

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН

На правах рукописи

Баркова Марина Ивановна

Получение и газоразделительные свойства композитных
мембран на основе металл-органических
координационных полимеров

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, с.н.с.
Исаева Вера Ильинична

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	7
1.1. Типы мембран.....	7
1.2. Синтетические мембраны.....	8
1.2.1. Композиционные мембраны.....	10
1.2.2. Полимерные мембраны на основе смешанных композитных материалов.....	11
1.3. Основы мембранного газоразделения.....	15
1.4. Металл-органические каркасные структуры (MOF).....	19
1.5. Свойства металл-органических каркасных структур.....	24
1.6. Методы синтеза металл-органических каркасных структур...	27
1.7. Влияние условий на синтез металл-органических каркасных структур.....	32
1.8. Применение металл-органических каркасных структур.....	33
1.9. Применение MOF в мембранах для газоразделения.....	37
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	43
2.1. Используемые реактивы.....	43
2.2. Методики синтеза.....	44
2.2.1. Синтез металл-органической каркасной структуры MOF-199.....	44
2.2.2. Получение композиционных мембран MOF-199/Al ₂ O ₃ ...	46
2.3. Получение композиционных мембран ZIF-8/МК, ZIF-8/ПАН, MOF-199/ПАН, MOF-199/МК.....	48
2.4. Получение смешанных композитных мембранных материалов ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA.....	50
2.5. Физико-химические методы.....	54
2.6. Газоразделительные свойства мембран.....	55
ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение.....	59

3.1. Получение селективных слоев MOF-199 на трубчатой мембране из Al ₂ O ₃	59
3.1.1. Исследование мембран MOF-199/Al ₂ O ₃ физико-химическими методами.....	64
3.1.2. Газопроницаемость композиционных мембран MOF-199/Al ₂ O ₃	67
3.2. Получение мембран MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК.....	68
3.2.1. Условия синтеза ZIF-8 на подложках ПАН и МК.....	72
3.2.2. Исследование мембран MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК физико-химическими методами.....	75
3.2.3. Газопроницаемость композиционных мембран MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК.....	78
3.3. Получение композитных мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA.....	79
3.3.1. Исследование композитных мембран ZIF-8/6FDA-ODA и ZIF-8/PIM-1 физико-химическими методами.....	83
3.3.2. Газопроницаемость и селективность мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
ВЫВОДЫ.....	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100

Список сокращений и обозначений

IRMOF	Isorecticular Metal–Organic Frameworks – изоретикулярные металл-органические каркасные структуры
МОСР	Metal - organic coordination polymers – металл-органические координационные полимеры
MOF	Metal-organic frameworks – металл-органические каркасные структуры
MIL	Materials Institute Lavoisier – металл-органические каркасные структуры, впервые получены Ж. Фереем, Институт Лавуазье, Франция.
MCM	Mixed Matrix Membranes (MMM) – мембраны со смешанной матрицей
btc	1,3,5-бензолтрикарбоксилат
H ₃ BTC	Бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота
SBU	Secondary building unit – вторичная структурная единица
ZIF	Zeolitic imidazolate frameworks - цеолитоподобные имидазолятные каркасные структуры
PIM-1	Polymer of intrinsic microporosity – полимер с внутренней микропористостью
6FDA-ODA	4,4 '- (гексафторизопропилиден) дифталевое ангидрида (6FDA), 4,4 '-оксидианилин (ODA) – полиимида

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы весьма интенсивно развиваются мембранные технологии разделения газовых смесей. Эти процессы характеризуются низкой стоимостью, простым аппаратным оформлением, малой энергоемкостью и высокой эффективностью разделения газов. Мембраны успешно используют в процессах выделения водорода из других газов, обогащения воздуха кислородом и азотом, а также для очистки природного газа. Основными характеристиками мембран, определяющими область их применения, являются проницаемость и селективность газоразделения, а также устойчивость и механическая прочность в условиях эксплуатации.

Применение мембран может быть основано на различиях в размере и форме молекул, которые подвергаются разделению, а также на специфических взаимодействиях этих молекул с материалом мембраны. Типичными материалами, используемыми для создания мембран с наноразмерными порами, являются цеолиты, полимеры с внутренней микропористостью (PIMs), полиацетилены, оксиды металлов и активированные угли. Однако основными причинами, ограничивающими применение неорганических мембран в промышленной практике, являются сложность получения, хрупкость и высокая стоимость.

В последние годы большой интерес вызывают гибридные мембраны, получаемые на основе металл-органических каркасных соединений MOF (Metal-Organic Frameworks), решетчатая структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов, связанных полидентантными органическими лигандами. Эти материалы характеризуются однородным распределением пор по размерам, высокими значениями пористости, удельной поверхности, большим объемом пор и, соответственно, повышенной адсорбционной емкостью. Открытая система пор MOF позволяет работать с высокими объемными скоростями газовых потоков. В то же время целенаправленный подбор структуры кристаллической решетки позволяет решать практические задачи, связанные с «распознаванием» и связыванием специфических

молекул, т.е. создавать мембранные материалы, обладающие селективностью по тому или иному газовому компоненту. Возможность варьирования в широком диапазоне размеров пор мембран, полученных на основе MOF, позволяет использовать их в процессах отделения водорода от других газов, удаления CO₂, разделения алканов и алкенов, в том числе линейных и разветвленных структур, а также разделения изомерных ароматических углеводородов.

Таким образом, разработка и создание высокоэффективных газоразделительных мембранных материалов на основе металл-органических каркасных соединений является важным и вместе с тем перспективным направлением в развитии современных мембранных технологий. Однако в литературе практически отсутствуют сведения, посвященные методам синтеза металл-органических структур MOF непосредственно в матрице полимера, тем более методам, осуществляемым *in situ*. Нерешенной проблемой является также разработка методов нанесения тонких слоев MOF на поверхность носителей различной природы, что позволяет не только улучшить технологические показатели уже известных мембранных материалов, но и создать совершенно новые мембранные материалы, которые обладают заданными газоразделительными характеристиками.

Настоящая работа посвящена разработке методов получения мембран с использованием различных металл-органических структур MOF. Основным направлением проведенных исследований являлась разработка способов нанесения и закрепления тонкого селективного слоя из MOF-199 на трубчатой подложке из Al₂O₃, а также слоев металл-органических полимеров MOF-199 и ZIF-8 на плоских подложках, имеющих различную химическую природу. С этой целью предлагается новый метод синтеза *in situ* металл-органической структуры ZIF-8 в полимерной матрице носителя. Для оценки газоразделительных характеристик мембранных образцов, полученных в работе, приводятся результаты исследований их газопроницаемости и эффективности в разделении газовых смесей.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Типы мембран

В соответствии с общим определением, мембрана это перегородка, через которую осуществляется массоперенос между двумя фазами веществ под действием различных движущихся сил [1].

Классифицировать мембраны можно по разным признакам, в зависимости от их применения в различных мембранных процессах. Наиболее простой является классификация мембран на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на различные подклассы, исходя из свойств материала, из которого состоит мембрана [1].

Мембранные процессы принято классифицировать по движущей силе процесса. Так, перенос вещества через мембраны может происходить под действием разности концентраций (осмос, диализ), разности электрических потенциалов (электроосмос, электродиализ) или разности давлений по обеим сторонам мембраны (обратный осмос, ультра- и микрофльтрация).

На рис. 1.1 приведена классификация баромембранных процессов. Согласно этой классификации, обычная фльтрация обеспечивает разделение грубодисперсных систем и позволяет отделять частицы с размером более 10 мкм при давлении до 2 атм. Для отделения частиц с размером 0.1–10 мкм используется метод микрофльтрации при давлении до 5 атм. Метод ультрафльтрации позволяет отделять частицы с размером $5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ см. Для проведения ультрафльтрации необходимо избыточное давление от 5 до 10 атм. Процессы микрофльтрации и ультрафльтрации очень схожи друг с другом по природе. Разделение растворов и коллоидных систем методами ультра- и микрофльтрации основано на различии в молекулярной массе или размерах частиц компонентов разделяемой системы [2].

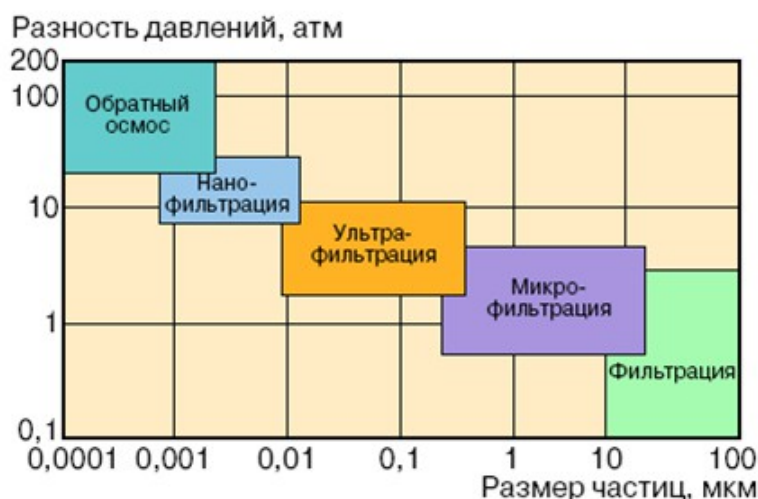


Рис. 1.1. Классификация баромембранных процессов.

Частицы, задерживаемые в процессах осмоса, ультрафильтрации, диализа и обратного осмоса, соизмеримы с размерами элементов надмолекулярной структуры полимеров. Отсюда следует, что регулирование разделяющей способности мембран должно проводиться на надмолекулярном структурном уровне с привлечением необходимых приёмов и методов.

Верхнюю строчку классификации занимает метод обратного осмоса, который используют для разделения молекул или ионов. Такой подход к классификации мембранных процессов в ряде случаев оказывается удобным, но, поскольку в основу его положены внешние признаки процессов, классификация почти всегда производится произвольно [2].

1.2 Синтетические мембраны

Среди синтетических мембран принято классифицировать на неорганические и органические мембраны.

Неорганические мембраны долгое время вызывали большой интерес из-за их возможности использования в различных процессах, поскольку они обладают высокой термической и химической стабильностью. С начала 1990-х годов были разработаны мембраны с различными топологиями цеолитов и

определены их коэффициенты проницаемости и разделения. Несмотря на, казалось бы, их большой потенциал, широкого применения они не получили. Исключением является недавнее применение мембран на основе цеолита LTA для обезвоживания био-этанолa при его получении [3].

У неорганических мембран есть следующие недостатки:

- ограничение по пористости, причем часто получаются либо крупнопористые, либо вообще непористые;
- высокая стоимость;
- хрупкость (низкая ударопрочность);
- низкая производительность - из-за большой толщины;
- невозможность использования в традиционных аппаратах.

Органические (полимерные) мембраны, применяемые для разделения газов, можно разделить на два типа:

Пористые мембраны

Пористыми мембранами являются такие мембраны, в которых существует система сквозных пор, размером 0.1–10 мкм – для микрофльтрации или 2–100 нм – для ультрафльтрации, которые обеспечивают фазовую проницаемость компонентов разделяемой смеси. Поры в этих мембранах могут быть изолированными друг от друга или образуют лабиринтообразную систему связанных между собой каналов [2].

Непористые (плотные) мембраны

Непористыми следует считать такие мембраны, в которых отсутствуют поры постоянных размеров. Для этих мембран характерна диффузионная проницаемость разделяемых компонентов. От одного типа мембран к другому нет резкого перехода. Мембраны для обратного осмоса, например, могут считаться переходными между пористыми и непористыми мембранами. Для пористых мембран размер пор определяет основные характеристики

разделения, причем для мембранного материала основную роль играют химическая, термическая и механическая устойчивость [4].

