

УДК 546.06

DOI: 10.17223/24135542/19/4

А.А. Красников, Е.С. Львова, И.А. Курзина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Синтез и исследование физико-химических свойств цеолитоподобных имидазолатных каркасов

Представлен экологичный гидротермальный метод синтеза ZIF-8, гибридных материалов Zn–Co–ZIF с высокой величиной удельной поверхности (1 000–1 200 м²/г по БЭТ) и размером частиц 390–700 нм. Особенностью предложенного метода синтеза является то, что структура ZIF образуется в гидротермальных условиях без использования модуляторов роста кристаллической структуры (TEA, бутиламин, формиаты) и неэкологичных органических растворителей (метанол, ДМФ). Образование одной кристаллической фазы металлоорганического каркаса подтверждено методом РФА.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, гибридные материалы, ZIF-8, Zn–Co–ZIF, MOF.

Введение

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF) представляют собой семейство микропористых металл-органических каркасов (MOF). Они сочетают в себе преимущества MOF – постоянную пористость и большую площадь поверхности, высокую концентрацию центров переходных металлов – с высокой термической и химической стабильностью цеолитов [1]. ZIF-8 имеет структуру, состоящую из ионов Zn^{2+} и 2-метилимидазола, соединяющихся в тетраэдры, которые формируют трехмерный каркас (рис. 1) с топологией содалита (SOD) с размерами 6-кольцевых окон $\sim 3,40 \text{ \AA}$, соединяющихся с большими полостями $\sim 11,6 \text{ \AA}$.

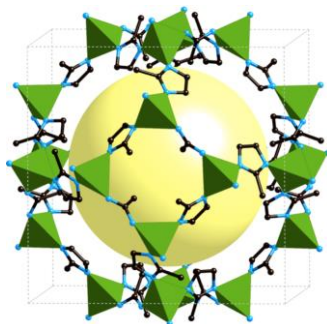


Рис. 1. Кристаллическая структура ZIF-8 с топологией содалита [2]. Тетраэдры ZnN_4 обозначены зеленым цветом, желтый шар – полость в структуре, атомы N – голубые, C – черные, H – опущены для ясности

В настоящее время ZIF являются лучшими пористыми материалами для селективного улавливания CO_2 [3], применяются как мембраны для разделения водорода от других газов, алканов / алкенов, используются в гетерогенном катализе и решении экологических проблем с его помощью, доставке лекарств [4].

Традиционными способами синтеза для MOF и ZIF являются сольво- / гидротермальный методы, микроволновый, механохимический, сонохимический методы синтеза, золь-гель синтез [5]. Сольвотермальный метод синтеза требует высокой температуры и значительного количества времени, использования органических растворителей, таких как N,N-диметилформамид (ДМФ), метанол и модуляторы роста кристаллической структуры (триэтиламин, н-бутиламин, формиаты и т.д.). Поскольку органические растворители и модуляторы дороги, токсичны, легковоспламеняемы и могут вызывать загрязнение окружающей среды, в последние годы актуальна разработка «зеленых» методов синтеза ZIF в водном растворе, чтобы синтез нашел широкое применение, был легким и экологически безопасным.

Поэтому целью нашей работы стало получение материалов ZIF-8, Zn-Co-ZIF (75/25) и Zn-Co-ZIF (50/50) с высокой величиной удельной поверхности гидротермальным методом без использования экологически небезопасных компонентов.

Экспериментальная часть

Образцы металлоорганического каркаса ZIF-8 и гибридных материалов Zn-Co-ZIF (75/25) и Zn-Co-ZIF (50/50) получены методом гидротермального синтеза согласно методике ZIF-67 [6] с изменением мольного соотношения прекурсоров. Необходимое количество прекурсоров $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и 2-метилимидазола растворяли в дистиллированной воде, приготовленной по ГОСТ 6709–72, смешивали растворы, тщательно перемешивали и переносили в тefлоновый автоклав, который помещали в сушильный шкаф на 40 мин при температуре 120°C . Полученный образец промывали 2 раза водой при температуре 50°C , затем сушили в течение ночи.

