Дәріс 12.

Металл-органикалық каркастар (MOFs) және олардың адсорбциялық қасиеттері

Дәрістің жоспары:

1 Металл-органикалық каркастардың құрылысы және негізгі құрамдас бөліктері
2 MOF материалдарын синтездеу, активтеу және функционалдандыру әдістері
3 MOF-тардың кеуектілік және беттік қасиеттері
4 Адсорбция механизмдері, изотермалары және селективтілігі
5 MOF адсорбенттерінің практикалық қолданылуы және тұрақтылық мәселелері

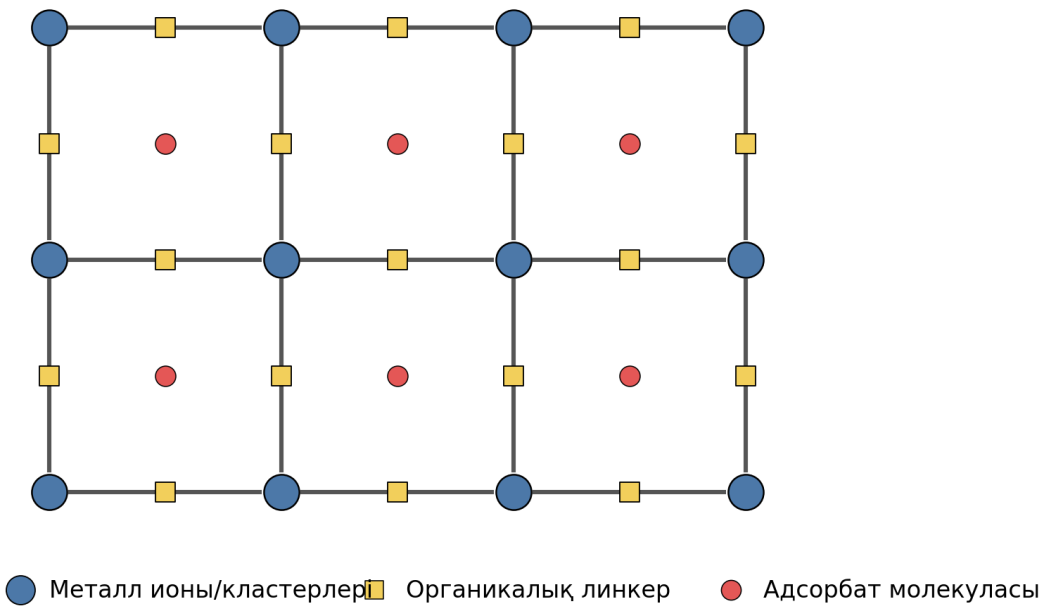
Металл-органикалық каркастар (Metal-Organic Frameworks, MOFs) — металл иондары немесе металл-оттекті кластерлер мен көптісті органикалық лигандтардың координациялық байланысуы нәтижесінде түзілетін кристалдық кеуекті материалдар. Олардың құрылымында бейорганикалық түйіндер мен органикалық байланыстырғыштар кеңістіктік тор құрып, өлшемі мен химиялық табиғаты реттелетін кеуектер жүйесін қалыптастырады. Осы ерекшелік MOF материалдарын газдар мен буларды сақтау, қоспаларды бөлу, суды тазарту, сенсорика және катализ үшін перспективалы адсорбенттер қатарына енгізеді.

Дәстүрлі цеолиттермен салыстырғанда MOF жүйелерінің маңызды артықшылығы — құрылымдық модульдерді мақсатты түрде таңдау мүмкіндігі. Металл түйінін, органикалық линкерді және функционалдық топтарды өзгерту арқылы кеуек өлшемін, беттің полярлығын, зарядын, гидрофильдігін немесе гидрофобтығын реттеуге болады. Сонымен бірге кейбір MOF материалдарының ылғалға, қышқылдарға немесе жоғары температураға тұрақтылығы шектеулі болуы мүмкін, сондықтан адсорбентті практикалық қолдану кезінде тек жоғары меншікті бетке емес, оның химиялық және механикалық тұрақтылығына да назар аударылады.

