

Синтез мезопористого металл-органического каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ под действием микроволнового излучения

В. И. Исаева,^{a*} А. Л. Тарасов,^a Л. Э. Старанникова,^b Ю. П. Ямпольский,^b А. Ю. Алентьев,^b Л. М. Кустов^{a,в}

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
Факс: (499) 135 5328. E-mail: sharf@ioc.ac.ru, lmk@ioc.ac.ru

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 29

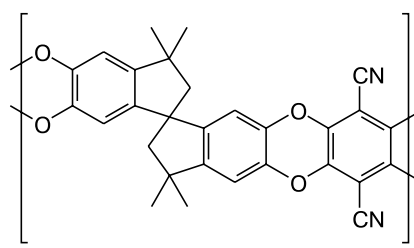
^вМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Исследована возможность формирования мезопористой металл-органической каркасной структуры $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ в условиях СВЧ-активации реакционной массы при атмосферном давлении. Микроволновое излучение влияет на морфологию и размер кристаллитов и существенно сокращает время синтеза (от десятков часов до 10—30 мин). Полученные образцы $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ с размером кристаллитов 100 нм использованы в качестве наполнителя для полимерной матрицы на основе полимера с внутренней мезопористостью PIM-1 для создания гибридных мембранных материалов. На синтезированных мембранах измерена газопроницаемость для ряда газов.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, мезопоры, наночастицы, морфология, СВЧ-активация, мембраны со смешанной матрицей, нанодобавка, газопроницаемость.

Гибридные мембранные материалы (MMM, mixed matrix membranes), которые представляют собой наночастицы пористых твердых веществ, инкорпорированные в матрицы полимеров, привлекают большое внимание исследователей¹. Для достижения необходимой газопроницаемости таких материалов крайне важен правильный выбор полимерной матрицы и вводимой нанодобавки. Металл-органические каркасные структуры (MOF) — перспективные добавки для MMM-мембран, они имеют ряд преимуществ перед другими неорганическими наполнителями, цеолитами^{1–3}. Семейство MOF включает нанопористые координационные полимеры, трехмерный каркас которых состоит из ионов (малых) кластеров металлов и полидентатных органических линкеров^{4–8}. К уникальным свойствам таких материалов относятся высокая удельная поверхность и развитая система пор, форма и размер которых регулируются варьированием координационного числа ионов металлов и природы органических линкеров⁹. Линкеры с различными функциями в структуре металл-органических каркасов могут способствовать сильному взаимодействию MOF с полимерной матрицей. Это препятствует возникновению микропустот между нанодобавкой и органической фазой, которые приводят к снижению селективности^{3,10}. Недавно¹¹ было показано, что введение в полимер с внутренней мезопористостью PIM-1 (polymer with intrinsic microporosity) цеолитоподобного имидазолятного каркаса ZIF-8 приводит

к существенному улучшению проницаемости и селективности газоразделения.



PIM-1

Размер кристаллитов MOF является ключевым параметром, определяющим их физические свойства, такие как реология и внешняя поверхность этих материалов¹². Например, наночастицы MOF отличаются повышенной величиной внешней поверхности по сравнению с их макроскопическими аналогами. Сочетание высокой удельной внутренней и внешней поверхности может существенным образом улучшать сорбционные и разделительные свойства нанокристаллов MOF.

Поскольку наполнителями MMM-мембран могут служить структуры с размером кристаллитов в нанодиапазоне, важной задачей при создании мембранных материалов этого типа является разработка новых надежных методов синтеза наночастиц MOF. Из-

вестно¹³, что наиболее эффективный метод приготовления нанокристаллов металл-органических каркасов — гидро/сольвотермальный синтез в условиях СВЧ-активации реакционной массы. Установлено¹⁴, что под воздействием микроволнового излучения увеличивается скорость образования центров кристаллизации и роста кристаллов металл-органического каркаса.

Известные из литературы примеры проведения синтеза наноразмерных MOF под воздействием микроволнового излучения ограничены сольвотермальным методом при повышенном автогенном давлении¹⁵. К единичным примерам проведения СВЧ-синтеза при атмосферном давлении относится получение железосодержащих каркасов MIL-88(Fe), NH_2 —MIL-88 (см. лит.¹⁶) и NH_2 —MIL-101(Fe).¹⁷

В настоящей работе исследована возможность синтеза в СВЧ-поле нанокристаллов мезопористого каркаса NH_2 —MIL-101(Al), модифицированного аминогруппами, при атмосферном давлении.

