синтезированного образца MIL-125

Характеристика, размерность	MIL-125
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	1320
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.59
Эффективный радиус микропор, x_0 , нм	0.45
Предельная величина адсорбции азота в микропорах, a_0 , ммоль/г	17.0
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	8.7
Стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол, E_0 , кДж/моль	26.5
Суммарный объем пор, W_s , см ³ /г	0.61
Объем мезопор, W_{me} , см ³ /г	0.02

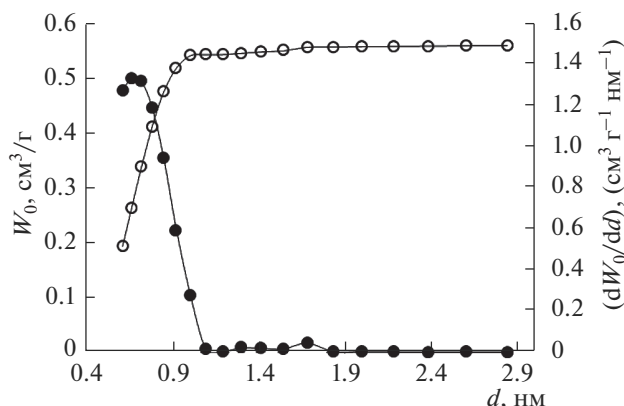


Рис. 4. Зависимость удельного объема микропор W_0 от их диаметра, d (светлые знаки) и распределение объема микропор MIL-125 по размерам от их диаметра, определенное методом *QSDFT* для цилиндрической модели пор, по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

ном стенде [28] гравиметрическим методом в интервале абсолютных давлений до 1.5 бар и широких интервалах температур: метан (213–293 К), водород (77–293 К).

Регенерацию образца MIL-125 проводили при температуре термовакuumной активации 150°C.

Суммарная и расширенная неопределенности измерения адсорбции, определенные по методике [29] составили 1.3 и 4% соответственно. С целью установления адсорбционных характеристик исследуемого адсорбента по метану и водороду использовали модификацию теоретических подходов, описанных в [30–33, 36], и основанных на математическом аппарате Теории объемного заполнения микропор.

В качестве модельной структуры использовали модель цилиндрических пор, аналогично модели, используемой при анализе распределения пор по размерам, рис. 4. В расчетах использовали уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) – уравнение Дубинина–Астахова (1) [27].

$$a = a_0(T) \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right), \quad (1)$$

где a – адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах; a_0 – предельная величина адсорбции при давлении p равном давлению насыщенного пара p_s ; $a_0(T) = W_0 \rho_{ads}^T$ – предельная величина адсорбции исследуемого вещества при температуре T и давлении p равном давлению насыщенного пара p_s ; A – дифференциальная мольная работа адсорбции; E_0 – характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол; β – коэффициент аффинности; W_0 – удельный объем микропор; ρ_{ads}^T –

плотность исследуемого вещества в жидком состоянии при заданной температуре (T); $n = 1, 2, \dots, 6$ – коэффициент, который обычно связывают с распределением пор по размерам, обычно выражаемый целочисленным значением. Для микропористых алюмосиликатных адсорбентов с узким распределением пор по размерам, например, кристаллических цеолитов, $n = 3$ [27].

Для определения параметра n [34] использовали стандартный метод определения путем линеаризации изотермы адсорбции стандартного пара азота при 77 К. В координатах $\ln a = f(A^n)$ для исследуемого образца MIL-125 получили $n = 1.7$.

Стандартную характеристическую энергию адсорбции в пересчете на бензол E_0 определяли путем пересчета характеристической энергии адсорбции по азоту E_{N_2} с использованием коэффициента аффинности $\beta = 0.33$ [27, 34].

Связь между полушириной микропор и характеристической энергией адсорбции в пересчете на бензол принимали в виде (2) [27].

$$E_0 \text{ (кДж/моль)} = 12/x_0 \text{ (нм)}, \quad (2)$$

где $x_0 = X_0/2$ (нм) – полуширина (радиус) микропор без учета размера атомов кристаллической решетки МОКС.

