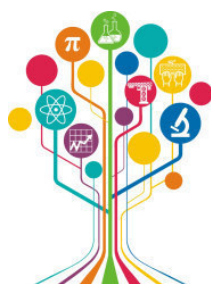


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XVIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых
27–30 апреля 2021 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts

XVIII International Conference of students, graduate students
and young scientists
April 27–30, 2021



Томск 2021

УДК 546.06

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ
ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ**

А.А. Красников, Е.С. Львова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alexey.krasnickov@gmail.com

**SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ZEOLITIC
IMIDAZOLATE FRAMEWORK**

A.A. Krasnikov, E.S. Lvova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: alexey.krasnickov@gmail.com

Abstract. *In this report, we present for the first time an environmentally friendly hydrothermal synthesis method for ZIF-8 with a high specific surface area of 1160 m²/g BET. 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 was confirmed by XRD.*

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 Zn²⁺ и 2-метилимидазола, соединяющихся в тетраэдры, которые формируют трехмерный каркас (Рис. 1) с топологией содалита (SOD) с размерами 6-кольцевых окон (~3,40 Å), соединяющихся с большими полостями (~ 11,6 Å).

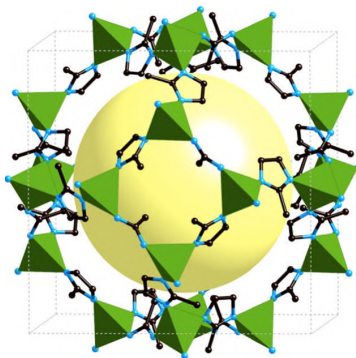


Рис. 1. Кристаллическая структура ZIF-8 с топологией содалита [2]. Тетраэдры ZnN₄ обозначены зеленым цветом, желтый шар – полость в структуре, атомы N – голубые, C – черные, H – опущены для ясности

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 решения экологических проблем с его помощью, доставке лекарств [4].

Традиционными способами синтеза для MOF и ZIF-8 являются сольво-/гидротермальный методы, микроволновый, механохимический, сонохимический методы синтеза, золь-гель синтез [5]. Сольвотермальный метод синтеза требует высокую температуру и значительное количество времени, использование 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 «зелёных» методов синтеза ZIF в водном растворе, чтобы синтез нашел широкое применение, был легким и экологически безопасным.

Поэтому целью нашей работы стало получение ZIF-8 гидротермальным методом без использования экологически небезопасных компонентов с высокой величиной удельной поверхности.

Экспериментальная часть. Образец металлоорганического каркаса ZIF-8 получен методом гидротермального синтеза согласно методике [6] с изменением мольного соотношения прекурсоров. Необходимое количество прекурсоров $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 минут при температуре 120°C . Полученный образец промывали 2 раза водой при температуре 50°C , затем сушили в течении 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 – Кавазоэ. Исследование фазового состава металлоорганического каркаса проводили методом РФА с использованием дифрактометра Rigaku с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Результаты и их обсуждение. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что синтезированный образец демонстрирует изотерму типа I (Рис. 1., (А)), что указывает на его

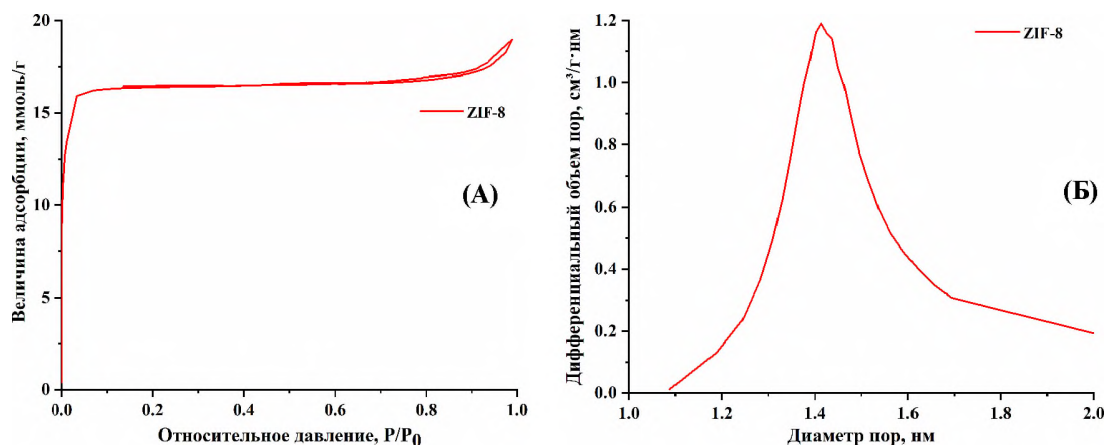


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (А) и дифференциальная кривая распределения микропор по размерам (Б) для ZIF-8

микропористую природу. Измеренная площадь поверхности по БЭТ составила 1160 м²/г, объем микропор составил 0.63 см³/г, диаметр микропоры составляет 1,4 нм, что соответствует литературным данным [7]. Синтезированный образец представляет одну фазу ZIF-8 с топологией содалита, что подтверждено методом РФА.

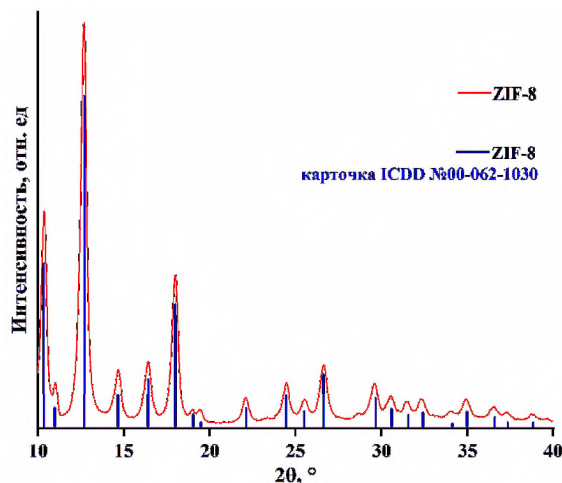


Рис. 3. Рентгенограмма образца ZIF-8 и данные кристаллографической базы

Выводы. В результате проведенных исследований была разработана методика гидротермального синтеза ZIF-8 с высоким значением удельной поверхности (1160 м²/г) без использования экологически небезопасных компонентов. Достоверность полученной металл-органической каркасной структуры подтверждена методами РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. – T. 2., №. 40. – C. 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.