Металл-органическая каркасная структура NH_2 —MIL-101(Al) состоит из супертетраэдральных строительных единиц, в состав которых входят трехмерные октаэдральные кластеры $[\text{Al}_3\text{O}]$, соединенные 2-амино-1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами¹⁸. Цеолитоподобная топология («расширенная» топология MTN), мезопористости различного размера (29 и 34 Å), доступные для адсорбата, в сочетании с высокой термической и химической стабильностью (свыше 380 °C

на воздухе) обуславливают перспективность NH_2 —MIL-101(Al) как материала для задач адсорбции и разделения газов. Наличие аминогруппы в органическом линкере NH_2 —MIL-101(Al) способствует повышению совместимости нанодобавки с полимерной матрицей при создании мембранных материалов типа MMM на основе этого каркаса, что приводит к улучшению их газоразделительных свойств.

Нанокристаллы мезопористого каркаса NH_2 —MIL-101(Al), синтезированные под воздействием СВЧ-излучения при атмосферном давлении, использованы в качестве нанодобавки для создания MMM-мембран на основе полимера PIM-1 (рис. 1). Газопроницаемость синтезированных MMM измерена с помощью набора газов.

Экспериментальная часть

Синтез металл-органического каркаса NH_2 —MIL-101(Al) ($\text{Al}_3\text{O}(\text{DMF})(\text{ABDC})_3$). Каркас NH_2 —MIL-101(Al) синтезировали двумя способами: 1) сольвотермальным по известной методике¹⁸ при автогенном давлении и 2) в условиях СВЧ-активации реакционной массы согласно оригинальному способу при атмосферном давлении.

Сольвотермальный синтез. Раствор $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.51 г) и 2-аминобензол-1,4-дикарбоновой кислоты (ABDC, $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 0.56 г, 3.1 ммоль) в ДМФА поместили в автоклав с тефлоновым вкладышем и нагревали 72 ч при 130 °C. Образовавшийся кристаллический осадок желтого цвета выделили на центрифуге, промыли ДМФА (3×10 мл) и ацетоном (3×10 мл). Далее кристаллический продукт обработали кипящим метанолом (20 мл) при перемешивании (24 ч), затем выделили на центрифуге и активировали путем вакуумирования (7 ч, 130 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ Торр).

Синтез NH_2 —MIL-101(Al) в условиях СВЧ-активации (нагрева) реакционной массы. 2-Аминобензол-1,4-дикарбоновую кислоту (0.56 г, 3.1 ммоль), хлорид алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.51 г) в 40 мл ДМФА перемешали и поместили в ампулу СВЧ-резонатора (рабочая частота 6 ГГц, мощность 12 Вт, 130 °C, 20 мин). Образовавшийся кристаллический осадок желтого цвета выделили на центрифуге, промыли ДМФА (3×10 мл) и ацетоном (3×10 мл). Далее кристаллический продукт обработали кипящим метанолом (20 мл) при перемешивании (24 ч), затем выделили на центрифуге и активировали путем вакуумирования (7 ч, 60 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ Торр).

Физико-химические исследования синтезированных образцов металл-органического каркаса NH_2 —MIL-101(Al). При измерении удельной поверхности синтезированных образцов NH_2 —MIL-101(Al) в качестве газа-адсорбата использовали азот. Удельную поверхность (БЭТ) определяли объемным методом¹⁹.

Порошкограмму образца NH_2 —MIL-101(Al), полученного в СВЧ, измеряли на дифрактометре «Empyrean» (Cu-K α -излучение, Ni-фильтр) в геометрии Брега—Брентано в области углов $2\theta = 1\text{--}11^\circ$.

Микроструктуру синтезированных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе «Hitachi SU8000». Съемку изображений проводили в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 5–6 мм. Морфологию образцов исследовали с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя²⁰. Перед

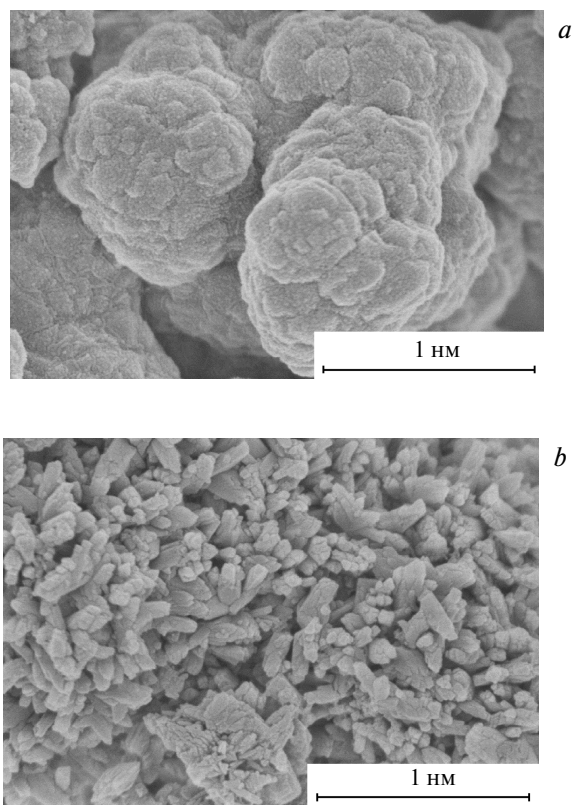


Рис. 1. Микрофотографии образцов NH_2 —MIL-101(Al), синтезированных сольвотермальным способом (a) и в условиях СВЧ-активации (b).

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов для гибридных MMM-мембран PIM-1/ $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ (MIL)

Образец	He	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4
PIM-1	840	1870	820	270	6020	540
PIM-1 (EtOH) ^a	2040	4850	2570	840	14960	1270
PIM—MIL (100 : 30) ^b	1180	2470	1010	350	6720	690
PIM—MIL (EtOH) (100 : 30) ^c	1740	3660	1780	660	11210	1140

^a Полимер PIM-1, обработанный этиловым спиртом. ^b Гибридная MMM-мембрана PIM-1/ $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ с массовым соотношением полимерной матрицы и нанодобавки 100 : 30.

^c Гибридная MMM-мембрана PIM-1/ $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ (массовое соотношение полимерной матрицы и нанодобавки 100 : 30), обработанная этиловым спиртом.

съемкой порошкообразный образец помещали на медную сетку диаметром 3 мм, которую закрепляли в специальном держателе. Микроструктуру образца изучали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-STEM) на электронном микроскопе «Hitachi SU8000». Съемку изображений проводили в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Методика получения мембран типа MMM (мембраны со смешанной матрицей) и определения газопроницаемости. Для изготовления мембран порошок $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ (0.04 г), полученный в эксперименте (табл. 1), 12 ч суспендировали в хлороформе. Полимер PIM-1 (0.4 г) растворяли в безводном хлороформе (5 мл). Объединенный раствор перемешивали, а затем подвергали ультразвуковой обработке в ультразвуковой бане («Scientific Laboratory Services») в течение 15 мин и переносили в тefлоновую форму. Форму с раствором $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ и полимером PIM-1 выдерживали 72 ч в эксикаторе под вакуумом для удаления хлороформа.

Далее определяли газопроницаемость синтезированных мембран на основе наноразмерных образцов каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$. Значения коэффициентов проницаемости мембран получены хроматографическим способом²¹. Эксперименты проводили при давлении под мембраной до 0.016 Торр.

Обсуждение полученных результатов

В литературе отмечается, что при формировании чистой кристаллической фазы мезопористого каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ источник ионов Al^{3+} (хлорид алюминия) и растворитель (ДМФА) играют ключевую роль¹⁸. Разработанный метод СВЧ-синтеза при атмосферном давлении позволяет сократить продолжительность реакции до 20 мин. Формирование кристаллического осадка желтого цвета наблюдается через 5 мин после начала реакции, при достижении температуры синтеза 120—125 °С. В этом случае продолжительность реакции существенно сокращается по сравнению с продолжительностью синтеза (6 ч) по известной методике микроволнового синтеза, предусматривающей повышенное автогенное давление¹⁸.