Определение величины удельной поверхности и текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex (Micrometrics). Перед началом измерений образцы массой 30–40 мг дегазировали 1 ч при 90°C , 3 ч при 150°C (Micrometrics, VacPrep 061). Для построения распределения микропор по размерам использовали метод Хорвата–Кавазое. Исследование фазового состава металлоорганического каркаса проводили методом РФА с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (CuK α -излучение, $2\theta = 6\text{--}72^\circ$, скорость непрерывного сканирования 3 град/мин). Идентификацию продуктов синтеза проводили по международному банку данных PDF-2. Фазообразование полученных материалов изучали при помощи ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Agilent Technologies Cary 600. Морфологию и размеры частиц

определяли на сканирующем электронном микроскопе с катодом Шоттки Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, Brno, Czech Republic), ускоряющее напряжение (HV) 20 кВ, предварительно на образцы было нанесено углеродное токопроводящее покрытие в установке Quorum Technologies EMITECH K450X (Quorum Technologies, Laughton, UK).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены рентгенограммы, полученные для ZIF-8, ZIF-67 и гибридов на их основе Zn–Co–ZIF. Данные РФА показывают, что полученные образцы имеют эталонную структуру базолита-Z1200T (ZIF-8) и представляют собой одну фазу (ZIF-8, Zn–Co–ZIF (75/25 и 50/50)). Материалы, содержащие в своем составе замещенные ионы Co^{2+} , также соответствуют указанной структуре, что говорит об успешном изоморфном замещении.

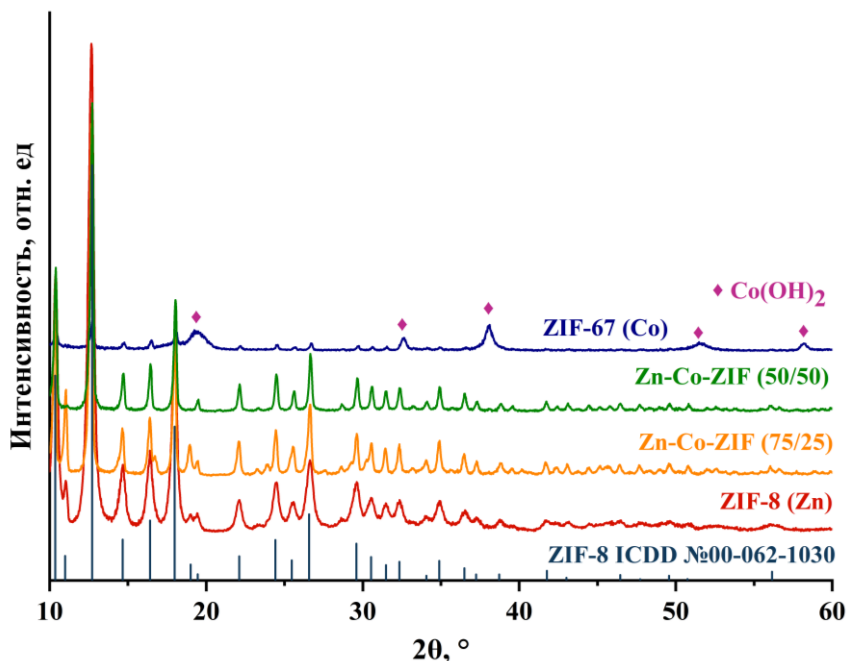


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ZIF-8, ZIF-67 и гибридов на их основе Zn–Co–ZIF и данные кристаллографической базы

Образец ZIF-67 имеет слабые рефлексы указанной структуры (ZIF-8), что говорит о формировании структуры ZIF-67, однако в ходе промывания образца после синтеза было отмечено, что происходит изменение цвета и структуры материала. Рентгенограмма образца ZIF-67 показывает преобладание фазы $\text{Co}(\text{OH})_2$, что обусловлено гидролизом имидазолат кобальта.

Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что образцы описываются изотермой типа I (рис. 3, а), что указывает на микропористую природу материалов. В области высоких давлений наблюдается явление гистерезиса из-за вторичной пористости. Измеренная площадь поверхности по БЭТ для большинства материалов составила 1 000–1 200 м²/г, объем микропор составил около 0,6 см³/г, диаметр микропор около 1,4 нм, что соответствует литературным данным [7].

Для образца ZIF-67 наблюдаются наименьшие объем пор и величина удельной поверхности из всех исследованных образцов, поскольку произошёл гидролиз структуры с образованием гидроксида кобальта (рис. 3, таблица).

