

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА МОРФОЛОГИЮ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Критченков И.С.¹, Критченков А.С.², Рубаник В.В.³, Рубаник В.В. (мл.)³

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, ilya.kritchenkov@gmail.com

²Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия, platinist@mail.ru

³Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь, ita@vitebsk.by

Металл-органические каркасы (МОК) являются полимерными структурами, состоящими из ионов металлов, связанных органическими молекулами (лигандами). Эти материалы представляют собой микропористые структуры с размером пор в единицы нанометров. Характеризуются высокой идентичностью пор, большой площадью поверхности, высокими значениями пористости. МОК могут образовывать пространственные одно-, двух- или трехмерные структуры, при этом выбор металла, лиганда и метода синтеза определяют структуру каркаса, геометрию пор и их свойства [1].

Благодаря высокой пористости и наличию внутренних каналов МОК успешно применяются, как сорбенты для хранения газов и других веществ, как правило, органических молекул. Путем подбора металлов и лигандов возможно производить «настройку» размеров и функциональности пор. Это открывает путь к получению селективных сорбентов для разделения веществ по размерам, полярности и пространственной конфигурации. МОК и композиты на их основе также могут применяться в качестве светоизлучающих устройств, сенсоров, фотоэлектрических преобразователей, фотохимических преобразователей, катализаторов и др. [2].

Чаще всего МОК получают ростом из перегретых водных, органических или водно-органических растворов (сольтотермальный метод), в которых растворены лиганд и соединение металла. Также находят применение и новые методы получения МОК, такие как: механохимический синтез, электрохимический синтез, синтезы при микроволновой и ультразвуковой обработке. При этом, метод синтеза существенно влияет на морфологию (размеры, форму) получаемых МОК [3].

В данной работе объектом исследования является медный МОК Cu_3BTC_2 , в котором катионы меди Cu^{2+} связаны бензол-1,3,5-трикарбоновой кислотой в разветвленную трехмерную структуру. Cu_3BTC_2 является широко используемым сорбентом, характеризуется высокой удельной поверхностью и пористостью [4]. Несмотря на большой интерес к этому МОК, вопрос влияния ультразвуковой обработки на его морфологию пока мало изучен [5]. Более того, в имеющихся работах получение Cu_3BTC_2 велось без использования основания (например, щелочи или амина), как инициатора реакции, что дает продукт с меньшими, чем при его использовании, значениями пористости и удельной поверхности и требует большего времени синтеза [6-11].

Нами синтез осуществляется в водно-спиртовой смеси при комнатной температуре в течении 5 минут (схема 1). Инициатором реакции служила щелочь (NaOH). Данный подход к получению МОК сочетает в себе простоту реализации, экономичность и экологичность (все компоненты легкодоступны в ценовом отношении и нетоксичны). Более того, деградировавшие в ходе их использования образцы Cu_3BTC_2 могут быть регенерированы из растворения в разбавленной кислоте (HCl), с последующим их выделением при добавлении щелочи (NaOH). Синтез Cu_3BTC_2 по этому методу велся, как при ультразвуковой (УЗ) обработке реакционной смеси, так и без нее. Все полученные образцы МОК были изучены методами элементного анализа и рентгенофазового анализа (РФА). Далее методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена их морфология.

