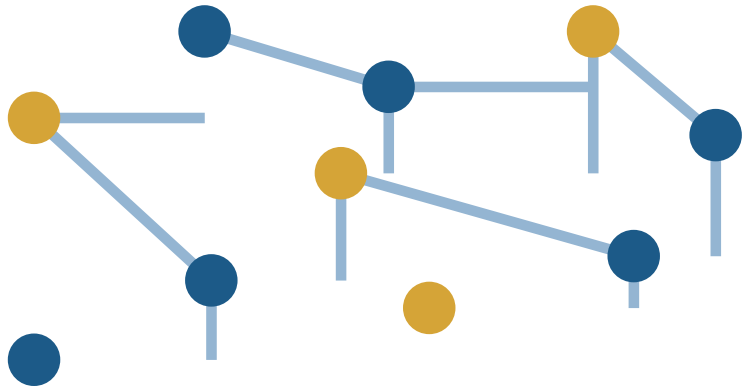
Д12. Металл-органикалық каркастар (MOFs) және олардың адсорбциялық қасиеттері

Академиялық дәріс · Физикалық химия және кеуекті материалдар



Металл түйіндері + органикалық линкерлер → кристалдық кеуекті тор

Дәрістің мақсаты мен мазмұны

Мақсат: MOF құрылымының қалыптасуын, кеуектілігін, адсорбциялық қасиеттерін және практикалық шектеулерін физика-химиялық тұрғыдан талдау.

1

Құрылымы және терминология

2

Негізгі MOF түрлері

3

Синтез және активтеу

4

Газ адсорбциясы және селективтілік

5

Талдау, тұрақтылық, қолдану

MOF дегеніміз не?

Анықтама

Металл-органикалық каркастар (metal–organic frameworks, MOFs) — металл иондарынан немесе металл-оттекті кластерлерден және органикалық байланыстырушы молекулалардан түзілген координациялық торлар.

Көптеген MOF кристалдары еріткіш жойылған соң қонақ молекулаларға қолжетімді тұрақты кеуектілік көрсете алады.

Негізгі қасиеттер

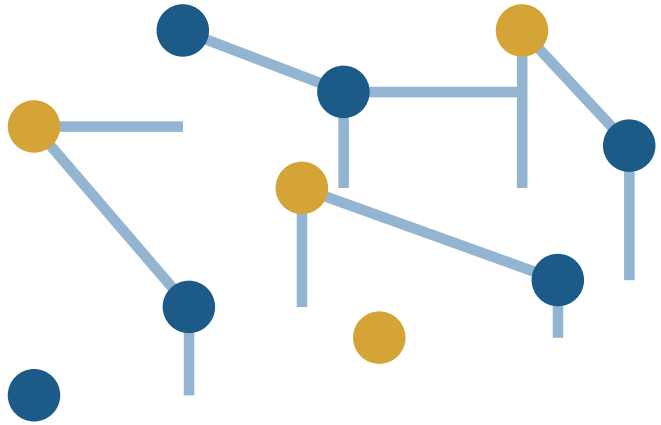
- Құрылымның реттелген (кристалдық) болуы
- Кеуек өлшемі мен химиясын жобалау мүмкіндігі
- Кей үлгілерінде жоғары меншікті беттік аудан
- Газдарды сақтау, бөлу, катализ және сенсорикаға қолдану

Дереккөз: Li et al., Nature 1999, DOI: 10.1038/46248

MOF құрылымының негізгі элементтері

Металл түйіні (SBU)

Zn_4O, Cu_2-пэдлвил, $Zr_6O_4(OH)_4$ секілді құрылымдық бірліктер; байланыс координациясын және тордың беріктігін анықтайды.



Органикалық линкер

BDC (бензол-1,4-дикарбоксилат), BTC (бензол-1,3,5-трикарбоксилат), 2-метилимидазолат және басқа лиганда түрлері.

SBU + линкер → 3D координациялық тор → кеуек қуыстары мен арналар

Тор топологиясы, бос көлем, түйін/линкер химиясы және ақаулар адсорбцияны бірге анықтайды.