Основное преимущество полимерных мембран – это их высокая технологичность и большие возможности по варьированию свойств и структуры мембран путем химических и/или технологических изменений процесса изготовления [1].

Полимерные мембраны получают следующими методами:

- 1 – спекание порошков или волокон;
- 2 – формование из расплава;
- 3 – облучение полимерной пленки тяжелыми ионами;
- 4 – вымывание наполнителя;
- 5 – формование из раствора;
- 6 – выщелачивание (растворение) части полимера;
- 7 – химическая модификация готовых мембран.

1.2.1 Композиционные мембраны

До 1960 года синтетические полимерные мембраны не представляли большого интереса для практического применения, поскольку обладали низкой производительностью, селективностью и были дорогостоящими. Американские ученые разработали метод [5], который позволил получить новый тип мембраны – асимметричный. Такая мембрана имеет относительно тонкий (доли мкм) поверхностный слой и относительно толстую (десятки мкм) пористую подложку из того же материала, которая практически не оказывает сопротивления массопереносу и обеспечивает прочностные свойства мембраны. Асимметричные мембраны обладают существенно более высокой производительностью по сравнению с гомогенными мембранами.

Все современные мембраны – это композиционные мембраны, они состоят из нескольких слоев, выполненных из различных материалов.

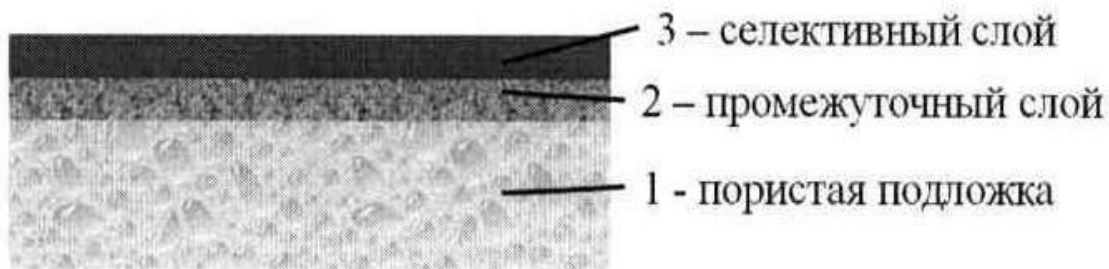


Рис. 1.2. Схематическое изображение композиционной мембраны.

Эффективность их разделения и производительность обеспечивается разделительным слоем, а их химическая и температурная стойкость – всеми использованными материалами. Селективный слой композиционной мембраны должен быть как можно тоньше, для достижения высокой проницаемости. С другой стороны, он должен быть механически прочным и бездефектным, чтобы обеспечивать максимальное разделение. Толщина селективного слоя зависит от природы мембраны и может быть от 0,1 мкм до 100 мкм [6].

На сегодняшний день существует большое разнообразие композиционных мембран получаемых под конкретные цели и задачи. Для их получения могут быть использованы различные методики: нанесение покрытия или погружения, плазменная полимеризация, межфазная полимеризация и т.д. Методы нанесения покрытий обычно используются для приготовления тонких, но плотных структур, обладающих высокой селективностью и относительно высокой проницаемостью. В качестве подложек часто используют асимметричные мембраны, полученные с помощью инверсии фаз [1].

1.2.2 Полимерные мембраны на основе смешанных композитных материалов

В течение долгого времени использование полимерных мембран для разделения газовых смесей ограничивалось невозможностью получить приемлемые значения селективности и проницаемости, тем более, что

повышение селективности полимерных мембран приводило, как правило, к уменьшению их проницаемости [7, 8].

Для преодоления этих трудностей предложено вводить в полимерную матрицу небольшую добавку неорганического вещества. В первых композитных мембранах, используемых для газоразделения, введение неорганической добавки в полимерный материал, приводило, главным образом, к улучшению механических свойств, проницаемости, термической устойчивости, а также к уменьшению стоимости мембраны [9]. Наиболее распространенными наполнителями для полимерных матриц являются различные оксиды металлов, диоксид кремния, дисперсные порошки слюды или алюминия, карбонат кальция, молекулярные сита и цеолиты [9].

Эти материалы обладают различными размерами, формами, площадями поверхностей, полярностями и некоторые из них могут взаимодействовать на разделяемые газы.

После первых применений полимерных газоразделительных мембран, состоявшихся в 1970-х годах, исследования сосредоточились в основном на изучении различных классов стеклообразных полимеров, с целью выявления материалов, которые обладают более высокими значениями проницаемости и селективности.

Следует отметить, что начальные разработки полимерных матриц с неорганическими добавками действительно привели к увеличению производительности органических мембран. Однако к концу 1980-х годов не удавалось улучшить заметным образом ни их проницаемость, ни их селективность [10, 11]. В то время основное внимание исследователей было сосредоточено на получении смешанных композитов. Первые работы в этом направлении были связаны с добавлением высокоселективных цеолитов в полимерную матрицу. Предполагалось, что хорошие разделительные свойства цеолитов могут быть интегрированы в механически крепкие полимерные мембраны.

Эти предположения базировались на том факте, что некоторые цеолиты обладают достаточно высокими значениями селективности для газов. Так, например, у цеолита 4А селективность для газовой пары O_2/N_2 , составляет 37, тогда как у лучших полимерных мембран соответствующее значение селективности находится на уровне 7–9.

Одним из первых исследований по газоразделению на мембранах со смешанной матрицей была работа [12], диоксид кремния вносился в силиконовый каучук. Проведенные исследования показали, что добавлением неорганических частиц в полимер можно существенно увеличить селективность органической мембраны [13]. Однако полученные этим способом полимеры обладали меньшей селективностью, чем аналогичные промышленные мембраны.

Влияние добавки цеолита к стеклообразным полимерам, вносимой с целью улучшения газоразделения, весьма не однозначно [14]. В качестве примера можно привести работу [15], в которой исследовали проницаемость газа в полиэфирсульфоне, содержащем различное количество цеолитов 13Х и 4А.

Было установлено, что при увеличении количества неорганического наполнителя проницаемость мембраны сначала уменьшается, а затем - уже при больших количествах цеолита - увеличивается. В то же время выяснилось, что даже при высокой проницаемости мембраны ее селективность остается низкой. Автором высказано предположение, что одной из причин этого является плохая смачиваемость цеолитных частиц самим полимерным материалом. Вместе с тем, по мнению автора, при больших концентрациях цеолитной добавки появляющиеся в материале матрицы пустые пространства формируют каналы, которые, с одной стороны, увеличивают газовый поток, а, с другой стороны, уменьшают селективность мембраны. В работе [14] на примере газовой смеси O_2/N_2 были изучены разделительные свойства полиамидных мембран, содержащих цеолит 4А, активированные угли и технический углерод. Результаты исследований

показали, что на этих мембранах не происходит ожидаемого разделения газов, что, по всей видимости, связано с образованием в матрице полимера «неселективных» пустот.

Несколькими группами ученых были проведены специальные исследования для решения проблемы, связанной со смачиванием частиц неорганической добавки органическим полимером. В частности, в работе [16] использовали процедуру силилирования связывающие компоненты кремневодорода для связывания цеолитных частиц с полимерной фазой. В ходе исследования было установлено, что у силилированной системы «полимер - цеолит» значение селективности меньше, чем у исходной системы «полимер-цеолит».

Были предприняты дополнительно попытки изготовить мембрану при температуре, превышающей температуру стеклования полимера, а также использовать технологию отжига. Однако все эти подходы не привели к положительным результатам. Аналогичные методы, направленные на увеличение совместимости между полимерной фазой и вводимых частиц, использовались и в работах [17-19]. В них были достигнуты неплохие результаты в получении смешанных матриц. Так, по данным представленным в работе [17], для мембраны на основе полиэфиримида с 35% цеолита 4А селективность по газовой паре O_2/N_2 составила 12.9, что заметно превосходит значение 7.9, полученное для чистого полимера

Большое значение в подобных исследованиях имеют такие факторы, как выбор полимера, неорганического наполнителя, связующих компонентов, а также свойства разделяемых смесей. Для получения гибридных материалов особое значение имеет использование «золь-гель» метода. От этих факторов зависит, вносится ли неорганическая составляющая непосредственно в полимерную основу, приводя к получению совершенно нового материала, либо она существует в виде дискретных областей, улучшающих упаковку цепочки и сегментную подвижность полимера.

Так в работе [20] предложили для повышения проницаемости мембраны использовать систему полиамид- TiO_2 , где TiO_2 , по мнению автора, должен взаимодействовать с амидными группами полимера. Однако было установлено, что при концентрации TiO_2 7.2% коэффициент проницаемости для всех газов уменьшается. В работе [21] исследовали проницаемость газов в полиамидно-диоксиднокремневой золь-гелевой композитной мембране. При этом было обнаружено лишь незначительное увеличение проницаемости.

Сравнительно недавно были предложены новые альтернативные способы для получения полимерных мембран, позволяющие улучшить их газоразделительные свойства [22-24]. Они основаны на том, что непористые частицы вносятся физическим путем в различные полимеры. В результате чего неорганические частицы разрывают упаковку полимерной цепи, тем самым увеличивая свободный объем полимера. Данный подход показал сравнительно хорошие результаты, однако для практического применения этот способ имеет ограничения, поскольку он приводит к снижению химической стабильности получаемых композитных мембран.

1.3 Основы мембранного газоразделения

Исследование мембранных методов разделения газов было начато Т. Грэмом в 1829 [25]. Он отметил, что газы способны проникать сквозь непористые пленки натурального каучука и что данный процесс связан с растворением и диффузией газа в полимерных материалах. Так как он не нашел простой корреляции между скоростью проникновения и известными коэффициентами диффузии, он предположил, что данный процесс состоит из трех последующих стадий, а именно: 1) сорбции газа материалом мембраны, которая должна зависеть от сродства полимерного материала и проникающего газа, 2) диффузии сорбированных молекул газа в материале

мембраны, 3) десорбции молекул газа с противоположной поверхности мембраны.

Автор в работе [26], изучая зависимость скорости прохождения газа (или потока J) через полимерную мембрану от давления пенетранта и толщины полимерной пленки, вывел следующее соотношение:

$$J = P \frac{\Delta p}{l} \quad (1.1)$$

где Δp — перепад давления пенетранта на мембране, l — толщина мембраны. Коэффициент пропорциональности P был определен как коэффициент проницаемости.

Более фундаментально поток газа через непористую полимерную пленку описывается первым законом Фика [27]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.2)$$

где J — поток газа через мембрану, D — коэффициент диффузии, $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации. Интегрирование уравнения 1.2 по толщине полимерной пленки от $x=0$ до $x=l$ и по концентрациям газа c_2 и c_1 , которые соответствуют давлениям p_2 и p_1 , соответственно, дает следующее выражение:

$$J = \frac{D}{l} (c_2 - c_1) \quad (1.3)$$

Учитывая закон Генри, гласящий, что коэффициент растворимости газа в полимере S определяется отношением концентрации газа, растворенного в полимере, к приложенному давлению, то есть $S = c/pS = c/p$, из уравнений (1.1) и (1.3) получаем:

$$P = DSP = DS \quad (1.4)$$

Таким образом, согласно выражению (1.4) коэффициент проницаемости газа является функцией коэффициента растворимости S (термодинамическая составляющая) и коэффициента диффузии D (кинетическая составляющая).