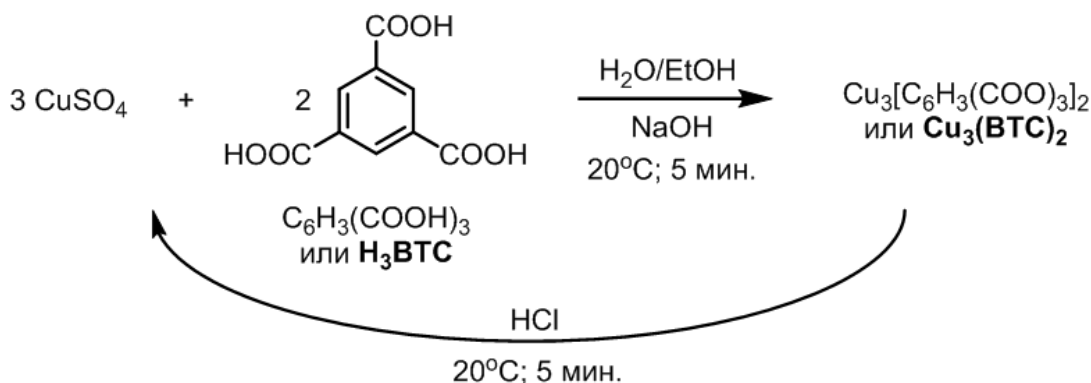


Схема 1 - Реакция получения МОК Cu_3BTC_2

В ходе выполнения данной работы установлено, что при отсутствии УЗ обработки типичный размер кристаллов МОК составляет 5-10 мкм (рис. 1). При проведении синтеза при воздействии ультразвука эти размеры уменьшаются примерно на порядок, до 0,5-1 мкм (рис.1). Столь существенно влияние непродолжительного (5 мин.) воздействия ультразвука может быть объяснено ускорением диффузии реагентов и увеличением числа центров кристаллизации.

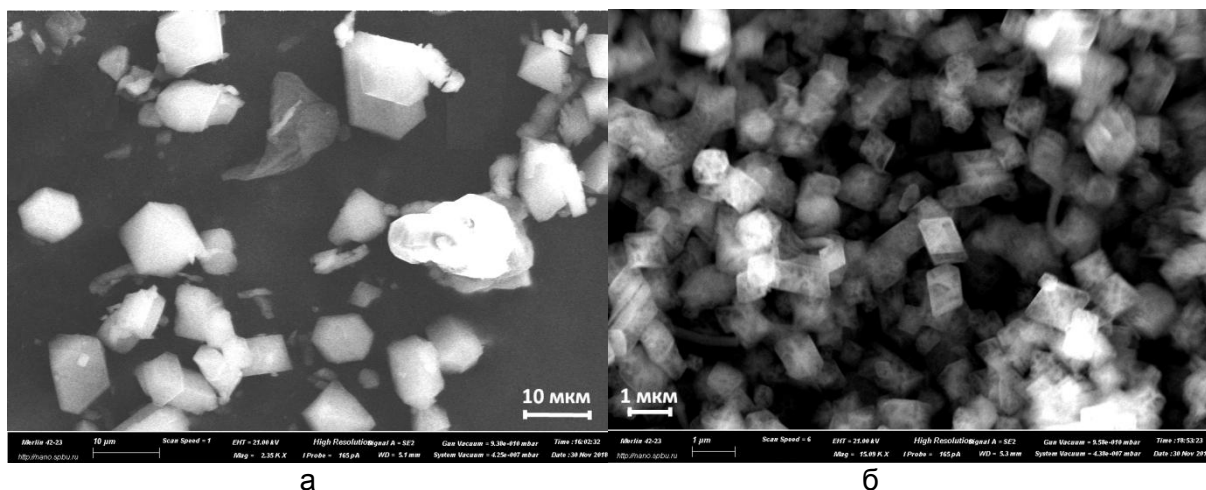


Рисунок 1 - Фотографии (СЭМ) образцов Cu_3BTC_2 при увеличении полученных без УЗ обработки (а) и под ее воздействием в течение 5 мин. (б)

Мощность (400 Вт), амплитуда (20 мкм) и частота (28 кГц) воздействующего ультразвука, как и применяемый волновод ($d = 10$ мм) и глубина его погружения, были фиксированными во всех экспериментах. Длительность УЗ обработки составляла 1, 5, 10, 20, 40 мин. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 11°C (в отсутствие воздействия ультразвука), путем термостатирования сосудов с реакционной смесью холодной проточной водой. В случае применения УЗ обработки температура реакционной смеси поднималась от изначальной (11°C) до 19°C (1 мин.), 33°C (5 мин.), 36°C (10 мин.) и 37°C (20 мин. и 40 мин.).