Физико-химические исследования синтезированных образцов $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$. Морфология образцов $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$, синтезированных с применением указанных подходов, представлена на полученных методом СЭМ микрофотографиях (см. рис. 1). Средний

размер микрокристаллитов октаэдрической формы образца, синтезированного в сольвотермальных условиях, составляет ~2—3 мкм (см. рис. 1, а). Образец $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$, синтезированный по оригинальной методике в условиях СВЧ-активации реакционной массы, отличается тем, что он состоит из кристаллитов в форме призм размером ~50—100 нм и для этих кристаллов характерно однородное распределение по размерам (см. рис. 1, б).

Результаты исследования методом РФА показывают, что в найденных условиях синтеза в СВЧ-поле формируется чистая фаза $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ (рис. 2). Для подтверждения того, что кристаллическая структура этого образца имеет архитектуру MIL-101, с помощью программы MR1A (см. лит.²²) было проведено уточнение по методу Паули²³, согласно которому все наблюдаемые на порошкограмме пики описываются в кубической пространственной группе $Fd-3m$ с параметром ячейки $a = 87.75(5)$ Å. Эти результаты хорошо согласуются с параметрами кристаллической решетки, приведенными в литературе (кубическая ячейка $Fd-3m$, $a = 87.536(27)$ Å)¹⁸.

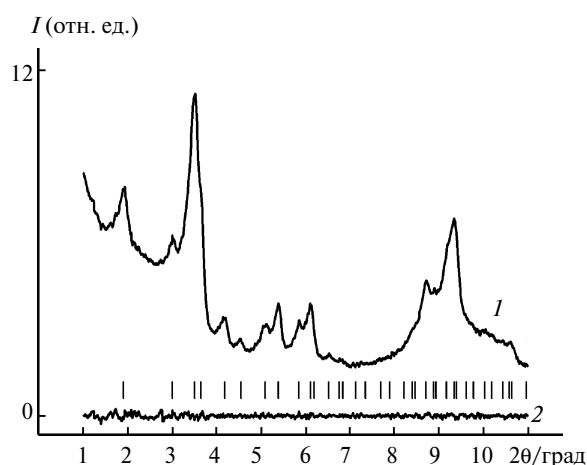


Рис. 2. Результат уточнения методом Паули порошкограммы СВЧ-образца в предположении кубической ячейки в пространственной группе $Fd-3m$ (227): 1 — экспериментальная кривая; 2 — разность между экспериментальной и рассчитанной кривыми по итогам уточнения. Рассчитанные положения рефлексов обозначены вертикальными отрезками.

Таблица 2. Селективность газопроницаемости для гибридных MMM-мембран PIM-1/ $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$

Образец	O_2/N_2	CO_2/O_2	CO_2/CH_4	H_2/N_2	H_2/CH_4	He/N_2
PIM-1	3.0	7.3	11.1	6.9	3.5	3.1
PIM-1 (EtOH)	3.1	5.8	11.8	5.8	3.8	2.4
PIM—MIL (100 : 30)	2.9	6.7	9.7	7.1	3.6	3.4
PIM—MIL (EtOH) (100 : 30)	2.7	6.3	9.8	5.5	3.2	2.6

Измеренная удельная поверхность для синтезированного в СВЧ-поле образца $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ ($2095 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) совпадает с опубликованной¹⁸ для образцов, полученных сольвотермальным синтезом ($2100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Измерение газопроницаемости с применением мембранного материала, содержащего нанокристаллы $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$. Образцы мезопористого каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ с размером кристаллитов в нанодиапазоне (до 100 нм), приготовленные в условиях СВЧ-активации реакционной массы по оригинальной методике, использовали в качестве наполнителя для полимерной матрицы PIM-1 при создании гибридных мембранных материалов типа MMM. Проведено перерастворение композита на основе нанокристаллов $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ под действием ультразвука для получения пленок из стабильных дисперсий.

Результаты исследований газопроницаемости с применением синтезированных материалов типа MMM представлены в таблицах 1 и 2. В этих таблицах проводится сравнение с данными для чистого полимера PIM-1, а также прослеживается эффект обработки образцов спиртом.