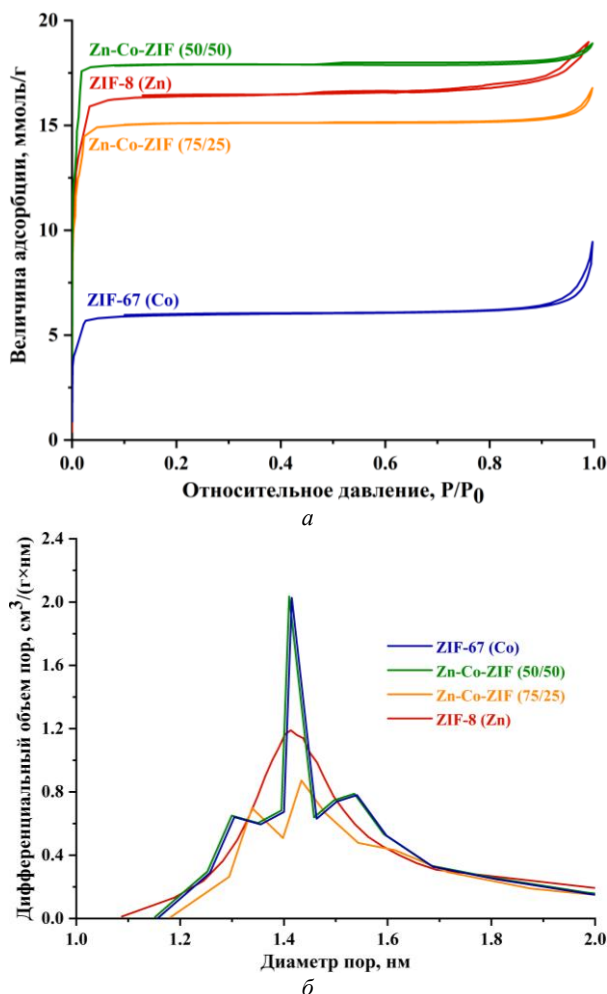


Рис. 3. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (а) и дифференциальная кривая распределения микропор по размерам (б) для образцов ZIF

Текстурные характеристики образцов

Образец	$S_{уд.}(БЭТ), м^2/г$	$V_{пор.}, см^3/г$
ZIF-8 (Zn)	1 160	0,61
Zn–Co–ZIF (75/25)	1 002	0,58
Zn–Co–ZIF (50/50)	1 200	0,65
ZIF-67 (Co)	412	0,3

Результаты электронно-микроскопических исследований морфологии частиц приведены на рис. 4. Очевидно, что для образцов ZIF-8 и Zn–Co–ZIF (50/50) частицы имеют форму, близкую к сферической (см. рис. 4, а, з), образцы Zn–Co–ZIF (75/25) и ZIF-67 показывают форму частиц, близкую к ромбоэдрической (см. рис. 4, б, в).