Металл-органикалық каркастардың құрылысы

MOF құрылымының негізгі екі компоненті бар: біріншісі — координациялық орталық қызметін атқаратын металл ионы немесе полиядролы металл кластері; екіншісі — карбоксилат, азолат, пиридин немесе басқа донорлық топтары бар органикалық линкер. Осы компоненттер периодты түрде қайталанып, бір-, екі- немесе үшөлшемді тор түзеді. Металл түйіндері құрылымдық байланыс нүктелері ретінде, ал органикалық лигандтар сол түйіндерді байланыстыратын көпірлер ретінде қарастырылады.

Құрылымның геометриясы металл орталығының координациялық санына, линкердің ұзындығы мен бағытына, синтез еріткішіне және температураға тәуелді. Нәтижесінде бірдей химиялық құрамның өзінде әртүрлі топологиялы каркастар түзілуі мүмкін. MOF кристалындағы бос кеңістік адсорбат молекулалары орналаса алатын қуыстар мен каналдардан тұрады. Көптеген MOF материалдары микрокеуекті аймаққа жатады, бірақ үлкен лигандтар қолданылғанда мезокеуекті қуыстар да алуға болады.



Сурет 12.1 – MOF құрылымының шартты көрінісі: металл түйіндері, органикалық линкерлер және кеуектегі адсорбат молекулалары

MOF материалдарының негізгі өкілдері

Металл-органикалық каркастардың мыңдаған құрылымдары белгілі. Оқу және қолданбалы зерттеулерде жиі қарастырылатын жүйелерге MOF-5, HKUST-1, UiO-66, ZIF-8 және MIL сериялары жатады. Олардың әрқайсысында металл түйінінің табиғаты, линкердің химиялық құрамы және кеуек ортасының полярлығы өзгеше, сондықтан адсорбциялық мінез-құлқы да әртүрлі болады.

MOF мысалы	Негізгі құрылымдық компоненттер	Адсорбциялық ерекшелігі
MOF-5	Zn_4O кластері + терефталат (BDC)	Жоғары кеуектілік; газдарды физикалық адсорбциялау үшін модельдік жүйе
HKUST-1	Cu^{2+} кластерлері + бензол-1,3,5-трикарбоксилат (BTC)	Активтеуден кейін ашық Cu орталықтары түзіліп, полярлы молекулалармен әрекеттесуді күшейтеді
UiO-66	$Zr_6O_4(OH)_4$ кластері + BDC	Салыстырмалы жоғары химиялық және термиялық тұрақтылық
ZIF-8	Zn^{2+} + 2-метилимидазолат	Гидрофобтылау кеуек ортасы және молекулалық елеу әсері
MIL-101	Металл-оксид кластерлері + дикарбоксилат линкерлер	Үлкен қуыстар мен жоғары адсорбциялық сыйымдылыққа қолайлы құрылым

MOF материалдарын синтездеу және активтеу

MOF синтезінің ең кең таралған тәсілі — сольвотермиялық немесе гидротермиялық әдіс. Металл тұзы мен органикалық линкер тиісті еріткіште

араластырылып, жабық реакторда белгілі температурада ұсталады. Еріткіштің түрі, pH, реагенттер қатынасы, температура және уақыт кристалл өлшеміне, ақаулар санына және алынатын фазаның тазалығына әсер етеді. Су қолданылған жағдайда процесс гидротермиялық, ал органикалық еріткіштер қолданылғанда сольвотермиялық синтез деп аталады.

Соңғы жылдары синтез уақытын қысқарту және еріткіш шығынын азайту үшін микротолқынды, ультрадыбыстық, механохимиялық және электрохимиялық тәсілдер де қолданылады. Механохимиялық синтезде реагенттер аз мөлшерлі еріткішпен немесе мүлде еріткішсіз ұнтақталады. Бұл тәсіл экологиялық тұрғыдан тартымды болғанымен, кристалдық сапаны және масштабтауды жеке оңтайландыру қажет.

Синтезден кейін MOF кеуектері көбіне еріткіш молекулаларымен толтырылған болады. Адсорбциялық зерттеу алдында кеуектерді босату, яғни активтеу жүргізіледі. Ол үшін еріткіш алмастыру, вакуумда қыздыру немесе кей жағдайда аса критикалық CO_2 арқылы кептіру пайдаланылады. Активтеу тым қатаң жүргізілсе каркас ішінара бұзылуы мүмкін, ал жеткіліксіз активтеу бос кеуек көлемін төмендетеді.

Кеуектілік, меншікті бет және функционалдандыру

MOF адсорбентінің маңызды сипаттамаларына меншікті бет ауданы, кеуек көлемі, кеуек терезесінің өлшемі және кеуек бетінің химиялық табиғаты жатады. Газдық адсорбция әдістерімен алынған изотермалар арқылы материалдың меншікті беті мен кеуек құрылымы бағаланады. Көптеген MOF материалдарының меншікті беті бірнеше жүзден бірнеше мың $м^2/г$ шамасына дейін жетуі мүмкін. Алайда үлкен бет ауданының өзі селективті адсорбцияға кепіл болмайды: нақты молекулаға қатысты өзара әрекеттесу энергиясы мен кеуек геометриясы шешуші рөл атқарады.

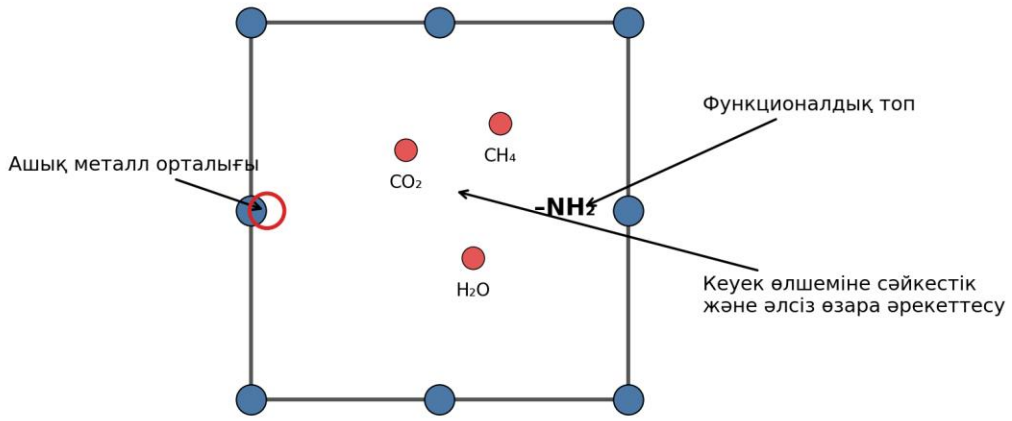
Функционалдандыру арқылы кеуек бетіне $–NH_2$, –OH, $–SO_3H$, –SH және басқа топтарды енгізуге болады. Мұндай топтар адсорбатпен сутектік байланыс, қышқыл-негіздік немесе донор-акцепторлық әрекеттесу түзіп, төмен қысымда адсорбцияны немесе қоспадан белгілі компонентті селективті ұстауды күшейтеді. Функционалдандыру дайын каркасты постсинтетикалық модификациялау арқылы немесе қажетті тобы бар линкерді бастапқы синтезде қолдану арқылы іске асырылады.

MOF-тағы адсорбция механизмдері

MOF материалдарындағы адсорбция физикалық және кейбір жағдайларда химиялық өзара әрекеттесулердің қосындысымен анықталады. Физикалық адсорбцияда Ван-дер-Ваальс күштері, электростатикалық әрекеттесу, сутектік байланыс және π–π әрекеттесулер маңызды. Егер активтеу кезінде металл орталығынан координацияланған еріткіш бөлініп шықса, координациялық қанықпаған немесе ашық металл орталығы түзіледі. Мұндай орталықтар CO_2, H_2O, NH_3 және басқа полярлы молекулалармен күштірек әрекеттесе алады.

Молекулалық елеу әсері кеуек терезесінің өлшемі адсорбат молекуласының кинетикалық диаметріне жақын болғанда байқалады. Ұсақ молекулалар каркас ішіне ене алады, ал өлшемі үлкен молекулалардың диффузиясы тежеледі. Сонымен қатар

MOF құрылымы кейде адсорбат әсерінен аздап деформацияланып, «қақпа ашылуы» немесе «тыныс алу» тәрізді құбылыстар көрсетуі мүмкін. Бұл қасиет кейбір икемді MOF жүйелерінің изотермасында сатылы адсорбция түрінде байқалады.



Сурет 12.2 – MOF кеуегіндегі адсорбцияның негізгі факторлары: ашық металл орталығы, функционалдық топтар және өлшемдік сәйкестік

Адсорбциялық сыйымдылық және тепе-теңдік изотермалары

Сұйық фазадан адсорбция кезінде MOF материалының тепе-теңдік сыйымдылығы ерітінді концентрациясының өзгерісі бойынша есептеледі:

$$q_e = (C_0 - C_e)V / m$$

мұндағы q_e — тепе-теңдік адсорбциялық сыйымдылық, мг/г; C_0 және C_e — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар, мг/л; V — ерітінді көлемі, л; m — адсорбент массасы, г.

Тепе-теңдік деректерін сипаттау үшін Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері жиі қолданылады. Лэнгмюр моделі біртекті адсорбциялық орталықтарда бір қабатты толуды идеалдандырып сипаттайды:

$$q_e = q_m K_l C_e / (1 + K_l C_e)$$

мұндағы q_m — есептік максималды сыйымдылық, K_l — Лэнгмюр тұрақтысы. Фрейндлих теңдеуі энергетикалық тұрғыдан әртекті беттер үшін эмпирикалық түрде қолданылады:

$$q_e = K_F\ C_e\text{^}(1/n)$$

Газдық адсорбцияда төмен қысым аймағында Генри заңы жиі пайдаланылады: q = K_H P. Мұндағы K_H адсорбат пен каркас арасындағы бастапқы өзара әрекеттесу күшін сипаттайды. Бірнеше газ компоненті болғанда бөлу тиімділігі адсорбциялық селективтілікпен бағаланады:

$$S_{ij} = (q_i/q_j) / (y_i/y_j)$$

мұндағы q_i және q_j — адсорбцияланған компоненттер мөлшері, ал y_i және y_j — газ фазасындағы олардың үлестері. Нақты қоспалар үшін селективтілікті бағалауда таза

компонент изотермаларымен қатар көпкомпонентті эксперименттер мен динамикалық breakthrough сынақтары маңызды.

Адсорбцияға әсер ететін негізгі факторлар

Фактор	Адсорбцияға әсері	Практикалық маңызы
Кеуек өлшемі және топологиясы	Диффузия мен молекулалық елеуді анықтайды	Қоспадан өлшемі жақын молекулаларды бөлу
Ашық металл орталықтары	Полярлы молекулалармен әрекеттесуді күшейтеді	CO_2, H_2O, NH_3 сияқты адсорбаттар үшін тиімді
Функционалдық топтар	Беттік полярлық пен арнайы байланыстарды өзгертеді	Селективтілікті мақсатты арттыру
Температура	Физикалық адсорбция көбіне температура төмендегенде артады	Адсорбция/десорбция циклін таңдауға әсер етеді
Қысым немесе концентрация	Кеуектердің толу дәрежесін анықтайды	Сыйымдылық пен жұмыс аймағын белгілейді
Ылғал және бөгде компоненттер	Белсенді орталықтарды бәсекелес түрде толтыруы мүмкін	Нақты газ және су жүйелерінде міндетті түрде ескеріледі
Каркас тұрақтылығы	Кеуек құрылымының циклдерде сақталуын анықтайды	Қайта пайдалану және өнеркәсіптік сенімділік

MOF адсорбенттерінің қолданылуы

Газдарды сақтау саласында MOF материалдары сутек пен метанды физикалық адсорбциялау үшін зерттеледі. Жоғары кеуек көлемі және жеңіл элементтерден тұратын каркас бірлік массаға шаққандағы сыйымдылықты арттыруға мүмкіндік береді. Дегенмен практикалық сақтау жүйесінде тек гравиметриялық көрсеткіш емес, материалдың көлемдік тығыздығы, түйіршіктеу қабілеті, жылу алмасу және көп циклді тұрақтылығы да маңызды.

Көмірқышқыл газын бөлу кезінде CO_2-ның квадрупольдік табиғаты мен полярлығы ашық металл орталықтары және амин топтары бар MOF кеуектерімен тиімді әрекеттесуге жағдай жасайды. Мұндай материалдар CO_2/N_2, CO_2/CH_4 және басқа газ қоспаларын бөлу үшін зерттеледі. Ылғалды газдарда су молекуласының бәсекелес адсорбциясы каркастың жұмыс қабілетін өзгертуі мүмкін, сондықтан суға төзімділік маңызды критерий болып табылады.

Су ортасында тұрақты MOF материалдары ауыр металл иондарын, бояғыштарды, фармацевтикалық және басқа органикалық микроластағыштарды адсорбциялау үшін қолданыла алады. Бұл жағдайда адсорбция тек кеуек көлемімен емес, беттік зарядпен, функционалдық топтардың табиғатымен, ерітінді pH-ымен және еріген тұздардың бәсекелес әсерімен анықталады. Ұнтақ MOF материалын практикалық сүзгіде қолдану үшін оны полимерге, мембранаға немесе инертті тасымалдағышқа бекіту әдістері қарастырылады.

Тұрақтылық, регенерация және практикалық шектеулер

MOF адсорбенттерін таңдауда олардың құрылымдық тұрақтылығы шешуші мәнге ие. Каркас су немесе қышқыл-негіз ортасында гидролизге ұшыраса, кеуектілік

төмендеп, адсорбциялық қасиет қайтымсыз өзгеруі мүмкін. Zr негізіндегі кейбір каркастардың тұрақтылығы жоғарырақ болса, басқа жүйелер арнайы құрғақ орта талап етуі мүмкін. Сондықтан материалды нақты технологиялық жағдаймен сәйкестендіріп бағалау қажет.

Регенерация адсорбенттің экономикалық тиімділігіне тікелей әсер етеді. Физикалық адсорбцияланған молекулаларды қысымды төмендету, инертті газбен үрлеу немесе орташа қыздыру арқылы десорбциялауға болады. Өте күшті химиялық байланыс сыйымдылықты және селективтілікті арттырғанымен, регенерация энергиясын көбейтуі мүмкін. Осы себептен тиімді адсорбент үшін «жоғары сыйымдылық – жоғары селективтілік – жеңіл регенерация – тұрақтылық» арасындағы тепе-теңдік сақталуы тиіс.

MOF пен дәстүрлі адсорбенттердің салыстырмалы ерекшеліктері

Көрсеткіш	MOF материалдары	Цеолиттер	Белсендірілген көмір
Құрылым	Металл түйін + органикалық линкер	Кристалдық алюмосиликат қаңқасы	Аморфты/жартылай реттелген көміртек
Кеуек химиясын реттеу	Өте кең мүмкіншілік	Құрылым мен катионға тәуелді	Беттік функционалдандыру арқылы
Кеуек өлшемін реттеу	Линкер мен топология арқылы кең ауқымда	Дискретті және қатаң кристалдық терезелер	Кең таралған өлшемдер үлестірімі
Селективтілік	Функционалдық топтар мен ашық металл орталықтары арқылы реттеледі	Молекулалық елеу және электр өрісі	Көбіне беттік химия мен дисперсиялық күштерге тәуелді
Тұрақтылық	Құрылымға байланысты; кейбірі ылғалға сезімтал	Көп жағдайда жоғары	Көп жағдайда жоғары

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Металл-органикалық каркастардың негізгі құрылымдық компоненттерін атаңыз.
2. MOF материалдарының цеолиттерден негізгі айырмашылығы неде?
3. MOF синтезінің сольвотермиялық және механохимиялық әдістерін салыстырыңыз.
4. MOF-ты активтеу не үшін қажет және қандай тәсілдер қолданылады?
5. Ашық металл орталықтары адсорбцияға қалай әсер етеді?
6. Кеуек өлшемі мен молекулалық елеу әсерінің байланысын түсіндіріңіз.
7. Лэнгмюр және Фрейндлих изотермалары қандай жағдайда қолданылады?
8. MOF адсорбенттерін практикалық қолдануда тұрақтылық пен регенерация неліктен маңызды?

Әдебиеттер:

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. Science. 2013. Vol. 341.

2. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature. 1999. Vol. 402. P. 276–279.
3. Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future. Chemical Society Reviews. 2008. Vol. 37. P. 191–214.
4. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. Microporous and Mesoporous Materials. 2004. Vol. 73. P. 3–14.
5. Kaskel S. (Ed.). The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications. Wiley-VCH, 2016.