Данные по измерению проницаемости полученных MMM-мембран по отношению к ряду газов (H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4) (см. табл. 1) указывают на увеличение проницаемости при введении наполнителя в виде наночастиц мезопористого аминомодифицированного каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$. Наибольшие значения коэффициентов проницаемости для всех образцов отмечены для углекислого газа. Такой результат можно было предвидеть, поскольку высокие значения $P(\text{CO}_2)$ являются следствием больших коэффициентов растворимости этого газа во всех полимерах. Можно предположить, что рост значений проницаемости сопровождается увеличением свободного объема, а также коэффициентов диффузии и растворимости газов в рассматриваемой системе. Отмечено известное ранее явление увеличения проницаемости в результате обработки образцов спиртом. Из таблицы 2 следует, что селективность газоразделения при использовании нанодобавки $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ повышается в случае пар газов H_2/N_2 , H_2/CH_4 , He/ N_2 (для исходных образцов MMM). В большинстве случаев, в том числе для пар газов O_2/N_2 и CO_2/CH_4 , с ростом проницаемости наблюдается снижение селективности (см. табл. 2). Так проявляется обычное «компенсационное» соотношение между этими параметрами в полимерах. Неожиданный

результат — снижение проницаемости содержащих нанодобавку образцов после обработки спиртом. Это явление требует дополнительных исследований.

Таким образом, с применением микроволнового излучения (СВЧ-активация реакционной массы) получены нанокристаллы мезопористого аминомодифицированного каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ в виде призм со средним размером до ~100 нм с достаточно однородным их распределением по размерам. Предложенная методика синтеза позволила существенно сократить время формирования чистой фазы $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$ (от 6 ч до 20—30 мин).

Насколько известно из литературы, это — наиболее быстрое время кристаллизации образцов металл-органического каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$. Образец $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$, полученный под воздействием микроволнового излучения, демонстрирует ту же высокую удельную поверхность, что и «сольвотермальный» образец этого каркаса.

Благодаря малому размеру нанокристаллы мезопористого каркаса $\text{NH}_2\text{—MIL-101(Al)}$, синтезированные в условиях СВЧ-активации, были использованы в качестве наполнителя для полимерных матриц различной природы. Созданные таким образом MMM-мембраны демонстрируют высокий уровень проницаемости по отношению к набору газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00001).

Список литературы

1. T. T. Moore, W. J. Koros, *J. Mol. Struct.*, 2005, **739**, 87.
2. K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 498—519.
3. B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas, Cl. Staudt, *Separ. Purific. Technol.*, 2013, **111**, 72.
4. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
5. M. Tafipolsky, S. Amirjalayer, R. Schmid, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2010, **129**, 304.
6. M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1391.
7. G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191.
8. S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 240.
9. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
10. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 1046.

11. A. F. Bushell, M. P. Attfield, C. R. Mason, P. M. Budd, Yu. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebrov, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J. C. Jansen, M. Lanc, K. Friess, V. Shantarovich, V. Gustov, V. Isaeva, *J. Membr. Sci.*, 2013, **427**, 48.
12. A. Carné, C. Carbonell, I. Imaz, D. Maspoch, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 291.
13. (a) G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232; (b) E. A. Flügel, A. Ranft, F. Haase, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10119.
14. E. Haque, N. A. Khan, J. H. Park, S. H. Jhung, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 1046.
15. J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 321.
16. M. Ma, A. Bétard, I. Weber, N. S. Al-Hokbany, R. A. Fischer, N. Metzler-Nolte, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 2286–2291.
17. K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14261.
18. P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2565.
19. А. Л. Клячко-Гурвич, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1961, 1884 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1961, **20**].
20. А. С. Кашин, В. П. Анаников, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2011, 2551 [A. S. Kashin, V. P. Ananikov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2011, **60**, 2602].
21. В. В. Тепляков, А. Л. Евсеенко, Э. Г. Новицкий, С. Г. Дургарьян, *Пласт. массы*, 1978, № 5, 49.
22. V. B. Zlokazov, V. V. Chernyshev, *J. Appl. Crystallogr.*, 1992, **25**, 447.
23. G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, 357.

Поступила в редакцию 4 августа 2015;
после доработки — 5 ноября 2015