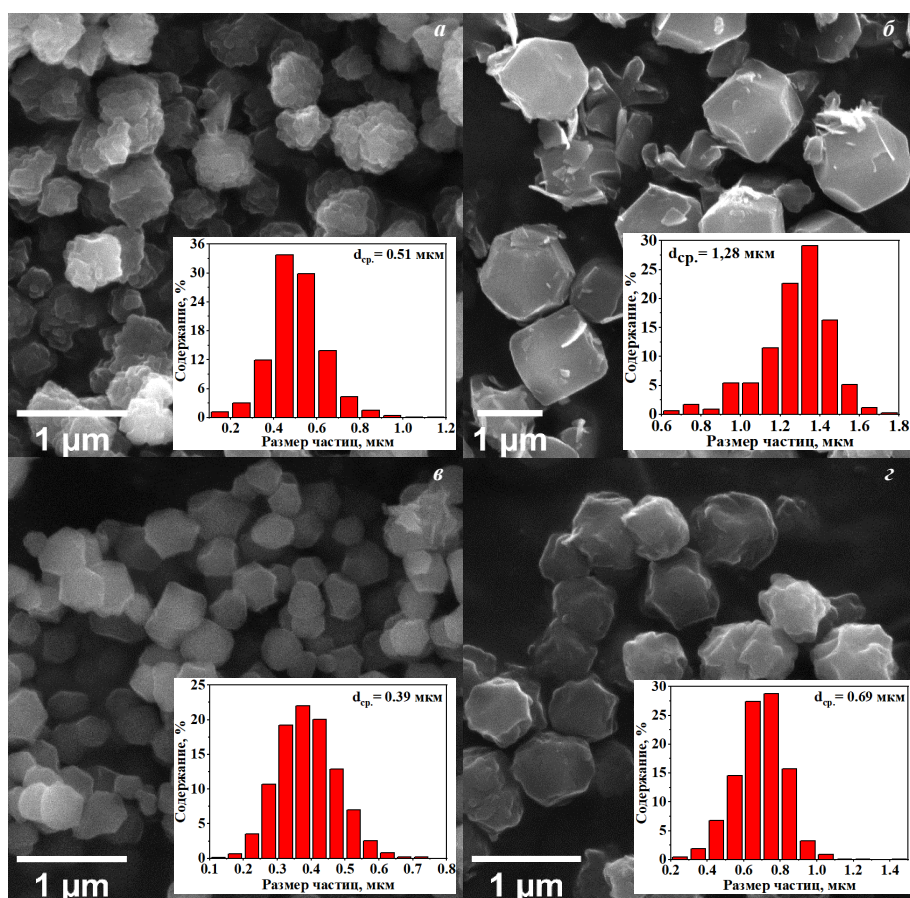


Рис. 4. Снимки РЭМ образцов:
а – ZIF-8, б – ZIF-67, в – Zn–Co–ZIF (75/25), з – Zn–Co–ZIF (50/50)

Для всех образцов наблюдается узкое распределение частиц по размерам ($\sigma < 0,2$): для ZIF-8 в диапазоне 0,1–0,9 мкм, средний размер частиц

составил $0,51 \pm 0,13$ мкм; для Zn–Co–ZIF (75/25) в диапазоне 0,15–0,65 мкм, средний размер частиц составил $0,39 \pm 0,08$ мкм; для образца Zn–Co–ZIF (50/50) в диапазоне 0,3–1 мкм, средний размер частиц составил $0,69 \pm 0,14$ мкм; для образца ZIF-67 в диапазоне 1–1,8 мкм, средний размер частиц составил $1,44 \pm 0,17$ мкм. Значительное увеличение размера частиц образца ZIF-67 обусловлено гидролизом его структуры до гидроксида кобальта, имеющего больший размер частиц.

По данным ИК-спектроскопии, наблюдается колебание валентных связей $\text{Me}^{2+}\text{--N}$ в области частот 430 см^{-1} , что может говорить о формировании связи $\text{Me}^{2+}\text{--2-метилимидазол}$ и обусловлено образованием координационных связей МОКП (рис. 5).

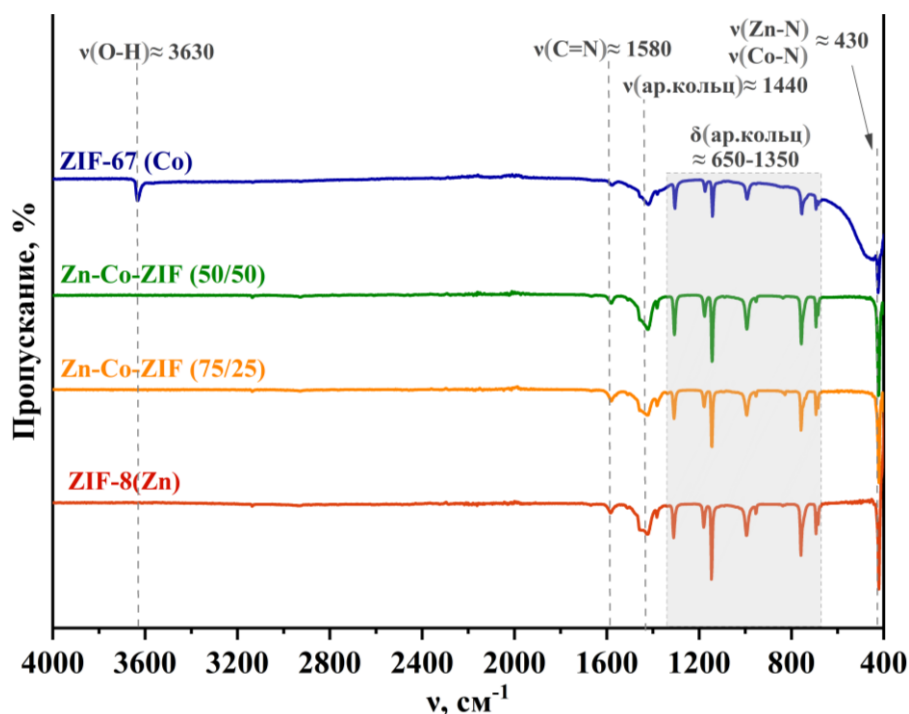


Рис. 5. ИК-спектры образцов ZIF

Исчезновение валентного колебания N–H при $1\,846\text{ см}^{-1}$ 2-метилимидазола указывает на отсутствие некоординированных молекул [8]. Область валентных ($1\,440\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($650\text{--}1\,350\text{ см}^{-1}$) колебаний принадлежит ароматической системе 2-метилимидазола. Присутствуют валентные колебания C=N в области частот $1\,580\text{ см}^{-1}$, показывающие соответствующие связи в кольце 2-метилимидазола.