При длительности воздействия ультразвука в 1 мин. наблюдалось образование кристаллов размерами 0,5-1 мкм, с заметным количеством более крупных включений, размерами 3-10 мкм. Существенной разницы при воздействии ультразвука в течении 5 и 10 мин. не наблюдалось, и в обоих случаях образовывались, в основном, частицы размерами 0,5-1 мкм. При 20 мин. УЗ обработки появлялись незначительные признаки деградации образцов, при 40 мин. наблюдалась существенная деградация образцов (судя по данным СЭМ и РФА).

Для образцов, полученных без воздействия ультразвука и при УЗ обработке в течение 5 и 10 мин. данные элементного анализа и РФА исследований полностью совпадают с расчётными и литературными, что позволяет говорить о получении этими

методами чистых образцов Cu_3BTC_2 . Путем измерения сорбции N_2 при 77К были получены значения удельной поверхности по методу БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) в 1726 $\text{m}^2/\text{г}$ и 1655 $\text{m}^2/\text{г}$ (для образца без УЗ обработки и при ее применении в течении 5 мин., соответственно) свидетельствуют о высоком качестве полученных образцов (типичные для Cu_3BTC_2 значения находятся, в зависимости от качества образца, в интервале 1000-2000 $\text{m}^2/\text{г}$).

Таким образом, применение ультразвуковой обработки при синтезе образцов МОК Cu_3BTC_2 позволяет существенно (на порядок) уменьшить размер получаемых частиц. При этом длительность воздействия ультразвука должна быть сопоставима с длительностью самой реакции (в случае примененного метода примерно 5 мин.), дальнейшее ее увеличение может привести к деградации образца. В перспективе необходимо будет изучить влияние температуры, концентраций, типы растворителей и инициаторов на морфологию и качество получаемых МОК. Подбор условий синтеза с целью получения микро- и наноразмерных образцов Cu_3BTC_2 позволит получить эффективные сорбенты с большими значениями удельной поверхности и высокой доступностью пор МОК во внутреннем объеме.

Литература

1. Lu, W. *et al.* Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5561–5593 (2014).
2. Zhu, Q. L. & Xu, Q. Metal-organic framework composites. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5468–5512 (2014).
3. Topologies, M. O. F., Stock, N. & Biswas, S. *Chem. Rev.* 2012, 112, 933–969.pdf. 933–969 (2012). doi:10.1021/cr200304e
4. Cook, T. R., Zheng, Y. R. & Stang, P. J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. *Chem. Rev.* 113, 734–777 (2013).
5. Safarifard, V. & Morsali, A. Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* 292, 1–14 (2015).
6. Jiang, X. *et al.* Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Mater. Lett.* 63, 78–80 (2008).
7. Khan, N. A. & Jhung, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.* 285, 11–23 (2015).
8. Israr, F. *et al.* Synthesis of porous Cu-BTC with ultrasonic treatment: Effects of ultrasonic power and solvent condition. *Ultrason. Sonochem.* 29, 186–193 (2016).
9. Armstrong, M. R. *et al.* Particle size studies to reveal crystallization mechanisms of the metal organic framework HKUST-1 during sonochemical synthesis. *Ultrason. Sonochem.* 34, 365–370 (2017).
10. Abuzalat, O., Wong, D., Elsayed, M., Park, S. & Kim, S. Sonochemical fabrication of Cu(II) and Zn(II) metal-organic framework films on metal substrates. *Ultrason. Sonochem.* 45, 180–188 (2018).
11. Abbasi, A. R., Rizvandi, M., Azadbakht, A. & Rostamnia, S. Controlled uptake and release of imatinib from ultrasound nanoparticles $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal-organic framework in comparison with bulk structure. *J. Colloid Interface Sci.* 471, 112–117 (2016).