MOF ғылымының қалыптасуы: маңызды кезеңдер

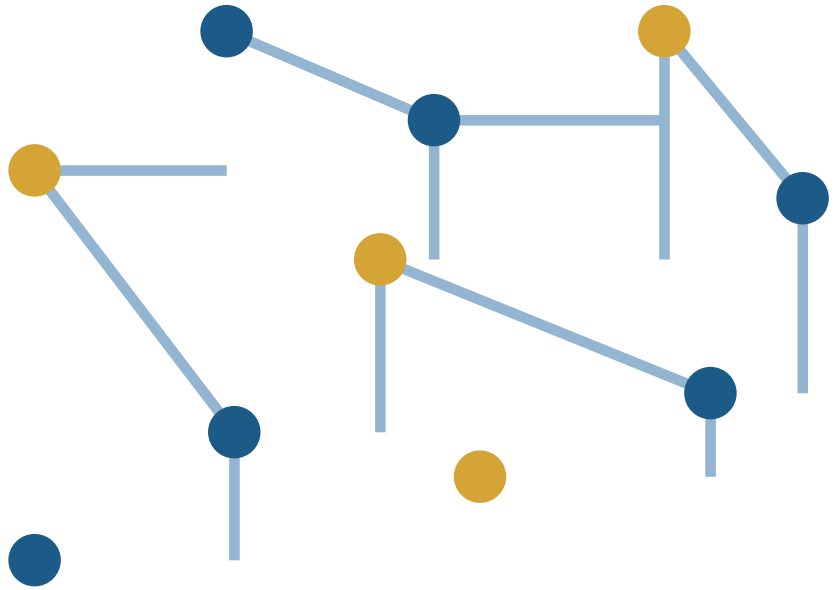


Дереккөз: Chui et al. 1999; Li et al. 1999; Park et al. 2006; Cavka et al. 2008

MOF-5: құрылымдық жобалаудың классикалық мысалы

Құрылым

Zn_4O кластерлері BDC линкерлерімен байланысып, үшөлшемді кеуекті тор түзеді. Тор архитектурасын органикалық линкер мен металл түйіні арқылы басқару тұжырымдамасын айқын көрсетті.



Маңызды ескерту: MOF-5 ылғалға сезімтал болуы мүмкін; құрғақ ортадағы құрылымдық тұрақтылықты судағы тұрақтылықпен шатастыруға болмайды.

Дереккөз: Li et al., Nature 402, 276–279 (1999). DOI: 10.1038/46248

HKUST-1 (Cu-BTC): ашық металл орталықтары

Құрамы және топологиясы

$Cu_2(COO)_4$ типіндегі димерлік түйіндер мен BTC линкерлері үшөлшемді кеуекті құрылым түзеді. Еріткіштен босатылған кей Cu орталықтары адсорбатпен тікелей әрекеттесе алады.

Адсорбцияға ықпалы

- Полярлы газдармен салыстырмалы күшті әрекеттесу мүмкін
- Түйіннің координациялық ортасы маңызды
- Ылғал мен қоспалар құрылымға және сорбциялық сипатқа әсер етуі мүмкін

Дереккөз: Chui et al., Science 283, 1148–1150 (1999), DOI: 10.1126/science.283.5405.1148

UiO-66: Zr негізіндегі беріктік

Құрылымы

$Zr_6O_4(OH)_4$ түйіндері мен BDC линкерлері тығыз байланысқан қаңқа түзеді. Zr–O байланыстары мен түйін байланыстылығы оның салыстырмалы химиялық және механикалық беріктігін түсіндіреді.

Ғылыми мәні

- Сулы ортада қолдануға үміткер платформа
- Дефекттер белсенді орталық саны мен кеуектілікке әсер етуі мүмкін
- Тұрақтылық ерітінді pH-ына, уақытқа және қоспаларға байланысты жеке тексеріледі

Дереккөз: Cavka et al., JACS 130, 13850–13851 (2008). DOI: 10.1021/ja8057953

ZIF-8: имидозолатты каркастар

Құрылым және ерекшелік

Zn(II) және 2-метилимидазолат линкерлері цеолиттәрізді тор құрады. Кеуек кіреберісі мен тор икемділігі молекулалардың өту жылдамдығына ықпал етуі мүмкін.

Қолдану және шектеу

- Газ қоспаларын мембранамен бөлу
- Органикалық молекулаларды адсорбциялау
- Тұрақтылық орта құрамына тәуелді: қышқылдарда, кей буферлерде және ұзақ мерзімді жағдайда жеке зерттеу қажет

Дереккөз: Park et al., PNAS 103, 10186–10191 (2006). DOI: 10.1073/pnas.0602439103

MOF үлгілерін салыстыру

Материал	Негізгі түйін/линкер	Ерекше белгісі	Ескертпе
MOF-5	Zn_4O / BDC	Ашық 3D кеуекті тор	Ылғалға сезімтал
HKUST-1	Cu_2 / BTC	Ашық Cu орталықтары	Сумен әсерлесуін тексеру
UiO-66	Zr_6 / BDC	Тұрақты Zr–O түйіндері	Дефекттер ықпалы
ZIF-8	Zn / 2-MeIm	Цеолиттәрізді топология	Тор икемділігі

Көрсетілген мәліметтер — салыстырмалы сапалық сипаттамалар, бірдей эксперимент жағдайында алынған сандық рейтинг емес.