Как указывалось ранее, образец ZIF-67 подвергся гидролизу, о чем свидетельствует появление колебания OH-группы гидроксида кобальта в области частот $3\,630\text{ см}^{-1}$ на указанном спектре.

Выводы

В результате проведенных исследований была разработана методика гидротермального синтеза ZIF-8 и ZIF-8, Zn–Co–ZIF (75/25) и Zn–Co–ZIF (50/50) с высокими значениями удельной поверхности ($1\,000\text{--}1\,200\text{ м}^2/\text{г}$) без использования экологически небезопасных компонентов. Методом РФА определено, что все образцы имеют структуру базолита-Z1200T (ZIF-8), гибридные материалы, содержащие замещенные ионы Co^{2+} , соответствуют указанной структуре без образования посторонних рефлексов, что говорит об изоморфном замещении. Установлено, что ZIF-8 и Zn–Co–ZIF (50/50) имеют частицы с формой, близкой к сферической, средний размер частиц $0,51 \pm 0,13\text{ мкм}$ и $0,69 \pm 0,14\text{ мкм}$ соответственно, ZIF-67 и Zn–Co–ZIF (75/25) показывают форму частиц, близкую к ромбоэдрической, средний размер частиц $1,44 \pm 0,17\text{ мкм}$ и $0,39 \pm 0,08\text{ мкм}$ соответственно. Показано, что при промывании образца ZIF-67 происходит частичный гидролиз структуры, о чем свидетельствуют рефлексы дифрактограммы (образование гидроксида кобальта и остаточные рефлексы структуры ZIF-67).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037) с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

Литература

1. Phan A.N.H. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks // *Accounts of Chemical Research*. 2009. V. 1. P. 58–67.
2. Ortiz A.U. et al. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16, № 21. P. 9940–9949.
3. Banerjee R. et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture // *Science*. 2008. V. 319, № 5865. P. 939–943.
4. Chen B. et al. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2, № 40. P. 16811–16831.
5. Lee Y.R. et al. ZIF-8: a comparison of synthesis methods // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 271. P. 276–280.
6. Shi Q. et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors // *Angewandte Chemie*. 2011. V. 123, № 3. P. 698–701.
7. Jing H.P. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8 // *RSC Advances*. 2014. V. 4, № 97. P. 54454–54462.
8. Zhou K. et al. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67 // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5, № 3. P. 952–957.

Информация об авторах:

Красников Алексей Андреевич, аспирант кафедры ВМС и нефтехимии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: alexey.krasnikov@gmail.com

Львова Екатерина Сергеевна, студент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: EkaterinaLvova@gmail.com

Курзина Ирина Александровна, д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 19, 37–44. DOI: 10.17223/24135542/19/4

A.A. Krasnikov, E.S. Lvova, I.A. Kurzina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Synthesis and study of physical-chemical properties of zeolitic imidazolate framework

In this report, we present for the first time an environmentally friendly hydrothermal synthesis method for ZIF-8, Zn-Co-ZIF hybrid materials with a high specific surface area of 1000-1200 m²/g BET and a particle size of 390-700 nm. A feature of the synthesis method proposed by us is that ZIF is formed under hydrothermal conditions without the use of crystal structure growth modulators (TEA, n-butylamine) and non-ecological organic solvents (methanol, DMF). The formation of one crystalline phase of the organometallic framework was confirmed by XRD.

Keywords: *hydrothermal synthesis, hybrid materials, ZIF-8, Zn-Co-ZIF, MOF.*

References

1. Phan A.N.H. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks // *Accounts of Chemical Research*. 2009. V. 1. P. 58–67.
2. Ortiz A.U. et al. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. V. 16, № 21. P. 9940–9949.
3. Banerjee R. et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture // *Science*. 2008. V. 319, № 5865. P. 939–943.
4. Chen B. et al. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2, № 40. P. 16811–16831.
5. Lee Y.R. et al. ZIF-8: a comparison of synthesis methods // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 271. P. 276–280.
6. Shi Q. et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors // *Angewandte Chemie*. 2011. V. 123, № 3. P. 698–701.
7. Jing H.P. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8 // *RSC Advances*. 2014. V. 4, № 97. P. 54454–54462.
8. Zhou K. et al. Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67 // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5, № 3. P. 952–957.

Information about the authors:

Krasnikov Alexey Andreevich, post-graduate student, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: alexey.krasnikov@gmail.com

Lvova Ekaterina Sergeevna, student, Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: EkaterinaLvova@gmail.com

Kurzina Irina Aleksandrovna, Dr. of Physics and Mathematics, Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru