УДК 661.183.3

*Т.П. Ульянова, Л.Ю. Филиппова, Ю.А. Гроховская**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ Cu(BTS)

Проблема очистки воздуха от токсичных компонентов как антропогенного, так и техногенного происхождения является актуальной для жизнедеятельности человека в экстремальных условиях, особенно в условиях замкнутых объектов, а также на опасных производствах.

Для удаления вредных примесей широкое применение получили углеродные (активированные угли) и минеральные (силикагели, алюмогели, цеолиты) адсорбенты. Промежуточное положение занимают металлоорганические каркасные структуры (MOF – Metal-Organic Framework) – новый класс пористых кристаллических органико-неорганических полимеров. MOF отличают такие свойства как очень высокая удельная поверхность (достигающая по некоторым публикациям до 10 400 $м^2/г$ у отдельных представителей (1) и превосходящая таковую у активированных углей) и высокая адсорбционная способность, способность к модификации, низкая плотность, а также контролируемый посредством подбора органического компонента объем пор. Также многие представители металлоорганических каркасов имеют высокую термическую и химическую устойчивость. Все эти особенности создают хорошие предпосылки для использования MOF в качестве альтернативы существующим в настоящее время сорбентам во многих областях: очистка, хранение газов и разделение газовых смесей, в катализе и в других. Металлоорганические каркасы также привлекательны как адсорбенты вредных примесей в целях очистки воздуха, в том числе воздуха обитаемых помещений, и в создании средств защиты от химических угроз. Данная область применения MOF является недостаточно изученной.

Металлоорганические каркасные структуры, MOF – класс кристаллических соединений, основными структурообразующими единицами которых являются координационные центры (металлы или полиядерные неорганические кластеры) и органические полифункциональные молекулы, связанные сильными ковалентными связями.

Структуру MOF можно представить в виде решеточной конструкции, в которой жесткие органические молекулы подобно стержням соединяют неорганические кластеры, находящиеся в узлах решетки.

---

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук ОАО «Корпорация «Росхимзащита» В.Н. Шубиной, канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ТГТУ» Д.С. Дворецкого.

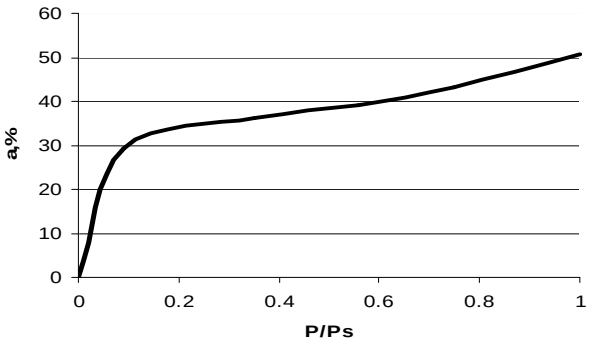
Структура Cu(BTS) (MOF-199, HKUST-1) имеет два типа пор: центральные квадратные диаметром 0,9 нм и боковые тетраэдрические карманы диаметром 0,6 нм, соединенные с основными каналами треугольными отверстиями размером 0,35 нм. В первичном структурном блоке присутствуют два разных атома кислорода: кислород карбоксилатной группы и слабосвязанный аксиальный кислород из координационной воды. Эта структурная характеристика обуславливает интересные свойства каркаса: с одной стороны, гидрофильность основной поры; с другой – маленькие поры вокруг тримезинового блока представляют более гидрофобный характер.

Синтез и характеристика MOF-199. Cu(BTC) синтезировали по методике (2): 2 г тримезиновой кислоты (1,3,5 – бензолтрикарбоновой кислоты (H_3BTC)) (9,52 ммоль) растворяли в 24 мл этанола, 4,16 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (17,2 ммоль) растворяли в 24 мл этанола и по каплям добавляли к раствору тримезиновой кислоты при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Образующийся золь голубого цвета помещали в аналитический автоклав с фторопластовым стаканчиком емкостью 150 мл. Синтез вели при температуре 110 °С. Образующийся темно-синий осадок Cu(BTC) отделяли от маточного раствора фильтрованием, многократно промывали водой на фильтре и сушили в сушильном шкафу при температурах 110…120 °С. В конечном итоге получался кристаллический порошок темно-синего цвета.

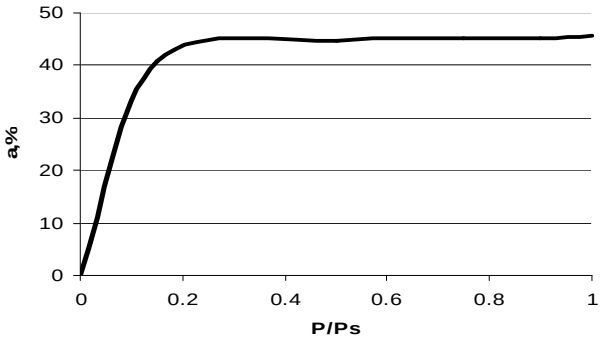
В дальнейшем для растворения $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ использовалась дистиллированная вода. Кристаллы, полученные в результате данного синтеза идентичны кристаллам, полученным на чистом этаноле.

По данным РСА полученный образец является кристаллическим веществом, с кубической кристаллической решеткой, a = 22,66 Å, V = 11 639,17. Рентгенограммы полученных образцов практически полностью идентичны приведенным в литературных источниках.

Оценка адсорбционной активности в статическом режиме. Адсорбционные свойства в статических условиях исследованы эксикаторным методом при температуре 20 °С на примере бензола и воды. Бюкс с навеской адсорбента выдерживался в течение суток в эксикаторе до насыщения парами адсорбата. Адсорбционная активность определялась по разнице массы бюксов с навеской адсорбента до и после помещения в эксикатор. Равновесная адсорбция паров воды определялась при относительных давлениях пара P/Ps: 0,09; 0,35; 0,56; 0,75; 1,0, в качестве электролита для создания заданных соотношений использовались растворы серной кислоты и насыщенный раствор NaCl (27). Адсорбция бензола оценивалась при соотношениях P/Ps 0,15; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0, которые создавались соотношением бензола и вазелинового масла в донной фазе. Образцы предварительно высушивались при температуре 110 °С.



а)



б)

Рис. 1. Изотерма адсорбции на Cu(BTC) при 20 °С:
а – воды; *б* – бензола

По полученным данным построены изотермы адсорбции (рис. 1). Обе изотермы I типа, характерные для физической адсорбции в микропорах.

Cu(BTC) обладает особенностью менять цвет при взаимодействии с адсорбтивом. Так при адсорбции воды цвет изменяется с темно-синего на голубой, при адсорбции бензола – на синий. Таким образом, за процессом адсорбции можно наблюдать визуально, что также может быть использовано для индикации поглощения веществ. Кристаллы Cu(BTC), перенесенные на воздух, практически моментально приобретают голубой цвет.

$Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ при нагревании до 130 °С (по данным ДТА) или под действием вакуума отщепляет связанную с атомом меди воду. Адсорбция является полностью обратимой, при высушивании кристаллы восстанавливают свой первоначальный цвет. Бензол десорбируется при температурах, близких к 200 °С, также с восстановлением первоначального цвета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukama, H. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks / H. Furukama // Science. – 2010. – Т. 329. – P. 424 – 428.

2. Pat. 6491740 US, B01J 20/22, Metallo-organic polymers for gas separation and purification / Wang (US) ; The BOC Group, Inc. – № 613735 ; filed 11.07.2000 ; ref.10.12.2002.

Кафедра «Технология продовольственных продуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»