Характеристическую энергию адсорбции исследуемых газов (H_2 , CH_4) определяли по (3)

$$E = \beta E_0. \quad (3)$$

Коэффициент аффинности β определяли по отношению парاخоров исследуемого и стандартного вещества. Парахоры P для исследуемых веществ определяли по уравнению [35]:

$$P = \frac{M\sigma^4}{\rho_{жид} - \rho_{пар}}, \quad (4)$$

где M – молярная масса исследуемых газов (H_2 , CH_4); σ – поверхностное натяжение; $\rho_{жид}$ – плотность жидкости, г/см³; $\rho_{пар}$ – плотность пара, г/см³. Все расчетные параметры принимали для температуры кипения.

Значения парاخоров, определенные по (5), составили: $P_{H_2} = 34.24 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$; $P_{CH_4} = 72.8 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$. Парахор бензола по таблице атомных долей парохора [36] $P_{C_6H_6} = 207.1 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$. И, соответственно, коэффициенты аффинности $\beta_{H_2} = 0.165$; $\beta_{CH_4} = 0.35$. Характеристические энергии адсорбции метана и водорода соответственно равны $E_{CH_4} = 9.3 \text{ кДж/моль}$; $E_{H_2} = 4.4 \text{ кДж/моль}$.

Дифференциальную мольную работу адсорбции определяли по (5)

$$A = RT \ln(f_s/f), \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная; f_s – летучесть насыщенного пара водорода; f – летучесть равновесной фазы.

При температуре кипения на линии насыщения считали, что плотность адсорбата ρ_{ad} равна плотности жидкости $\rho_{жид}^{T_{кип}}$. Величину предельной адсорбции при $T_{кип}$ определяли по (6):

$$a_0^b(T) = W_0 \rho_{жид}, \quad (6)$$

где W_0 , (см³/г) – удельный объем микропор адсорбента.

Температурную зависимость предельной адсорбции от температуры кипения $T_{кип}$ до критической $T_{кр}$ рассчитывали по методу Дубинина–Николаева (7) [27].

$$a_0 = a_0^b \exp[-\alpha(T - T_{кип})], \quad (7)$$

где a_0^b – предельная величина адсорбции при $T_{кип}$; $\alpha = -(d \ln a_0 / dT)_{ps} = \text{const}$ – термический коэффициент предельной адсорбции (ТКПА), имеющий положительный знак – адсорбция падает с ростом температуры. Здесь индекс p_s означает процесс на линии давления насыщенного пара.

Термический коэффициент предельной адсорбции α для адсорбированного водорода в интервале $T_{кип} \leq T \leq T_{кр}$ определяли по методу, используемому для квантовых газов, описанному, например, в [36–38]. Термический коэффициент предельной адсорбции для водорода составил $\alpha_{H_2} = 4.87 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Для метана термический коэффициент предельной адсорбции определяли стандартным методом описанным, например, в [27]. Он составил $\alpha_{CH_4} = 1.63 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции (q_{st}), определяли как разность между мольной энтальпией равновесной газовой фазы h_g и дифференциальной мольной энтальпией системы адсорбент–адсорбат $(\partial H / \partial a)_T$ по (8).

$$q_{st} = h_g - (\partial H / \partial a)_T. \quad (8)$$

С учетом неидеальности газовой фазы, а также адсорбционной и температурной неинертности адсорбента уравнение для расчета q_{st} имеет вид (9) [39, 40]:

$$q_{st} = -zR[\partial(\ln p) / \partial T^{-1}]_a [1 - (\partial v / \partial a)_T / v_g] - (\partial p / \partial a)_T [v - T(\partial v / \partial T)_a], \quad (9)$$

где $z = pv_g / (RT)$ – коэффициент сжимаемости газовой фазы при давлении p , удельном объеме v_g и температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; $v(a) = V(a, p, T) / m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы адсорбент–адсорбат; $(V(a, p, T))$ – объем микропористого

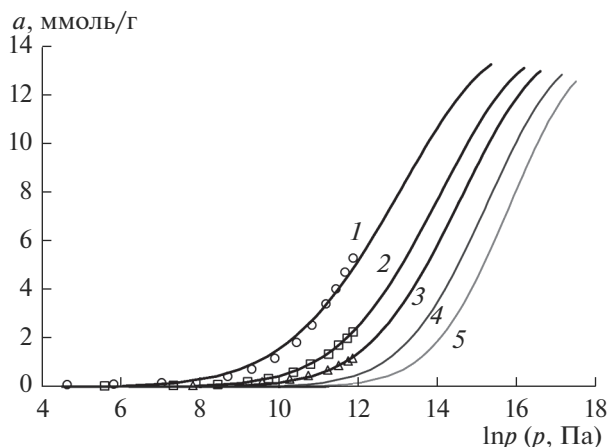


Рис. 5. Изотермы адсорбции метана на MIL-125 при температурах, К: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293, 5 – 323. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет по ТОЗМ [29, 31].

твердого тела вместе с микропорами, который зависит от параметров адсорбционного равновесия; m_0 – масса регенерированного адсорбента; a – величина адсорбции, определяемая как полное содержание.

Из (9) следует, что теплота адсорбции зависит как от параметров адсорбционной системы (a, p, T), так и от ее деформации (адсорбционной, $(\partial v / \partial a)_T$, и термической, $(\partial v / \partial T)_a$). Оценка максимального значения производной $(\partial v / \partial T)_a$ показала, что в исследованном интервале давлений и температур $T(\partial v / \partial T)_a (\partial p / \partial a)_T \ll v(\partial p / \partial a)_T \ll \partial(\ln p) / \partial T^{-1}$ для обеих адсорбционных систем “MIL-125/CH₄” “MIL-125/H₂”. В связи с этим расчеты выполняли по (10).

$$q_{st} = -zR[\partial(\ln p) / \partial T^{-1}]_a. \quad (10)$$

Полученные изотермы абсолютной адсорбции метана и водорода на исследуемом образце в полулогарифмических координатах $a = f(\ln p)$, представлены на рис. 5 и 6.

Как следует из рис. 5, адсорбция метана на образце MIL-125 хорошо описывается ТОЗМ, увеличивается с ростом давления и с понижением температуры. При этом наблюдается крутой наклон изотерм адсорбции. Это приводит к быстрому насыщению адсорбента метаном при сравнительно малых давлениях. Так при температуре 213 К адсорбент близок к предельному заполнению микропор уже при давлении около 2 МПа ($\ln p = 14.5$), при этом предельная величина адсорбции в этом случае составляет около 12 ммоль/г или в пересчете на объем адсорбента около 90 м³(НТД)/м³ при насыпном весе порошка адсорбента 0.76 г/см³. Такую же величину адсорбции можно достичь при комнатной темпе-

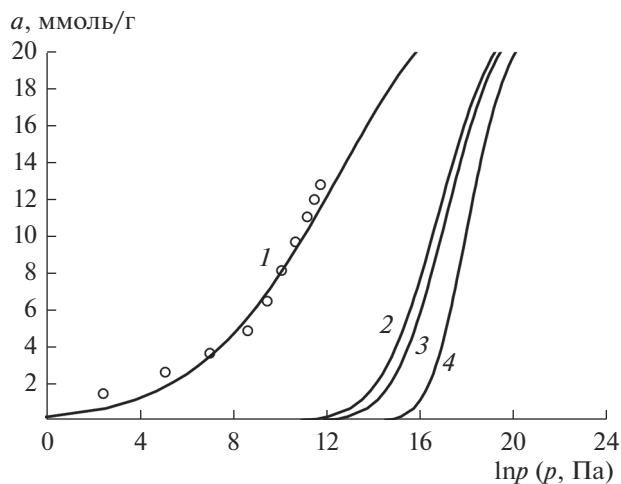


Рис. 6. Изотермы адсорбции водорода на MIL-125 при температурах, К: 1 – 77; 2 – 213; 3 – 293; 4 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет по ТОЗМ [32, 33].