MOF синтезінің негізгі жолдары

Ерітінділік және сольвотермиялық синтез

Металл тұзы + органикалық линкер + еріткіш → кристалдану.

Негізгі факторлар: еріткіш, температура, pH, концентрация, модульдеуші қосылыстар, реакция уақыты.

Басқа бағыттар

- Механохимиялық әдіс
- Микротолқынды синтез
- Бөлме температурасындағы синтез
- Электрохимиялық әдістер

Әдіс кристалдануға, ақауларға, бөлшек өлшеміне және шығымға әсер етеді.

Активтеу: адсорбция алдында кеуектерді ашу

1

Синтезден кейінгі үлгі

Еріткіш және қонақ молекуласы кеуектерді толтыруы мүмкін

2

Еріткіш алмасу

Төмен қайнайтын қолайлы еріткішпен алмасу

3

Вакуум/жылыту

Құрылымды бұзбай қонақ қонақ молекулаларды шығару

4

Бақылау

PXRD, TGA, газ адсорбциясы арқылы тексеру

Белсендіру режимі әр MOF үшін тәжірибелік негізде таңдалады; шамадан тыс қыздыру тордың бұзылуына әкелуі мүмкін.

MOF кеуектілігі мен бетінің сипаттамалары

Негізгі шамалар

S_BET — меншікті беттік аудан, м²/г

V_p — жалпы кеуек көлемі, см³/г

d_p — тиімді кеуек өлшемі, нм

Кеуек қолжетімділігі және тордағы дефекттер міндетті түрде ескеріледі.

Өлшеу және бағалау

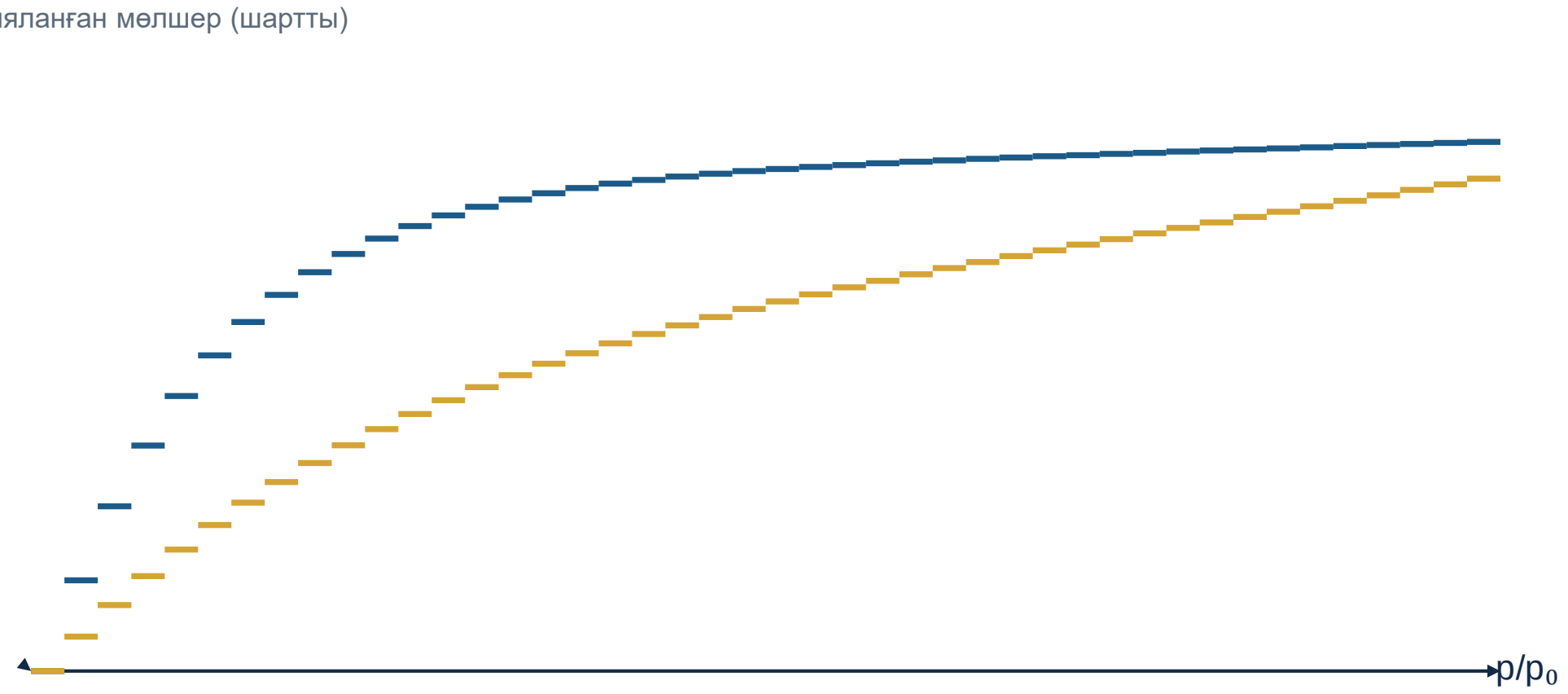
N_2 (77 K), Ar (87 K), CO_2 (273 K) адсорбциясы әртүрлі өлшемдегі кеуектер туралы ақпарат береді.

BET қолданылған салыстырмалы қысым аралығы және қондырғыдағы дегазация шарттары көрсетілуге тиіс.

Дереккөз: Evans et al., J Vis Exp 2024, DOI: 10.3791/65716

Газ адсорбциясының модельдік изотермасы

Сұлбалық график: тәжірибелік деректер емес



Көк: тез микрокеуек толуы · Сары: салыстырмалы біртіндеп өсетін адсорбция

Адсорбат–каркас әрекеттесуі

Негізгі механизмдер

- Дисперсиялық күштер
- Электростатикалық және дипольдік әрекеттесу
- Сутектік байланыс
- Ашық металл орталықтарымен координациялық әрекеттесу
- Кеуек өлшемі арқылы молекулалық елеу

Құрылым–қасиет байланысы

Адсорбция энергиясына кеуек ішіндегі локалды орта, металл түйінінің табиғаты, линкер функционалдық топтары және адсорбаттың полярлығы ықпал етеді.

Тек S_BET бойынша адсорбентті «ең жақсы» деп анықтау ғылыми тұрғыдан жеткіліксіз.

Газды сақтау мен газ қоспаларын бөлу

CO_2 ұстау

Төмен парциалдық қысымдағы сыйымдылық, CO_2/N_2 селективтілігі, ылғалға төзімділік және регенерация энергиясы маңызды.

CH_4 және H_2 сақтау

Жұмыс сыйымдылығы, қысым аралығы, көлемдік сыйымдылық, жылу алмасу және циклдік тұрақтылық ескеріледі.

Қоспаларды бөлу

Селективтілік тепе-теңдікке, диффузия жылдамдығына, қысымға және температураға тәуелді. Таза газ изотермасынан қоспадағы өнімділікті тікелей қорытындылауға болмайды.

Селективтілікті есептеу: анықтама

$$S_{(A/B)} = (x_a / x_\beta) / (y_a / y_\beta)$$

Мұнда

x — адсорбцияланған фазадағы мольдік үлес; y — газ фазасындағы мольдік үлес. Формула бинарлық қоспаның тепе-теңдік селективтілігін анықтайды.

Ескерту

IAST секілді модельдерде таза компоненттердің изотермалары арқылы қоспа селективтілігі болжанады. Нақты қоспа тәжірибесі мен breakthrough сынағы бөлек қажет болуы мүмкін.

Термодинамикалық көрсеткіштер

Адсорбция жылуы

Изостериялық адсорбция жылуы q_st газ–қатты дене әрекеттесуінің энергетикалық сипаттамасы. Бірнеше температурадағы изотерма арқылы бағаланады.

Температура әсері

Экзотермиялық физикалық адсорбция үшін температура өскенде тепе-теңдік сыйымдылығы жиі төмендейді; ерекше жағдайлар болуы мүмкін.

$$q_{st} \approx -R\,[\partial \ln(p) / \partial(1/T)]_n$$

Бұл өрнектегі n — тұрақты адсорбцияланған мөлшер; қолданылатын таңба конвенциясын көрсету керек.

MOF талдаудың кешенді әдістері

Құрылым және құрам

PXRD — фазалық тазалық және кристалдық тор

FTIR — функционалдық топтар мен байланыстар

SEM/TEM — бөлшек морфологиясы

XPS/ICP — беттік және элементтік құрам

Кеуек және тұрақтылық

N_2/Ar/CO_2 адсорбциясы — бет пен кеуек

TGA/DSC — қыздырудағы өзгерістер

Су буы адсорбциясы — ылғалмен әрекеттесу

Циклдік сынақ — жұмысқа жарамдылық

Адсорбция алдындағы сапаны бақылау

PXRD

Бастапқы және өңдеуден кейінгі кристаллдық құрылымды салыстыру

Газ сорбциясы

S_BET, V_p және гистерезисті есептеу шарттарымен бірге көрсету

Ылғал сынағы

Қажетті pH, су буы, уақыт және температурадағы тұрақтылық

Циклдік сынақ

Адсорбция–десорбция қайталануы, сыйымдылықтың өзгеруі

MOF адсорбенттерінің практикалық шектеулері

Гидролиз / химиялық бұзылу	Су, қышқыл, сілті, тұз және қоспа әсерінен тордың өзгеруі
Механикалық беріктік	Түйіршіктеу, қысым, үйкеліс, ұнтақтың шаңдануы
Масса тасымалы	Тор диффузиясы, кристалл өлшемі, түйіршік кедергісі
Масштабтау / құны	Линкер бағасы, еріткіш, синтез шығымы және қалдықтар

Әдеби деректерді интерпретациялау

Нені салыстыруға болады?

Тек өлшеу әдісі, адсорбат, температура, қысым, белсендіру және нормалау базасы бірдей немесе анық келтірілген нәтижелерді дұрыс салыстыруға болады.

Нені салыстыруға болмайды?

Бір зерттеудегі таза CO_2 сыйымдылығын екіншісіндегі қоспадағы breakthrough сыйымдылығымен тікелей теңестіруге болмайды. Құрғақ және ылғалды жағдайда тұрақтылық та бірдей емес.

BET, кеуек көлемі, p/p_0 аралығы, сорбция уақыты, ылғалдылық және өлшеу бірлігі бірге берілуі тиіс.

Дереккөз: Evans et al. 2024 DOI: 10.3791/65716

Оқу есебі: газ адсорбциясының жұмыс сыйымдылығы

Модельдік мысал (нақты MOF тәжірибесінен алынбаған): 1 барда q = 4,5 ммоль/г, 0,1 барда q = 1,2 ммоль/г.

$$\Delta q = q_{(\text{жоғары қысым})} - q_{(\text{төмен қысым})} = 4{,}5 - 1{,}2 = 3{,}3 \text{ ммоль/г}$$

Талқылау: бұл жұмыс сыйымдылығы; динамикалық қондырғының нақты өнімділігі үшін кинетика, жылу, қоспалар және циклдік тұрақтылық ескеріледі.

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. MOF — металл түйіні мен органикалық линкерден түзілетін жобаланатын кеуекті координациялық тор.

2. MOF-5, HKUST-1, UiO-66 және ZIF-8 құрылымы мен химиялық ортасы бойынша ерекшеленеді.

3. Адсорбциялық қасиетке S_BET қана емес, кеуек химиясы, дефекттер, диффузия және адсорбат табиғаты әсер етеді.

4. Нақты қолдануда ылғалға төзімділік, циклдік жұмыс және өндірістік тұрақтылық шешуші.

5. Деректерді тек температурасы, қысымы, сынақ тәсілі және активтеу шарттары көрсетілгенде салыстырған дұрыс.

Бақылау сұрақтары және талқылау

Тексеру сұрақтары

• MOF түйіні мен линкерінің рөлі қандай?

• MOF-5 және UiO-66 тұрақтылығы неге әртүрлі?

• HKUST-1 ашық металл орталықтары не үшін маңызды?

• ZIF-8 кеуек кіреберісі селективтілікке қалай әсер етеді?

Талдау тапсырмасы

• Бір газға екі MOF сыйымдылығын салыстыру үшін қандай шарттарды бірдей алу керек?

• Жоғары S_BET мәні қоспаны бөлуге жоғары селективтілікті міндетті түрде білдіре ме?

• Құрғақ газдағы нәтижені ылғалды өндірістік ортаға тікелей қолдануға бола ма?

Негізгі ғылыми әдебиеттер

1. Li H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature 402, 276–279 (1999). DOI: 10.1038/46248

2. Chui S.S.-Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material. Science 283, 1148–1150 (1999). DOI: 10.1126/science.283.5405.1148

3. Park K.S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. PNAS 103, 10186–10191 (2006). DOI: 10.1073/pnas.0602439103

4. Cavka J.H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming MOFs with exceptional stability. JACS 130, 13850–13851 (2008). DOI: 10.1021/ja8057953

5. Evans T.G. et al. Determining Surface Areas and Pore Volumes of Metal-Organic Frameworks. J Vis Exp 205 (2024). DOI: 10.3791/65716