Основной единицей измерения коэффициента проницаемости газа является Баррер [28, 29]

$$1 \text{ Баррер} = 10^{-3} \cdot \text{см}^3(\text{н.у.}) \text{ см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см.рт.ст.}$$

Значения коэффициентов диффузии в полимерах для газов отличаются значительно сильнее, чем коэффициенты растворимости. Коэффициент диффузии зависит от различных факторов, но наиболее важным является свободный объем полимера [30, 31].

Согласно работе [32], для коэффициента диффузии газов в полимерах справедливо соотношение:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{V^*}{V_f}\right) D = D_0 \exp\left(-\frac{V^*}{V_f}\right)$$

(1.5)

где $V^* - V^* -$ параметр, характеризующий размер диффузанта. Часто используют аналогичное эмпирическое соотношения для коэффициента проницаемости:

$$D = P_0 \exp\left(-\frac{V^*}{V_f}\right) D = P_0 \exp\left(-\frac{V^*}{V_f}\right)$$

(1.5)

Выполнение этого соотношения означает, что коэффициент растворимости S относительно слабо зависит от свободного объема[33].

Другой ключевой характеристикой мембран является селективность разделения, определяющаяся выражением:

$$\alpha_{aB} = P_a/P_B \alpha_{aB} = P_a/P_B \tag{1.7}$$

где P_a/P_a и P_B/P_B — коэффициенты проницаемости газов А и В, соответственно. Как правило, в качестве газа А выбирается более проницаемый компонент, так, чтобы выполнялось неравенство $\alpha_{aB} > 1$

$$\alpha_{aB} > 1$$

Модели массопереноса в композитных мембранах

Существующие модели газопроницаемости через композитные мембраны являются адаптациями моделей термо- и/или электропроводимости, так как существует близкая аналогия между термо- и электропроводимостью и массопереносом [34].

Модель Максвелла [35], изначально предложенная для электропроводимости частиц композитов (particulate composites), может быть адаптирована для газопроницаемости как:

$$P_r = \frac{P}{P_m} = \left[\frac{2(1-\phi) + (1+2\phi)\lambda_{dm}}{(2+\phi) + (1-\phi)\lambda_{dm}} \right]$$

$$P_r = \frac{P}{P_m} = \left[\frac{2(1-\phi) + (1+2\phi)\lambda_{dm}}{(2+\phi) + (1-\phi)\lambda_{dm}} \right] \quad (1.8)$$

где P_r – относительный коэффициент проницаемости образца, P – эффективный коэффициент проницаемости образца в композитной мембране, P_m – коэффициент проницаемости образца в матрице, ϕ – объемная доля наполнителя и $\lambda_{dm} = P_d/P_m$ (P_d – коэффициент проницаемости образца в дисперсной фазе).

Модель Максвелла хорошо описывает массоперенос в системах при $\phi \sim$

0.2. При более высоких значениях $\phi \sim$ наблюдаются существенные отклонения между ожидаемым и реальным коэффициентом проницаемости.

1.4 Металл-органические каркасные структуры (MOF)

В 90-х годах прошлого века был получен новый класс координационных полимеров на основе металл-органических каркасных структур (Metal Organic Frameworks – MOF), которые представляют собой соединения, состоящие из ионов металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами через карбоксилатные фрагменты или атомы азота [36]. Следует отметить, что MOF не относится к классу металл-органических соединений, которые образованы связями углерод-металл [37].

В качестве основных терминов в настоящей работе будут использоваться следующие: MOF (metal-organic frameworks – металл-органические каркасы) и МОСП (metal-organic coordination polymers – металл-органические координационные полимеры) [38].

Структуру MOF принято представлять в виде решеточной конструкции, в которой неорганические кластеры или ионы металлов располагаются в узлах решетки и связаны между собой жесткими органическими фрагментами. В качестве неорганических составляющих каркасных структур выбирают в основном двух-, трёх- или четырёхзарядные катионы, как правило, переходных металлов, так как для них достаточно хорошо изучена их координационная химия. Наиболее часто используют соединения на основе следующих катионов: Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Cr(III) [38]. В настоящее время известно уже несколько сотен тысяч соединений, которые применяют в качестве органических лигандов, и их число постоянно растет [39].

MOF могут образовывать пространственные структуры: одно- (1D), двух- (2D) и трехмерные (3D) (рис.1.4).

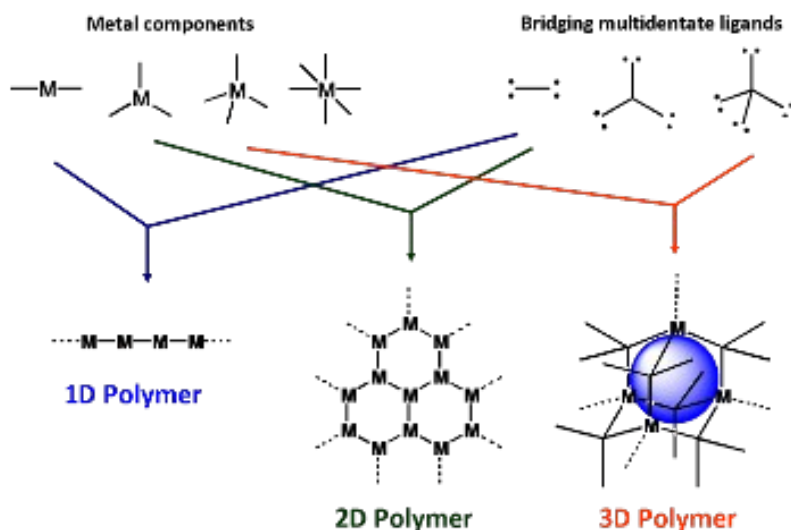


Рис.1.4. Классификация пространственной структуры координационных полимеров по геометрии строения и размерности [36].

По номенклатуре ИЮПАК пористые материалы разделяются на три класса - по размеру пор: 1) микропористые - в которых, линейные размеры поперечного сечения пор не превышают 2 нм, 2) мезопористые - с поперечным сечением пор от 2 нм до 50 нм и 3) макропористые - в которых, поперечное сечение пор больше 50 нм. При синтезе MOF чаще всего образуются микропористые соединения, а в редких случаях - мезопористые.

Благодаря прочной координационной связи между структурными единицами, MOF характеризуются сильным взаимодействием метал-лиганд [40]. Для 3D – размерных MOF одновременно важны три характеристических параметра: кристалличность, пористость и наличие сильного взаимодействия металл-лиганд.

Для характеристики металл-органических каркасных структур употребляют термин «перманентная» пористость, это значит, что они не разрушаются, сохраняют свою структуру после термовакуумной обработки, т.е. после удаления из пор «гостевых» молекул [41].

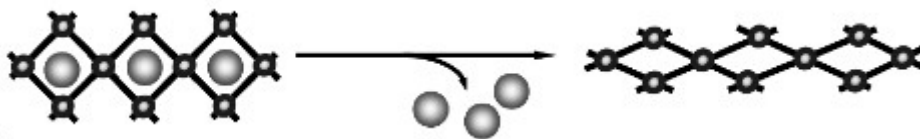


Рис.1.5. Удаление из каркаса MOF молекул растворителя.

Имеет смысл более подробно рассмотреть структуру трехмерных каркасных структур MOF. Структуру пористых 3D-координационных полимеров можно представить на примере известной и хорошо изученной системы MOF-5, в которой неорганические кластеры $[Zn_4O]^{+6}$ соединены жесткими органическими фенилендикарбоксилатными (1,4-бензолдикарбоксилатными) лигандами с образованием цеолитоподобной трехмерной кубической решетки [42]. На рис.1.6 приведены различные способы представления каркасной структуры MOF-5.

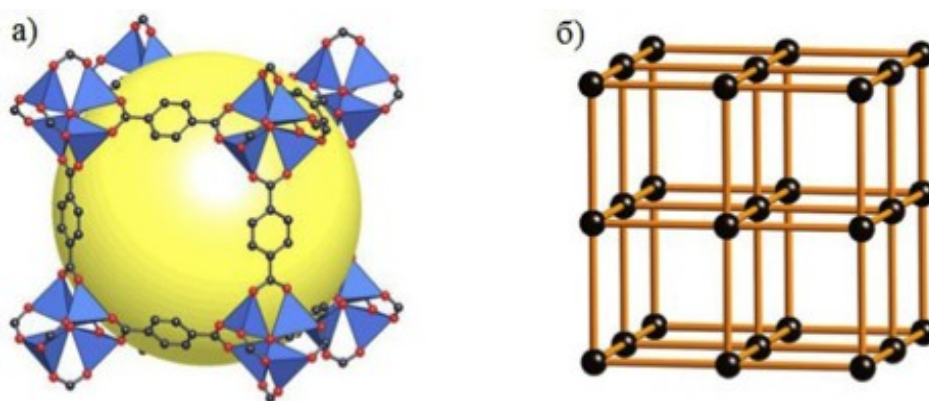


Рис.1.6. Различные представления структуры MOF-5, а) - в виде ячейки MOF-5, состоящей из тетраэдров Zn_4O , соединённых фенилендикарбоксилатными звеньями в кубический каркас. б) - в виде примитивной кубической решётки [35].

На рис.1.6а структура MOF-5 изображена в виде тетраэдров $[Zn_4O]$, соединённых фенилендикарбоксилатными звеньями в кубический каркас с малыми порами размером 8 Е и большой сферической порой диаметром 12 (15) Е, вписанной в куб. На рис. 1.6 б структура MOF-5 представлена в виде шаростержневой модели, которая по сути представляет собой классическую кубическую решетку [36].

Важной особенностью MOF является то обстоятельство, что в зависимости от типа органического звена изменяется размер внутренней полости каркасной решетки [43], что позволяет направленно синтезировать высокоселективные сорбенты (рис.1.7).

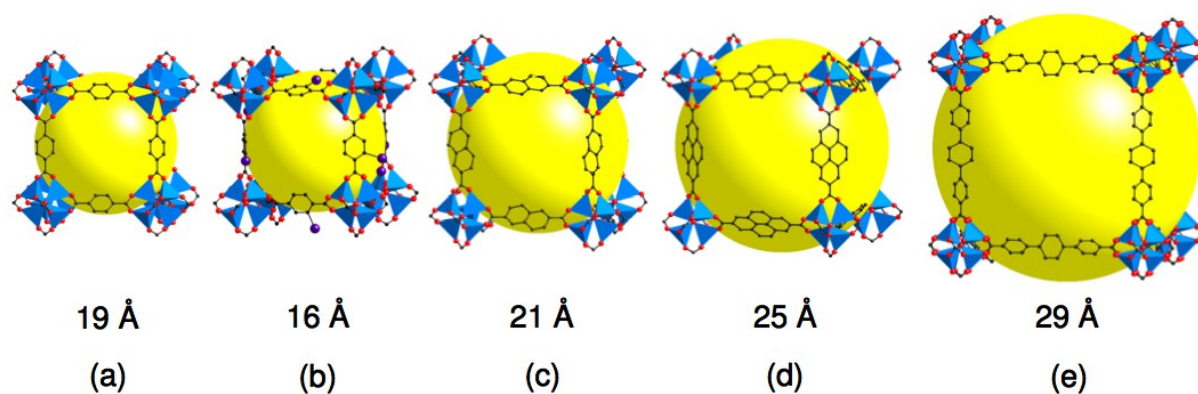


Рис. 1.7. Размер полости каркаса MOF в зависимости от типа соединительных молекул [43].

Для более детального описания структуры MOF используют также понятие "вторичная структурная единица" (SBU– secondary building unit), которое первоначально применялось для описания основных фрагментов цеолитов [44]. Применительно к MOF, вторичные структуры представляют собой простые геометрические фигуры, которые отражают структуру неорганических кластеров или координационных сфер ионов металла, связанных между собой в определенный каркас органическими звеньями. Примеры вторичных структур в карбоксилатных MOF приведены на рис. 1.8.

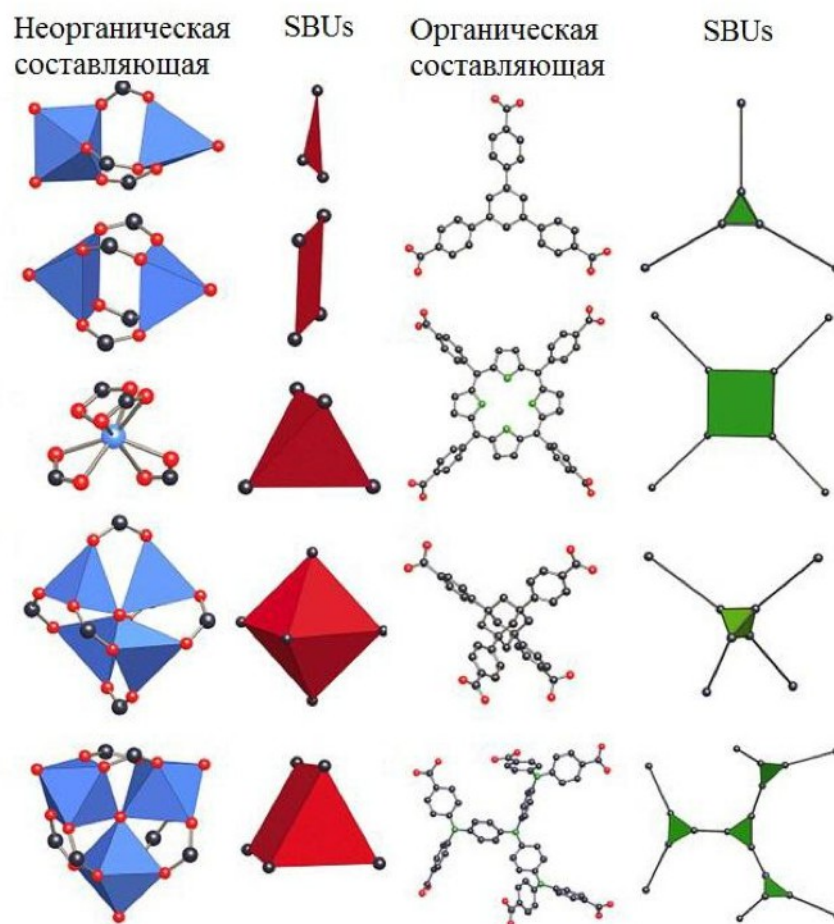


Рис.1.8. Вторичные структурные единицы (SBU) в карбоксилатных MOF [35].

Такой подход к анализу структуры MOF дает представление о конкретном пространственном строении получаемого каркаса и позволяет использовать большое число неорганических и органических вторичных структурных единиц различной геометрии. При синтезе MOF основная задача заключается в том, чтобы создать условия реакции, в которых образуются *in situ* неорганические вторичные структурные единицы определенной конфигурации. Сочетание же неорганической структурной единицы с жестким органическим звеном приводит к образованию металл-органической решетки заданной пространственной структуры [45].

Сорбция газов структурными молекулами MOF зависит от строения каркаса. В случае, если размеры адсорбируемых молекул сопоставимы с размерами полостей каркаса сорбента, то сорбция может быть затруднена для молекул газов, размер которых превышает размер полости адсорбента. Если

размер полостей каркаса MOF значительно превышает размеры молекул, то сорбция газов может лимитироваться специфическим взаимодействием молекул газа с поверхностью сорбента, что характерно для мезопористых MOF. В том случае, когда необходима селективная сорбция диоксида углерода и метана, преимущество имеют мезопористые MOF, в которых заряд распределен по поверхности пор.

Как известно, молекулы метана и диоксида углерода не сильно различаются по размеру (3.8Е и 3.3Е, но наличие кислорода в диоксиде углерода приводит к преимущественной адсорбции CO₂ вблизи катионов металлов.

1.5 Свойства металл-органических каркасных структур

Трехмерные координационные полимеры могут быть как микро-, так и мезопористыми материалами. В частности, к мезопористым металл-органическим каркасным структурам относится семейство соединений, полученных в 2003 году в Институте Лавуазье и получивших звание MIL (Materials of Institute Lavoisier – Материалы Института Лавуазье, Франция). Пористые металл-органические координационные полимеры (рис.1.9) MIL-100 и MIL-101, помимо наличия больших полостей (до 3,5 нм), характеризуются также высокой удельной поверхностью (до 2800 м²/г), и поэтому широко исследуются с целью использования в качестве адсорбентов и носителей гетерогенных катализаторов [46].

Наиболее известными MOF с гетероароматическими лигандами являются пористые металл-органические каркасные структуры ZIF (zeolitic imidazolate frameworks) - цеолитоподобные имидазолятные каркасные структуры) (см. рис 1.10). Эти металл-органические каркасные структуры образованы ионами металлов и замещенными имидазолятными (Im) лигандами. Топология полимеров ZIF соответствует топологии цеолитных структур [47].

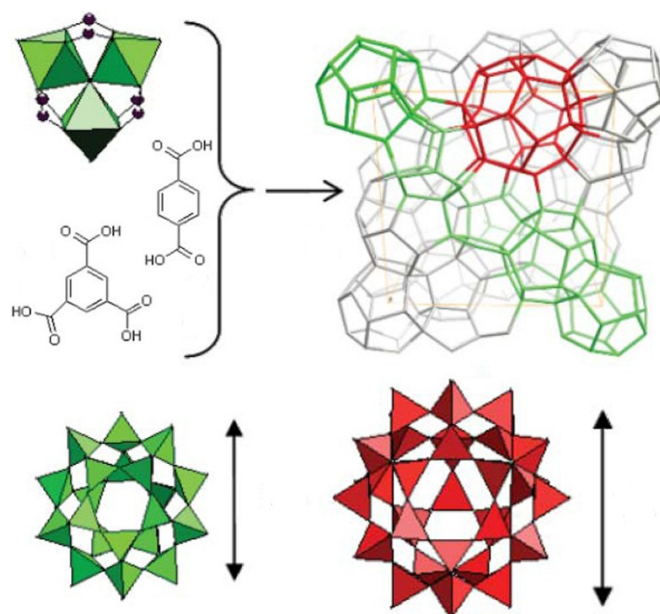


Рис.1.9. Строение каркаса структур MIL-100 и MIL-101 с кубической топологией решетки [46].

Цеолитоподобная металл-органическая каркасная структура ZIF-8 имеет высокую удельную поверхность - 1600 м²/г. Это трехмерная тетраэдральная каркасная структура имеет топологию, аналогичную топологии содалита [46]. Угол, образованный связью метилимидазолят – металл (145°), подобен углу Si–O–Si между связями в большинстве цеолитов (рис. 1.10).

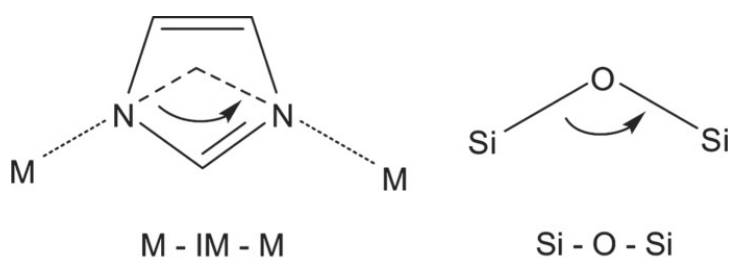


Рис.1.10. Соответствие углов M – Im – M в ZIF и Si – O – Si в цеолитах [46].

В отличие от содалита, в котором нет доступных пор, ZIF-8 имеет «окна» диаметром 3.4 Å, что позволяет этому материалу легко адсорбировать малые молекулы газа, например, водород и оксид углерода, в то время, как полости имеют диаметр 11.1 Å. Для ZIF-8 отмечается высокая эффективность

при разделении газовых смесей, содержащих CO_2/CO , при комнатной температуре и низких давлениях.

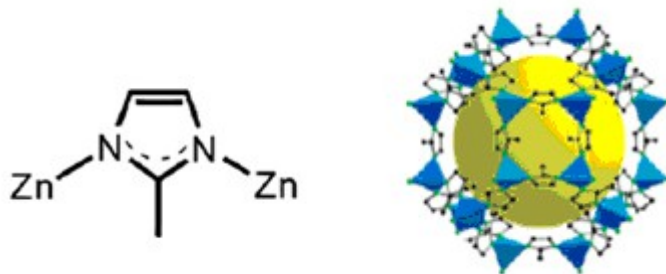


Рис. 1.11. Строение каркасной структуры ZIF-8 [48].

Важной особенностью MOF является возможность сравнительно легко регулировать их химическую и пространственную структуру. Такой метод получения молекул с заранее заданными параметрами или свойствами, позволяет применять их в самых различных областях, в частности, для сорбции и селективного разделения газов - N_2 , Ar , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 и др. [49].

Основное отличие MOF от других пористых материалов заключается в том, что их поры не содержат стенок. Свободный внутренний объем MOF определяется наличием открытых каналов и полостей, соединяющихся между собой каркасными блоками, что приводит к высокой удельной поверхности и большому объему пор, который почти в два раза превосходит объем пор цеолитов. Такие полости оказываются доступны для молекул многих газов. Объем пор значительного числа MOF составляет от 0.8 до 2.5 $\text{см}^3/\text{г}$, что превышает объем пор цеолитов в несколько раз. Например, для объема пор в цеолитах типа A, ZSM-5 и фожазита характерны значения 0.3-0.5 $\text{см}^3/\text{г}$. Подбор органического фрагмента позволяет соответствующим образом регулировать размер пор в MOF [50].

Для большинства трехмерных MOF значение удельной поверхности пор находится в диапазоне от 2000 $\text{м}^2/\text{г}$ до 4000 $\text{м}^2/\text{г}$, которое в несколько раз выше удельной поверхности пор цеолитов (до 725 $\text{м}^2/\text{г}$) [44] и близко к таковой для активированных углей (около 2000 $\text{м}^2/\text{г}$). Теоретический

максимум для углеродных адсорбентов составляет 2630 м²/г. В отличие от традиционных сорбентов, важным преимуществом MOF является однородное распределение пор по размеру. При этом форма пор в MOF весьма разнообразна [50]. В отличие от сферических, эллиптических и щелевых пор, характерных для цеолитных структур, в MOF имеются квадратная, прямоугольная и треугольная формы [44]. Такое разнообразие в геометрии пор имеет большое значение для селективной адсорбции газов и катализа.

Следует отметить, что значения удельной поверхности, которые получают методом БЭТ для микропористых материалов, к которым относится и большинство металл-органических каркасных структур, являются формальными. Это связано с эффектом объемного заполнения микропор. Как известно, метод анализа адсорбционных характеристик на основе уравнения БЭТ не предусматривает наличия микропор, т. к. в нем постулируется энергетическая однородность поверхности адсорбента [47]. Напротив, в микропорах силовые поля соседних стенок перекрываются, что приводит к росту адсорбционного потенциала и, как следствие этого, адсорбция осуществляется не только за счет покрытия стенок пор, а также путем их объемного заполнения. Таким образом, величина удельной поверхности для MOF позволяет сравнивать микропористые системы одного типа между собой.