ратуре 293 К при давлении около 10 МПа. В тоже время при температуре 213 К и давлении около 0.15 МПа емкость MIL-125 по метану составляет 40 м³ (НТД)/м³, а при температуре 293 К – около 5 м³(НТД)/м³.

Данные по адсорбционной емкости синтезированного образца MIL-125, по отношению к метану и водороду представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, адсорбционная емкость MIL-125 по метану невысока, несмотря на относительно большой объем микропор и высокую энергию адсорбции. Добиться повышенной эффективности применения данного материала будет возможно только при его компактировании в блоки высокой плотности, тем самым существенно уменьшив порозность характерную для порошкообразного материала, что позволит увеличить объемную плотность аккумулируемого газа [41].

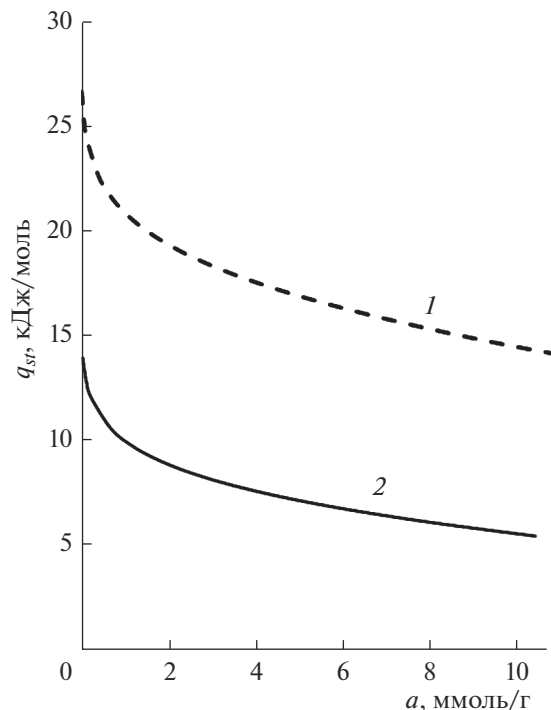


Рис. 7. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции: 1 – метана, 2 – водорода, на MIL-125.

При этом характер зависимости дифференциальной мольной теплоты адсорбции метана на MIL-125, определенный с условием неинертности адсорбента и отсутствием влияния неидеальности газовой фазы, показывающий резкое падение в области адсорбции до 4 ммоль/г (рис. 7), свидетельствует о наличии большого количества адсорбционных центров, на которых происходит адсорбция по механизму частично локализованной адсорбции. Падение теплоты адсорбции метана при величинах адсорбции больше 4 ммоль/г свидетельствует о заполнении адсорб-

Таблица 2. Адсорбционные емкости образца MIL-125 по отношению к метану и водороду в различных термодинамических условиях

Адсорбтив	Термодинамические параметры системы		a, ммоль/г	V _a , м ³ /м ³	V _g , мас. %
	p, МПа	T, К			
Метан	0.15	293	0.4	5	1
Метан	10	293	11	90	17
Метан	0.15	213	5.1	40	8
Метан	2	213	12	95	19
Водород	0.1	77	11.4	20	2.3
Водород	4	77	18.8	35	3.8
Водород	20	293	6.7	10	1.3

Таблица 3. Адсорбционная емкость по отношению к водороду (77 К и 1 бар) некоторых МОКС структур

МОКС	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	H ₂ , вес. %	Ссылка
МОКС MIL-125	1320	2.3	Настоящая работа
Mg(NDC) ₃ TUDMOF-2	520	0.78	45
Fe ₃ (OH)(pbpc) ₃	1200	1.6	46
Fe ₄ O ₂ (BTV) _{8/3}	1121	2.1	47
Cu ₃ (BTC) ₂ , HKUST-1	1239	2.18	48
Cu ₃ (BTC) ₂ , HKUST-1	1507	2.48	49
Cu(BDC) ₂ (dabco)	1461	1.8	50
Zn(BDC)(bpy) _{0.5} , MOF-508	946	0.8	51
Zn(NDC)(bpe) _{0.5}	303	2.0	52
Zn ₂ (dhtp), MOF-74, CPO-27-Zn	783	1.75	49
Zn(NDC)(dabco)	1000	1.7	53
Zn ₄ O(adc) ₃	150	0.41	54
Zn ₄ O(BDC) ₃ , MOF-5, IRMOF-1	3362	1.32	55
Zn ₄ O(BTV) ₂ , MOF-177	4526	1.23	55
Zn ₄ O(NDC) ₃ , IRMOF-8	890	1.45	48
Zn ₄ O(NDC) ₃ , IRMOF-8	1466	1.48	55

adc – 9,10-антрацендикарбоксилат; BDC – 1,4-бензолдикарбоксилат; bpy – 4,4'-бипиридин; BTV – 1,3,5-бензолтрибензоат; BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат; pbpc – 4,40-бифенилдикарбоксилат; dabco – 1,4-дизабциклооктан, dhtp – 2,5-дигидрокситерефталат; ndc – 1,4-нафталиндикарбоксилат, pbpc – пиридин дифенилкарбоксилат.

ционного объема микропор и, вероятно, адсорбции по механизму объемного заполнения. Величина начальной теплоты адсорбции метана на уровне около 25 кДж/моль и водорода – около 15 кДж/моль, соответствует наиболее перспективным узкопористым активным углям [42].

Таким образом, синтезированный образец MIL-125 может найти применение в системах аккумуляции с низким рабочим давлением при пониженных температурах. Например, при аккумуляции водорода при 77 К. Изотермы адсорбции водорода (рис. 6) имеют крутой наклон, и при температуре 77 К и давлении 0.1 МПа адсорбция водорода достигает величины 11.5 ммоль/г или в пересчете на массу адсорбента до 2.3 мас. % (табл. 2).

Адсорбция водорода при 77 К зависит от структурных свойств пористых материалов, таких как площадь поверхности, объем микропор и форма пор [43]. Latroche et al. исследовали адсорбцию водорода на МОКС MIL-125 и NH₂-MIL-125, и влияние аминогрупп на адсорбционную емкость данных структур [44]. Величина адсорбции

H₂ на МОКС MIL-125 составила 3.4 мас. % при 77 К и 4 МПа. NH₂-MIL-125 показал более низкую адсорбционную емкость по водороду (2.5 мас. %), чем MIL-125 из-за меньшего объема микропор и удельной площади поверхности. Расчет, результаты которого представлены на рис. 6, показывает, что адсорбция водорода на синтезированном MIL-125 при 77 К и 4 МПа составит около 3.8 мас. %.

Сравнение адсорбции водорода на различных МОКС при давлении 1 бар и температуре 77 К (табл. 3) показало, что синтезированная структура обладает характеристиками близкими к максимальным значениям из описанных в литературе.

Теплота адсорбции водорода на MIL-125, кривая 2, рис. 7, имеет характер зависимости схожий с теплотой адсорбции метана, кривая 1 на рис. 7. В начальной области адсорбции до 4 ммоль/г, наблюдается падение с 14 до 8 кДж/моль с дальнейшим плавным снижением до уровня в 5 кДж/моль, что соответствует уровню перспективных узкопористых углеродных адсорбентов [56].

ВЫВОДЫ

В работе синтезирована металл-органическая каркасная структура MIL-125 с удельным объемом микропор $W_0 = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$, удельной площадью поверхности $S_{\text{БЭТ}} = 1320 \text{ м}^2/\text{г}$; эффективным радиусом микропор $x_0 = 0.45 \text{ нм}$.

Наличие развитой пористой структуры дает возможность эффективного применения полученной МОКС для аккумуляирования энергетически важных газов. Показано, что при температуре 77 К и атмосферном давлении MIL-125 способен аккумуляировать до 2.3 мас. % водорода, а при давлении 4 МПа около 3.8 мас. %.

В тоже время, использование синтезированного адсорбента для аккумуляирования метана может быть эффективно при комнатных и повышенных температурах за счет сравнительно высокой энергии адсорбции метана и водорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 “Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов”.

Синтез МОКС проведен в лаборатории “Фотоактивные нанокompозитные материалы” СПбГУ, созданной в рамках проекта СПбГУ (Pure ID: 51124539).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O.M., Li H.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 10401.
2. *Yaghi O.M., Li G., Li H.* // Nature. 1995. V. 378. P. 703.
3. *Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* // Science. 2013. V. 341. P. 974.
4. *Zhao Y.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 8079.
5. *Devic T., Serre C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6097.
6. *Nasalevich M.A., Hendon C.H., Santaclara J.G. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 23676.
7. *Erxleben A.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 246. P. 203.
8. *Yan Y., Yang S., Blake A.J. et al.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 296.
9. *Lu J.Y.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 246. P. 327.
10. *Cui Y., Chen B., Qian G.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273. P. 76.
11. *Pagis C., Ferbinteanu M., Rothenberg G. et al.* // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 6063.
12. *Low J.J., Benin A.I., Jakubczak P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15834.
13. *Decoste J.B., Peterson G.W., Smith M.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 1486.
14. *Nguyen J.G., Cohen S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 4560.
15. *Yang S.J., Park C.R.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 4010.
16. *Zhang W., Hu Y., Ge J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 16978.
17. *Canivet J., Fateeva A., Guo Y. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5594.
18. *Horcajada P., Surble S., Serre C. et al.* // Chem. Commun. 2007. V. 27. P. 2820.
19. *Lebedev O.I., Millange F., Serre C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 6525.
20. *Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 13850.
21. *Zhu J., Li P.-Z., Guo W. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 2018. V. 359. P. 80.
22. *Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919.
23. *Kim S.-N., Kim J., Kim H.-Y. et al.* // Catalysis Today. 2013. V. 204. P. 85.
24. *Dan-Hardi M., Serre C., Frot T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 10857.
25. https://github.com/WMD-group/Crystal_structures/blob/master/MOFs/MIL-125/2010_PBE/MIL125.cif
26. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
27. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. С. 127.
28. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
29. ГОСТ 54500.3–2011/ИСО/МЭК 98-3:2008. Руководство по выражению неопределённости измерения. Ч. 3. Неопределенность измерения.
30. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др.* // Изв. АН. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814.
31. *Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 227.
32. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А. и др.* // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 444.
33. *Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 3–7.
34. *Дубинин М.М.* Адсорбция в микропорах / под ред. Дубинина М.М., Серпинского В.В. М.: Наука, 1983. С. 186–192.
35. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. С. 536.
36. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 420.
37. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А.* // Сборник научных трудов посвященный 90-летию создания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. М.: ИФХЭ РАН. 2019. С. 104.
38. *Фомкин А.А., Синицын В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163.
39. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Изв. АН СССР. Серия химическая. 2008. Т. 57. № 9. С. 1765.
40. *Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В.* // Изв. АН. Серия химическая. 2017. Т. 66. № 4. С. 607.

41. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925.
42. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459.
43. Ramsahye N.A., Trens P., Shepherd C. et al. // Microporous Mesoporous Mat. 2014. V. 189. P. 222.
44. Zlotea C., Phanon D., Mazaj M. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 4879.
45. Senkowska I., Kaskel S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. P. 4564.
46. Jia J., Lin X., Wilson C. // Chem. Commun. 2007. P. 840.
47. Choi S. B., Seo M. J., Cho M. // Cryst. Growth Des. 2007. V. 7. 2290.
48. Krawiec P., Kramer M., Sabo M. et al. // Adv. Eng. Mater. 2006. V. 8. P. 293.
49. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1304.
50. Lee J.Y., Olson D.H., Pan L. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 1255.
51. Chen B., Liang C., Yang J. // Angew. Chem., Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1390.
52. Chen B., Ma S., Zapata F. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 5718.
53. Chun H., Dybtsev D.N., Kim H. // Chem.—Eur. J. 2005. V. 11. P. 3521.
54. Ma S., Wang X.-S., Collier C.D. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 8499.
55. Panella B., Hirscher M., Putter H. // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 520.
56. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 227.