1.6 Методы синтеза металл-органических каркасных структур

Синтез металл-органических каркасных структур привлекает большое внимание исследователей, ввиду возможности получения различных уникальных соединений, которые представляют интерес для ряда областей, связанных с применением пористых материалов, в частности, для хранения и разделения газовых смесей и катализа [52-55]. Среди методов синтеза металл-органических каркасных структур основное место занимает гидро-

сольвотермальный метод. Однако в последние годы появились такие методы, как ионно-термальный, микроволновой, ультразвуковой, электрохимический, механо-химический и метод медленной диффузии [56].

Как правило, соединения MOF получают при смешивании солей металлов, в частности, нитратов или ацетатов, с органическими лигандами -обычно карбоновыми кислотами или производными пиридина. Реакции проводят в растворителе или смеси растворителей. В отличие от синтеза цеолитов, при синтезе MOF не требуется дополнительных структурообразующих реагентов. Важно отметить, что органические лиганды и кластеры металлов формируются *in situ*, оставаясь неизменными в течение всей реакции. Также необходимо строго соблюдать условия протекания реакции, чтобы конформация лиганда сохранялась, и при этом образовывались сильные связи с ионами металлов. Большое значение имеют условия проведения реакции, в частности, температура реакции, время нагрева, скорости нагрева и охлаждения, природа растворителя, pH среды, а также концентрация исходных реагентов [57].

Гидро-сольвотермальный метод

Данный метод синтеза является общим методом для получения MOF. Гидротермальным принято называть синтез, в котором в качестве растворителя используют воду, тогда как в сольвотермальном синтезе в качестве растворителя выступают различные органические растворители, чаще всего N,N'-диалкилформамиды, диметилсульфоксид, ацетонитрил. Выбор растворителя основан, в первую очередь, на его способности растворять органический лиганд. В этом случае реакция проводится, как правило, в автоклавах с тефлоновым вкладышем при повышенном давлении. Реакционную смесь нагревают до 80 - 220°C, время синтеза может составлять от нескольких часов до нескольких дней [58].

Получаемые этим методом структуры MOF имеют высокую степень кристалличности. Важными параметрами синтеза являются температура,

степень растворимости реагентов, концентрации соли металла и органического лиганда, pH раствора. По сравнению с другими методами, такими, как микроволновой, электрохимический и др., данный метод является сравнительно медленным [59].

Ионно-термальный метод

Ионно-термальный метод подразумевает использование ионных жидкостей, которые выступают в роли растворителей [60-62]. Ионные жидкости используют для получения большого количества новых металл-органических каркасных структур. Их высокая полярность обеспечивает им хорошие растворяющие свойства. Ионные жидкости подходят как для синтеза MOF при высоких температурах в автоклавах, так и для микроволнового синтеза, ввиду их высокой термической стабильности и низкого давления насыщенных паров, а также выраженной способности поглощать СВЧ-излучение. С помощью ионообменных смол с ионами Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} был проведен синтез различных MOF с такими лигандами, как (1,4-bdc)(dmf)₂, 2,6-ndc, (H₂O)(1,3,5-btc)₃, (dmf)(2,6-ndc), (1,4-bdc)(py)₂(H₂O), (py)₂(CO₃)(H₂O)₂, (py)₂(1,3,5-btc)₂(H₂O)₃.

Метод медленной диффузии

Данный метод подразумевает, что основной растворитель, например ДМФА, медленно диффундирует в течение длительного времени - от нескольких дней до нескольких недель [42, 63, 64]. В этом случае реакция проводится, как правило, при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Микроволновой метод

Этот метод применяется в тех случаях, когда требуется уменьшить время и/или температуру реакции и при этом увеличить чистоту получаемого продукта. Изначально микроволновой синтез использовали для получения

цеолитов, а в последнее время он широко применяется для синтеза MOF [65]. Основными преимуществами данного метода являются высокая скорость реакции, хороший выход и селективность, а также возможность контролировать размер и качество кристаллов [6, 66-70]. Высокая скорость реакции микроволнового синтеза объясняется большим числом образующихся в ходе процесса заряженных частиц [70]. За короткий промежуток времени образуются кристаллы полимера с относительно узким распределением пор ($\pm 20\%$). Однако размер самих частиц, образующихся в этих условиях, меньше, по сравнению с традиционными методами.

Электрохимический метод

Впервые электрохимический метод был использован в 2006 году Мюллером с соавторами [74] для получения полимера MOF-199 или HKUST-1. Реакция была проведена в стеклянном реакторе, содержащем в качестве электродов медные пластины, которые служили источником ионов металла, а растворителем служил метанол, содержащий органический лиганд. Время составляло 150 мин, напряжение цепи 12-19 В при токе 1.3 А. Варьируя напряжение на электродах, авторы изменяли концентрацию ионов металла в растворе, тем самым регулируя размер получаемых частиц. Преимуществами данного метода являются малое время реакции (по сравнению с гидротермальным синтезом), отсутствие растворителя, возможность непрерывного и равномерного нанесения покрытия на металлические подложки.

Однако у этого метода обнаружился существенный недостаток: при синтезе MOF-199 или HKUST-1 исходный материал частично блокировал поры целевого продукта, в результате чего получался непористый материал [75].

Механохимический метод

Синтез полимеров механохимическим методом проводится без применения растворителей. В традиционных методах синтеза растворитель добавляется в реакционную смесь с целью облегчения диффузии между исходными реагентами. Первым примером синтеза без растворителя был синтез MOF ($\text{Cu}(\text{ina})_2 - \text{ina}$: изоникотиновая кислота) [76]. Соль металла и кислоту измельчали в шаровой мельнице без нагревания и растворителя. Реакция инициировалась за счет малого размера частиц, что облегчало взаимодействие соли и кислоты.

Пористость полученного без растворителя MOF сопоставима с пористостью полимера, полученного электрохимическим методом MOF-199 (HKUST-1) и MOF-14 [77]. В ряде публикаций отмечается простота и удобство данного метода, который дает количественные выходы и возможность масштабирования этого процесса [78-81].

RT-метод

Метод прямого смешения, или RT-метод (RT – Room Temperature) был разработан в 2003 году Л. Хуангом с сотрудниками [59]. Этот метод заключается в непосредственном смешивании реагентов - органической кислоты и неорганической соли - в растворе ДМФА при комнатной температуре с последующим добавлением триэтиламина в течение 0,5–4 часов.

В настоящее время метод прямого смешения хорошо адаптирован для получения полимерного MOF-5 и ряда гомологичных ему структур. Данный метод дает возможность получать металл-органические каркасные соединения высокой степени кристалличности и сокращает время синтеза до 2,5 часов [59].

1.7 Влияние условий на синтез металл–органических каркасных структур

Известно, что изменение условий химического синтеза может приводить к различным направлениям протекания химических реакций, что позволяет из одних и тех же исходных веществ получать разные конечные продукты. Эта общая закономерность реализуется и в химии металл-органических каркасных соединений.

Одним из наиболее важных параметров синтеза, безусловно, является температура реакции. Так, для синтезов, осуществляемых в водных растворах, существуют два температурных режима - ниже 100 °С или выше 100 °С. Известны примеры, когда образование нескольких фаз MOF происходит из одних и тех же исходных компонентов только за счет варьирования температурного режима синтеза [82-84].

Авторы [85] утверждают, что ключевую роль в образовании той или иной фазы металл-органической каркасной структуры играют именно температура и природа растворителя, в котором проводят синтез, тогда как соотношение реагентов имеет меньшее значение.

Для подбора условий получения мезопористого MOF на основе Cr⁺³ и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты в работе [86] было проведено более 600 синтезов. При этом авторы отмечают, что ряд параметров, таких как температура, время нагрева и охлаждения, природа растворителя, кислотность среды, играют важную роль в синтезе целевого продукта. Очень важным параметром, по мнению авторов, является время синтеза. В частности, показано, что при нагревании при 220°С смеси нитрата хрома и терефталевой кислоты в течение 8–9 часов образуется мезопористый Cr-MIL-101 [87], а при нагревании той же смеси в течение 96 часов образуется микропористый полимер MIL-53 [88]. Из этого можно заключить, что Cr-MIL-101 метастабилен, а MIL-53 более термодинамически устойчив.

Еще одним примером влияния температуры на направления реакции является синтез MOF-199 при температуре 180°С в гидротермальных

условиях. В качестве побочного продукта в значительных количествах получается Cu_2O . Этот факт авторы связывают с высокой температурой синтеза [89].

Использование микроволнового излучения позволяет многократно сократить время синтеза металл-органических каркасных структур. Так, авторам [68] удалось с помощью ультразвукового излучения всего за 40 минут при 220°C синтезировать Cr-MIL-101, который по своим характеристикам (удельная поверхность, рентгеновская дифракция и др.) практически не отличается от образца Cr-MIL-101, который был получен обычным путём при 220°C в течение 10 часов.

Влияние различных кинетических параметров на синтез MOF в большинстве случаев остаётся до конца не выясненным и требует изучения для каждой конкретной системы.

Анализ литературных данных показывает, что химия MOF на сегодняшний день является активно развивающимся направлением в координационной и супрамолекулярной химии. Количество публикаций, посвящённых этому классу соединений, в частности, особенностям их синтеза, строению, функциональным характеристикам, а также попыткам найти им практическое приложение, возрастает в экспоненциальной прогрессии [52].

1.8 Применение MOF в качестве сорбентов.

Возможные применения металл-органических каркасных структур связывают, в первую очередь, с их способностью сорбировать молекулы определённой природы и размеров. Почти все MOF тестируются на возможность сорбции и разделения различных газов и газовых смесей. На сегодняшний день MOF показывают неплохие результаты по сорбции водорода [75]. Водородное топливо сегодня рассматривается как наиболее

перспективное, представляющее собой экологически чистую замену углеводородному топливу.

Общее количество сорбированного газа определяется суммарным газом, адсорбированным на поверхности материала и сжатым в объёме его пор. Таким образом, различают общую (N_{total}) и избыточную (N_{excess}) сорбционные ёмкости в соответствии с уравнением:

$$N_{total} = N_{excess} + \rho_{gas} \cdot V_{pores}$$

где V_{pores} — объём пор, ρ_{gas} — плотность газа. В эксперименте измеряют общую сорбционную ёмкость и, зная плотность газа в данных условиях и объём пор в материале, предварительно измеренного по сорбции гелия, вычисляют избыточную сорбцию. Именно значение избыточной сорбции в полной мере характеризует сорбционные свойства данного материала, поскольку это значение зависит от энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью. Различают два основных вида адсорбции: физическая адсорбция - за счёт невалентных взаимодействий, и хемосорбция - за счёт ковалентного или ионного связывания. Типичные значения энтальпии сорбции водорода на MOF лежат в интервале 4–8 кДж/моль, что однозначно характеризует сорбцию водорода на MOF как физическую адсорбцию [90].

В таблице 1.1. приведены лучшие литературные данные по сорбции водорода на мезопористых и микропористых MOF.

Как известно, метан и диоксид углерода – это газы, которые образуются во многих промышленных процессах, а также при переработке биомассы. Улавливать эти газы можно с помощью процессов адсорбции. В этом плане металл-органические каркасные соединения могут быть хорошей альтернативой другим пористым материалам. Есть примеры использования металл-органических каркасных структур в качестве неподвижной фазы в газовой или жидкостной хроматографии.

Таблица 1.1 Адсорбция водорода на металл-органических каркасных соединениях.

Название	Площадь поверхности, м ² /г		Условия		Избыточная сорбция	Ссылка
	по БЭТ	по Ленгмюру	р, атм.	Т, К		
микропористые MOF						
MOF-5, IRMOF-1	2840	2296	50	77	4.7	[66]
	4400	3800	100	77	10.0	[74]
			100	298	0.57	[73]
MOF-199, HKUST-1	1958	1239	1	77	2.18	[66]
			50	77	3.6	[73]
			65	298	0.35	[74]
			10	77	3.6	[74]
MOF-177	5640	4750	66	77	7.1	[73]
		4526	1	77	1.25	[58]
мезопористые MOF						
IRMOF-8	1818	1466	1	77	1.48	[66]
			15	77	3.6	[66]
MIL-100	2700	--	90	77	3.28	[54]
			73.3	298	0.15	[54]

MIL-101	--	1200	40	77	3.1	[55]
			40	298	0.35	[55]

Авторы [90] изготовили капиллярную хроматографическую колонку, в которой использовали Cr-MIL-101 в качестве стационарной фазы для разделения изомерных ксилолов и этилбензола. Это первый пример использования капиллярной колонки на основе MOF для газовой хроматографии высокого разрешения. В стационарном температурном режиме (160°C) происходит полное разделение всех четырёх веществ, имеющих очень близкие температуры кипения. Для экспериментов по разделению использовали колонку 15 м × 0.53 мм, скорость потока азота составляла 3 мл/мин, масса каждого из изомеров 350 нг. Полное разделение изомеров нельзя объяснить проявлением размерных факторов, поскольку окна полостей Cr-MIL-101 намного больше, чем размеры органических молекул. Авторы связывают хорошую селективность Cr-MIL-101 по отношению к исследуемым органическим субстратам с взаимодействиями гость–хозяин, в частности, с наличием ненасыщенных координационных центров, связанных с хромом, и положительным зарядом решетки MOF.

По данным [91], MOF, полученные на основе редкоземельных элементов, цинка, кадмия и некоторых других металлов, обладают люминесцентными свойствами, что позволяет рассматривать их в качестве газовых сенсоров.

1.9 Применение MOF в мембранах для газоразделения

В последнее время особый интерес стали вызывать композиционные мембраны на основе MOF, но проблемой является получение бездефектного тонкого слоя и контроль роста кристаллов на поверхности носителя.

Для получения подобных мембран наиболее широко применяется метод, основанный на том, что пористый носитель погружают в реакционную смесь для гидротермального синтеза, а металл-органическая каркасная структура формируется на поверхности подложки под давлением

Для улучшения взаимодействия носителя с MOF, подложку модифицируют различными способами, в частности, химически [92] или осаждением заряженных частиц для дальнейшей самосборки MOF на поверхности носителя [93]. Другой стратегией, применяемой для получения закрепленного слоя MOF, является предварительное введение затравки, для чего подложка обрабатывается суспензией покрываемого материала или исходными реагентами нужного материала.

Первыми попытками создания таких мембран было получение слоев MOF-5 и MOF-199 (HKUST-1) на поверхности носителей с модифицированными поверхностями [94, 95].

Авторами [94] были применены и изучены различные подходы синтеза MOF для получения равномерного слоя на оксиде алюминия, выполненного в форме дисков 25 мм в диаметре и толщиной 2 мм. Начальные эксперименты заключались в замачивании оксидных дисков в реакционной смеси при разных концентрациях реагентов с последующим гидротермальным синтезом. При этом получался неравномерный слой MOF, и он лишь частично покрывал поверхность подложки, так как формирование MOF происходило, главным образом, в растворе, а не на оксидной подложке.

С целью улучшения процесса кристаллизации на поверхности подложки, исходную подложку предварительно погружали в раствор, содержащий суспензию MOF-199, после чего проводили гидротермальный синтез. В этом случае формирование MOF происходило преимущественно на подложке, однако полученное покрытие было недостаточно плотным, чтобы его можно

было использовать в качестве селективного слоя, вместе с тем образующиеся кристаллы увеличивались в размере, а также появлялись трещины из-за различия коэффициентов термического расширения подложки и нанесенного слоя MOF [96]. К сожалению, автором не удалось достичь равномерного нанесения MOF-199 на подложку.

Мембраны со смешанной матрицей

На сегодняшний день, несмотря на попытки улучшить газоразделительные свойства полимеров, существующие полимерные материалы достигли своего предела в соотношении между коэффициентом проницаемости и селективностью [92].

Процедура приготовления в лабораторных условиях МСМ на основе MOF похожа на другие методики получения смешанных композитных материалов. Первым шагом является дисперсия наполнителя в растворе с помощью ультразвуковой ванны. Затем к раствору наполнителя добавляют полимер, обычно соотношение составляет 90/10 вес.% растворитель/наполнитель-полимер. Смесь оставляют на ночь при перемешивании. Перед отливкой пленки, смесь еще раз подвергают ультразвуковому воздействию и перемешиванию. Раствор выливают на плоскую поверхность стекла/зеркала, затем оставляют на ночь для испарения растворителя при комнатной температуре. После сушки пленку помещают в вакуумную печь на 24 ч при определенной температуре (в зависимости от температуры стеклования полимера), но достаточной, чтобы удалить оставшийся растворитель. На рис.1.12 представлена общая процедура приготовления МСМ [52].

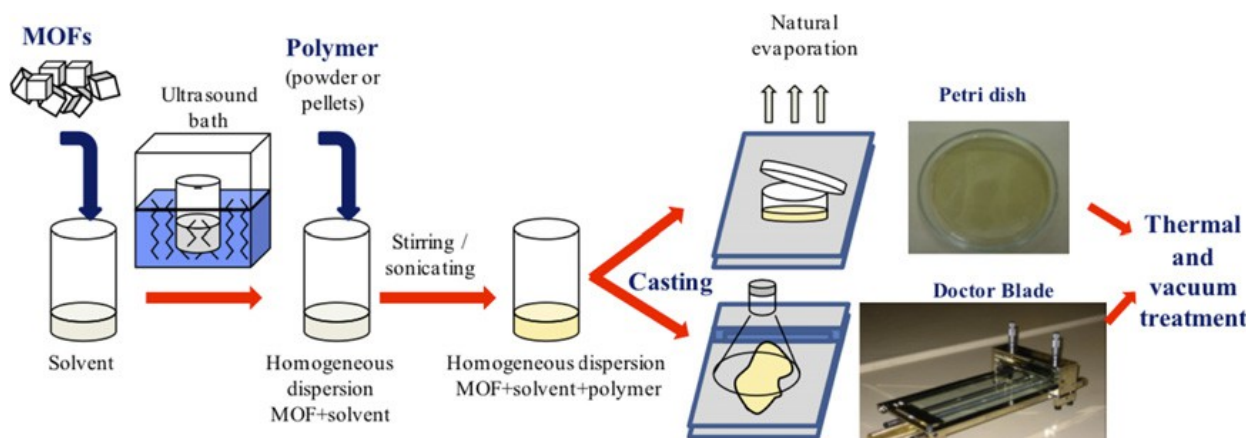


Рис. 1.12 Общая методика приготовления МСМ в лабораторных условиях[52].

Для системы MOF-полимер загрузка MOF должна быть максимизирована. На рис. 1.13 показана зависимость коэффициента проницаемости и селективности от количества наполнителя. При малых загрузках не происходит значительных улучшений транспортных свойств мембран, при этом жесткость и механическая прочность композита улучшаются [15, 83, 97, 98]

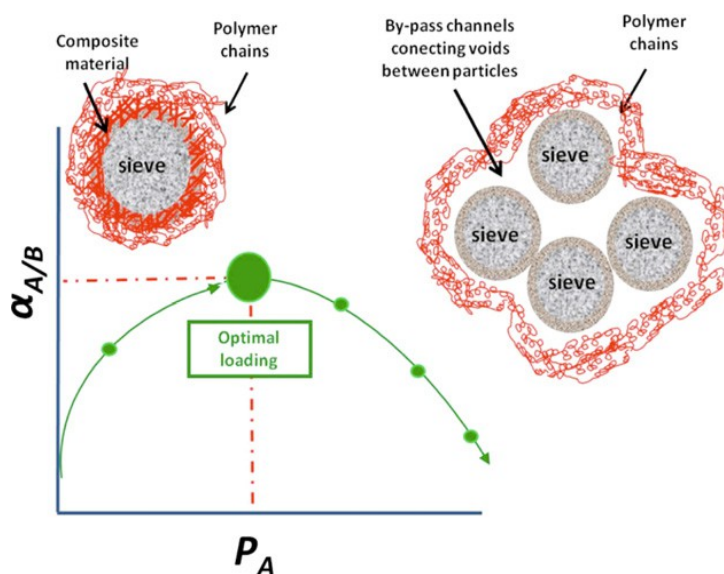


Рис. 1.13. зависимость коэффициента проницаемости и селективности от количества наполнителя [99].

Оптимальные свойства мембран типа МСМ достигаются при хорошей дисперсии наполнителя, что обеспечивает хорошее взаимодействие с матрицей полимера. Однако при высоких содержаниях наполнителя может

происходить агломерация частиц, которая уменьшает дисперсию внутри полимерной матрицы, что приводит к формированию нежелательных «каналов» [24, 100]. Высокая проницаемость также связана с нарушением упаковки цепей полимера, что приводит к увеличению свободного объема полимера.

Использование MOF для получения МСМ предлагает потенциальные преимущества перед другими наноструктурированными пористыми материалами в основном за счет: (I) контроля взаимодействия MOF-полимер, так как органические линкеры MOF имеют лучшее сродство с полимерной матрицей, чем другие неорганические наполнители [17, 18, 101] и (II) размера, формы их полостей, которые можно легко регулировать путем выбора соответствующих лигандов [102] или использовать пост-синтетическую модификацию [103] при получении MOF.

При сравнении MOF с другими наполнителями, важно учитывать, что обычно MOF имеют более высокий объем пор и меньшую плотность, чем цеолиты. Это означает, что их влияние на свойства мембраны может быть больше, при равном содержании наполнителя [104].

Для лучшего связывания наполнитель-полимер, размер и форма наполнителя играют важную роль. На примере работ [99, 105], где авторы используют мезопористый кремнезем и полый силикалит-1 [106], обладающие сферической формой частиц, показано, что эта форма частиц облегчает взаимодействие между частицами внутри полимера, а их малый размер позволяет избежать агломерации [99].

Первый образец МСМ для разделения газов был синтезирован на основе MOF (ионов меди (II) и бифенилдикарбоксилата триэтилендиамина,) [102] и полимера PAET (поли-(3-ацетоксиэтилтиофен)). Данный композит продемонстрировал улучшение коэффициента проницаемости CH_4 при содержании MOF 20 и 30 вес.%.

Следует отметить, что на сегодняшний день, для получения МСМ, в основном, используются такие полимеры как 1) низкопроницаемые (менее 50

Баррер) - полисульфон [24, 107, 108, 109]; поливинилацетат [110]; полиэфиримид, ультем [104]; полиимид матримид ; 2) высокопроницаемые (более 100 Баррер) - полидиметилсилоксан ,: полиметилфенилсилоксан и 6FDA-DAM [24].

Следует отметить работы, в которых используются в качестве наполнителей металл-органические каркасные соединения ZIF-8 и MOF-199.

В работе [111] были впервые получены и изучены МСМ на основе MOF-199 (HKUST-1) в полисульфоне для газов H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 и CO_2 . Получение МСМ было возможно только с загрузками ниже 10 вес.%, т.к. при больших загрузках наблюдалась агломерация частиц

В работе [107] сообщалось об эффективном разделении газов с помощью МСМ на основе MOF-199 в матримиде. Коэффициент проницаемости CO_2 вырос на 121% при загрузке 30 вес.%. без потери селективности по сравнению с исходным полимером. Подобная тенденция прослеживалась и для пары газов H_2/CH_4 .

Также были проведены работы по получению полых волокон методом мокрого формования с содержанием MOF-199 6 вес.%, наблюдалось увеличение проницаемости H_2 на 45% [112].

Изучая транспортные свойства гибридных мембран на основе ZIF-8 в полисульфоне наблюдали увеличение адсорбции газов в МСМ при увеличении количества наполнителя в полимере[69].

Также сообщалось [113] о получении гибридных мембран ZIF-8/матримид с содержанием наполнителя 40 вес.%, при этом улучшилась производительность для различных газов, а при 50-60 вес.% наблюдалось уменьшение производительности из-за агрегации наполнителя.

Недавно, в работе [106] был предложен новый подход для получения МСМ с использованием двух наполнителей различной природы: MOF и цеолит. Были получены гибридные мембраны ZIF-8/силикалит-1 и MOF-199/силикалит-1 с общим содержанием добавки 16 вес.%, существенных улучшений в газоразделении достигнуто не было.

* * *

Таким образом, проведенный анализ литературных данных позволяет заключить, что существует ряд ограничений, связанных с особенностью получения и свойствами мембран и мембранных материалов. На сегодняшний день не существует строгой процедуры приготовления композиционных мембран. В качестве основных сложностей при приготовлении таких материалов отмечают следующие: 1. Необходимость получения равномерного распределения частиц в матрице полимера; 2. Проблемы, связанные с агломерацией нано-добавок; 3. В процессе приготовления композитных мембран часто возникает проблема функционализации нано-частиц, поскольку не всегда можно добиться хорошей совместимости полимерной матрицы и нано-добавки.

Введение некоторых наночастиц, например, углеродных нанотрубок, приводит к улучшению механических свойств композитной мембраны, однако это справедливо только для небольших количеств нанодобавки. При высоких концентрациях наполнителя (20—40%) может наблюдаться противоположный эффект - материал становится более хрупким.

Сравнительный анализ современных методов получения мембран и мембранных материалов позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными методами для получения газоразделительных мембран является введение различных MOF в виде нано-добавок или в качестве селективных слоев.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Используемые реактивы

1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота (тримезиновая, H₃BTC), ACROS, > 99 %.

2-метилимидазол, ACROS, > 99 %.

Ацетат цинка дигидрат, Zn(OAc)₂·2H₂O, Alfa Aesar, 99 %.

Нитрат цинка гексагидрат, Zn(NO₃)₂·6H₂O, ACROS, > 98 %.

Ацетат меди моногидрат, Cu(OAc)₂·H₂O, Alfa Aesar, 98 %.

Нитрат меди тригидрат, Cu(NO₃)₂·3H₂O, ч.д.а., ACROS.

ТГФ – тетрагидрофуран

N,N'-диметилформа́мид (ДМФА), ACROS, 99 %.

N,N'-диэтилформа́мид (ДЭФА), ACROS, 99 %.

Триэтиламин (Et₃N), ACROS, > 99 %.

Дихлорметан, х.ч.

Метанол, х.ч.

Этанол, х.ч.

PIМ-1¹ – полимер с внутренней микропористостью.

6FDA-ODA² – полиимид

ПАН - полиакрилонитрил

ПЭГ – полиэтиленгликоль

Очистку и абсолютирование растворителей проводили по стандартным методикам. Тетрагидрофуран (ТГФ) проверяли на наличие перекисей, затем сушили над гидроксидом калия и перегоняли над гидридом кальция. N,N'-диметилформа́мид (ДМФА) очищали кипячением над гидридом кальция, затем отгоняли на колонке. Метанол (MeOH) перегоняли над магниевой стружкой. Этанол абсолютировали с диэтиловым эфиром фталевой кислоты. Триэтиламин (Et₃N) кипятили над твердым гидроксидом кальция и

1 Предоставлен д.х.н., проф. Ю.П. Ямпольским, ИНХС РАН

2 Предоставлен д.х.н., проф. А.Ю. Алентьевым, ИНХС РАН.

перегоняли. Чистоту растворителей проверяли с помощью газожидкостной хроматографии.

Остальные реактивы были получены из коммерчески доступных соединений и использовались без дополнительной очистки.

Материалы для подложек.

В качестве основы для приготовления трубчатых композиционных мембран использовались трубки из Al_2O_3 с внешним диаметром 10 мм, толщиной стенки 1 мм и длиной 125 мм, При этом селективный слой асимметрической мембраны имел средний диаметр пор 0.4 мкм. Керамическую подложку предварительно прокаливали в муфельной печи при $350^\circ C$ в течение 2.5 часов.

Для приготовления плоских композиционных мембран использовали два вида подложек органической и неорганической природы, а именно, на основе органического полимера – полиакрилонитрила (ПАН) и на основе пористой металлической подложки с нанесенным керамическим слоем – МК.

- *Органическая подложка* (ПАН) представляет собой основу из волокон сшитого полиэфира в виде нетканого материала шириной, на которую нанесен ультрапористый слой полиакрилонитрила шириной, размер пор $\sim 0,1$ мкм. Данная подложка известна под торговым названием GMT-L-1 фирмы Membrantechник GmbH.

- *неорганическая подложка* представляет собой тонкую (200 мкм) металлокерамическую (МК) трехслойную пластину (“АСПЕКТ”, Россия). Нижний слой состоит из нержавеющей стали в виде сетки, верхний слой - пористая оксидная керамика, состоящая из слоя Al_2O_3 на который нанесен слой из TiO_2 , ZrO_2 , размер пор составляет 0,12 мкм.

2.2 Методики синтеза

2.2.1 Синтез металл-органической каркасной структуры MOF-199.

Синтез проводили по методике [80].

Бензол–1,3,5-трикарбоновую кислоту (H₃BTC) (0.5 г, 2.38 ммоль) растворяли в 12 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O, взятых в соотношении 1:1:1. Ацетат меди Cu(OAc)₂·H₂O (0.860 г, 4.31 ммоль) растворяли в 12 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1). Затем раствор ацетата меди смешивали с раствором 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и добавляли триэтиламин (Et₃N) (0.5 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся кристаллический осадок голубого цвета выделяли с помощью центрифуги и затем промывали ДМФА (2Ч25 мл). К продукту реакции добавляли метанол (50 мл) и оставляли на 12 ч, затем проводили замену растворителя в течение 72 ч (2Ч50 мл). Полученные кристаллы MOF-199 сушили в вакууме (10⁻³ Торр, 150 °С, 8 ч.), в процессе сушки кристаллы меняли цвет с голубого до темно-фиолетового.

Для подтверждения структуры MOF-199 полученные кристаллы, сушили путем вакуумирования (10⁻³ Торр, 200°С, 10 ч) и анализировали методом РФА, при этом наблюдалось хорошее совпадение с теоретической рентгенограммой MOF-199, что указывало на формирование данной металл-органической каркасной структуры. Поверхность полученного образца MOF-199 составляла 1400 м²/г.

Синтез MOF-199 на смоле Меррифилда

В качестве носителя использовали смолу Меррифильда -хлорметилированный полистирол, сшитый с 2% дивинилбензола, с содержанием хлора 2.0 – 2.2 ммоль/г.

1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (0.5 г, 2.38 ммоль) растворяли в 24 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1), затем добавляли раствор ацетата меди (1.72 г, 8.62 ммоль) в 24 мл ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1). Через несколько минут после внесения соли Cu²⁺ наблюдали помутнение раствора и образование мелкодисперсного голубого осадка. В полученный раствор вносили 5 г смолы Меррифильда. Реакционный раствор перемешивали в течение 23 ч при комнатной температуре. После окончания реакции и оседания осадка раствор

декантировали, полученное вещество промывали ДМФА (3 Ч 10 мл) для удаления непрореагировавших реагентов. Затем осадок сушили в вакууме (10^{-3} Торр, 150°C , 8 ч).

Сольвотермальный синтез MOF-199 на диасорб-амине

В качестве носителя использовали диасорб-амин, представляющий собой силикагель, модифицированный γ -аминопропилтриэтоксисиланом.

1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (0.42 г, 2 ммоль) растворяли в 12 мл смеси EtOH, затем добавляли раствор ацетата меди (0.87 г, 3.62 ммоль) в 12 мл деионизированной воды. В полученный раствор вносили 5 г диасорб-амина и запаивали в ампулу. Реакционную смесь нагревали в течение 24 ч при 110°C . После окончания реакции раствор декантировали, полученное вещество промывали раствором EtOH/ H_2O (1:1) (3 Ч 10 мл) для удаления непрореагировавших веществ. Затем осадок сушили в вакууме (10^{-3} Торр, 150°C , 8 ч).

Для подтверждения структуры MOF-199 полученные кристаллы сушили путем вакуумирования (10^{-3} Торр, 200°C , 10 ч) и анализировали методом РФА, при этом наблюдалось хорошее совпадение с рентгенограммой чистого MOF-199, что указывало на формирование этой металл-органической каркасной структуры.

2.2.2 Получение композиционных мембран MOF-199/ Al_2O_3

Приготовление композиционной мембраны А

Для создания центров кристаллизации на поверхность подложки из Al_2O_3 наносили суспензию (~ 10 мг) предварительно синтезированного MOF-199. Затем проводили формирование металл-органической каркасной структуры путем контакта поверхности подложки и раствора реагентов - 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и ацетата меди.

1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (0.5 г, 2.38 ммоль) растворяли в 12 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1). Одновременно готовили раствор Cu(OAc)₂·H₂O (0.860 г, 4.31 ммоль) в 12 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1). Затем раствор ацетата меди Cu(OAc)₂·H₂O смешивали с раствором 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и добавляли триэтиламин (0.5 мл). В полученный раствор погружали мембрану с предварительно нанесенным механическим способом MOF-199 и встряхивали с помощью шейкера (180 кач/мин) в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученную композитную мембрану, содержащую на поверхности сформированную металл-органическую каркасную структуру, сушили при комнатной температуре на воздухе, затем активировали в вакууме (10 ч, 10⁻³ Торр, 150°C.). Привес составил 60 мг.

Приготовление композиционной мембраны В.

Предварительное создание центров кристаллизации на мембране из Al₂O₃ осуществляли путем контакта поверхности подложки с раствором реагентов - 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и ацетата меди (II).

1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (0.5 г, 2.38 ммоль) растворяли в 12 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1). Одновременно готовили раствор Cu(OAc)₂·H₂O (0.860 г, 4.31 ммоль) в 12 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1). Затем раствор ацетата меди соединяли с раствором 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и добавляли триэтиламин (0.5 мл). В полученный раствор погружали керамическую мембрану и встряхивали с помощью шейкера (180 кач/мин) в течение 24 ч при комнатной температуре. Мембрану, содержащую на поверхности образовавшиеся микрокристаллы MOF-199, сушили на воздухе при комнатной температуре.

Затем ту же мембрану повторно опускали в раствор 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (1.0 г, 4.76 ммоль) в 24 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1) на 1 час, после чего добавляли раствор Cu(OAc)₂·H₂O (1.720 г, 8.62 ммоль) в 24 мл смеси ДМФА/EtOH/H₂O (1:1:1).

Реакционную смесь с погруженной в нее мембраной встряхивали с помощью шейкера (180 кач/мин) в течение 24 ч при комнатной температуре. Композитную мембрану с нанесенной путем кристаллизации на подложке металл-органической каркасной структурой MOF-199 сушили на воздухе при комнатной температуре, затем активировали в вакууме (10^{-3} Торр, 150°C , 10 ч). Привес составил ~ 100 мг.

2.3 Композиционные мембраны ZIF-8/МК, ZIF-8/ПАН, MOF-199/ПАН, MOF-199/МК

Сольвотермальный синтез ZIF-8 на МК

ZnCl_2 (1.078 г, 7.91 ммоль), HCOONa (0.54 г, 7.94 ммоль) и 2-метилимидазол (0.972 г, 11.84 ммоль) растворяли в 40 мл MeOH . В полученный раствор помещали неорганическую мембрану МК (0.653 г). Реакцию проводили в автоклаве с тефлоновым вкладышем в сушильном шкафу (100°C , 16 ч). Затем мембрану с нанесенной металл-органической каркасной структурой активировали путем вакуумирования (10^{-3} Торр, 150°C , 5 ч). На мембрану было нанесено 0.052 г ZIF-8. Анализ полученных кристаллов методом РФА и сопоставление полученного РФА спектра с рентгенограммой чистого ZIF-8 показали наличие в полученном образце структуры ZIF-8. Удельная поверхность кристаллов ZIF-8 из маточного раствора составила $1110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтез ZIF-8 на МК

Раствор $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.74 г, 7.91 ммоль), HCOONa (0.54 г, 7.94 ммоль) и 2-метилимидазола (0.972 г, 11.84 ммоль) в 25 мл MeOH вместе с неорганической подложкой МК (0.519 г) помещали в колбу и нагревали (4 ч, 60°C , аргон). Растворитель в ходе синтеза отгоняли с помощью насадки Дина-Старка.

После формирования слоя из металл-органической каркасной структуры на подложке полученную композиционную мембрану активировали путем вакуумирования (10^{-3} Торр, 60°C , 5 ч). Анализ кристаллов из раствора методом РФА показал образование в полученном образце структуры ZIF-8.

Сольвотермальный синтез ZIF-8 на ПАН

Раствор ZnCl_2 (1.078, 7.91 ммоль), HCOONa (0.54 г, 7.94 ммоль) и 2-метилимидазола (0.972 г, 11.84 ммоль) в 50 мл MeOH вместе с подложкой ПАН 0.756 г, 3 Ч 3 см помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем и нагревали в сушильном шкафу (80°C , 16 ч). После формирования металл-органической каркасной структуры на подложке композитную мембрану активировали путем вакуумирования (10^{-3} Торр, $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$, 8 ч). На подложку было нанесено 0.22 г ZIF-8. Анализ полученных кристаллов проводили методом РФА.

Синтез ZIF-8 на ПАН

Раствор ZnCl_2 (1.078 г, 7.91 ммоль), HCOONa (0.54 г, 7.94 ммоль) и 2-метилимидазола (0.972 г, 11.84 ммоль) в 25 мл MeOH вместе с подложкой из ПАН (0.078 г) помещали в колбу и нагревали (4 ч, 60°C , аргон). Растворитель в ходе синтеза отгоняли с помощью насадки Дина-Старка.

После формирования металл-органической каркасной структуры на подложке композитную мембрану активировали путем вакуумирования (10^{-3} Торр, 60°C , 5 ч). Анализ кристаллов из раствора методом РФА и сопоставление с теоретической рентгенограммой показали формирование ZIF-8.

Синтез MOF-199 на ПАН

Мембрану из ПАН погружали в приготовленный раствор 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (0.5 г, 2.38 ммоль) в 15 мл EtOH на 20 мин. Затем мембрану погружали в раствор соли $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.72 г, 8.62 ммоль)

в 15 мл H_2O и выдерживали в течение 30 мин, визуально наблюдая образование MOF-199. Мембрану сушили на воздухе, затем активировали путем вакуумирования (10^{-3} Торр, 60°C , 8 ч).

Синтез MOF-199 на ПАН

К раствору 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (0.5 г, 2.38 ммоль) в 20 мл EtOH, добавляли раствор соли $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.72 г, 8.62 ммоль) в 20 мл H_2O , приготовленный раствор нагревали до $40\text{-}50^\circ\text{C}$. Как только раствор начинал мутнеть, в него погружали мембрану из ПАН на 20 мин. Затем мембрану вынимали, сушили на воздухе и активировали путем вакуумирования (10^{-3} Торр, 60°C , 8 ч).

Синтез MOF-199 на МК

Подложку МК пропитывали приготовленным раствором 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (0.5 г, 2.38 ммоль) в 15 мл EtOH до тех пор, пока вся рабочая поверхность подложки не будет равномерно пропитана, и оставляли в растворе на 30 мин при комнатной температуре. Затем аккуратно прикапывали раствор соли $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.72 г, 8.62 ммоль) в 20 мл H_2O и оставляли мембрану в растворе еще на 1 час, после чего удаляли раствор.

2.4 Получение смешанных композитных мембран и мембранных материалов с ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA

Синтез ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %)

В колбе, снабженной магнитной мешалкой, растворяли 0.1 г PIM-1 в 35 мл ТГФ при $35\text{-}40^\circ\text{C}$. К полученному раствору добавляли 2-метилимидазол (0.48 г, 5.85 ммоль), через 10 мин добавляли HCOONa (0.27 г, 3.97 ммоль), а еще через 15 мин вливали раствор $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.87 г, 3.96 ммоль) в 5 мл MeOH приготовленный заранее (осушенный молекулярными ситами 4 Å).

Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов при 40°C раствор становился мутным и его оставляли стоять в течение 16-18 часов. После окончания реакции растворитель отгоняли с использованием насадки Дина-Старка. Затем целевой продукт промывали MeOH (3×10 мл) для удаления непрореагировавших исходных веществ. Далее продукт осаждали на центрифуге (4000 об/мин). Полученное кристаллическое вещество вакуумировали (8 ч, 10⁻² Торр). В итоге получали порошок ярко-желтого цвета.

Синтез ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %)

В колбе, снабженной магнитной мешалкой, растворяли 0.5 г PIM-1 в 35 мл ТГФ при 35-40°C. К полученному раствору добавляли 2-метилимидазол (0.48 г, 5.85 ммоль), через 15 мин добавляли HCOONa (0.27 г, 3.97 ммоль). Затем добавляли раствор Zn(AcO)₂·2H₂O (0.87 г, 3.96 ммоль) в 15 мл MeOH, приготовленный заранее (осушенный молекулярными ситами 4 Å). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов при 45°C. Раствор становился мутным. Растворитель отгоняли с использованием насадки Дина-Старка и его оставляли стоять в течение 16 часов. Затем целевой продукт промывали MeOH (3×10 мл) для удаления непрореагировавших исходных веществ. Далее продукт осаждали на центрифуге (4000 об/мин). Полученное кристаллическое вещество вакуумировали (8 ч, 10⁻² Торр). В итоге получали порошок ярко-желтого цвета.

Синтез ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %) в полиэтиленгликоле

В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали ПЭГ 5 мл и 2-метилимидазол (0.24 г, 3 ммоль). Затем добавляли раствор Zn(AcO)₂·2H₂O (0.44

г, 2 ммоль), HCOONa (0.135 г, 2 ммоль) в 3 мл MeOH . К полученному раствору добавляли PIM-1 0.25 г в 40 мл ТГФ при 40°C . Реакционную смесь при перемешивании кипятили в течение 4 часов. Раствор становился мутным. Растворитель отгоняли с использованием насадки Дина-Старка, следя за тем, чтобы не выпадал PIM-1. Раствор оставляли медленно остывать в течение 16-17 часов. Затем целевой продукт промывали MeOH (3×10 мл) для удаления непрореагировавших исходных веществ. Далее продукт осаждали на центрифуге (4000 об/мин). Полученное вещество сушили на форвакуумном насосе (8 ч, 10^{-2} Торр). В итоге получали порошок ярко-желтого цвета.

Синтез ZIF-8/PIM-1 (30/70 вес. %) в полиэтиленгликоле

В колбе, снабженной магнитной мешалкой, растворяли 0.25 г PIM-1 в 40 мл ТГФ при $35-40^\circ\text{C}$. К полученному раствору добавляли приготовленный раствор $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.35 г, 1.6 ммоль), HCOONa (0.11 г, 1.6 ммоль) в 3 мл MeOH . Брали минимальное количество растворителя MeOH , с тем, чтобы не высадить полимер. Смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке и постепенно вводили раствор 2-мелитимидазола (0.19 г, 2.3 ммоль) в 3 мл полиэтиленгликоля (ПЭГ). Реакционную смесь нагревали до 50°C в течение 8 часов, в ходе синтеза раствор мутнел. После окончания реакции растворитель отгоняли с использованием насадки Дина-Старка. Полученное вещество ярко-желтого цвета сушили на форвакуумном насосе (7 ч, 10^{-2} Торр). После вакуумной сушки получали вязкое вещество ярко-желтого цвета.

Растворяли 0.25 г полимера 6FDA-ODA в 10 мл ДМФА. К этому раствору добавляли 2-метилимидазол (0.25 г, 3 ммоль) в 5 мл ДМФА, а затем добавляли раствор $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.66 г, 3 ммоль) в 10 мл ДМФА, который заранее выдерживали над молекулярными ситами 4\AA . Затем прикапывали 1 мл Et_3N . Раствор грели в течение 1 часа при 45°C , затем повышали

температуру до 100°C. Полученный продукт отмывали MeOH (3×25) мл. Вакуумную сушку проводили сначала на водоструйном насосе в течение 5 часов, а затем на форвакуумном насосе при 90-100°C (8 ч, 10⁻² Торр).

Синтез ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %)

В колбе, снабженной магнитной мешалкой, растворяли 0.25 г полимера 6FDA-ODA в 10 мл ТГФ, к полученному раствору добавляли раствор Zn(AcO)₂·2H₂O (0.44 г, 1.98 ммоль), 2-метилимидазол (0.24 г, 3 ммоль), HCOONa (0.14 г, 1.98 ммоль) в 10 мл ДМФА.

Раствор перемешивали в течение 14 ч при 70°C, затем отгоняли растворитель с использованием насадки Дина-Старка. Далее продукт осаждали на центрифуге (4000 об/мин). Полученное вещество сушили на форвакуумном насосе (7 ч, 10⁻² Торр).

Синтез ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %)

Растворяли 0.1 г полимера 6FDA-ODA в 30 мл дихлорметана. К раствору полимера добавляли 2-метилимидазол (0.1 г, 1.22 ммоль) в 5 мл ДМФА. К полученному раствору прикапывали раствор Zn(OAc)₂·2H₂O (0.178 г, 0.81 ммоль), HCOONa (0.06 г, 0.81 ммоль) в 3 мл EtOH, и повышали температуру до 60-70°C. Через минуту смесь мутнела и наблюдалось образование осадка. Полученное вещество промывали смесью ДМФА/MeOH 1:10 мл. Целевой продукт сушили на водоструйном насосе 5 ч, а затем на форвакуумном насосе при 90-100°C (8 ч, 10⁻² Торр).

Синтез ZIF-8/6FDA-ODA (15/85 вес. %)

Растворяли 0.25 г полимера 6FDA-ODA в 20 мл ДМФА. К раствору полимера добавляли 2-метилимидазол (0.04 г, 0.48. ммоль) в 10 мл ДМФА. К полученному раствору прикапывали раствор $Zn(АсО)_2 \cdot 2H_2O$ (0.07 г, 0.33 ммоль), $HCOONa$ (0.03 г, 0.34 ммоль) в 5 мл EtOH, и повышали температуру до 80°C. Через минуту смесь мутнела и наблюдали образование осадка. Полученное вещество промывали смесью ДМФА/MeOH 1:10 мл. Целевой продукт сушили на водоструйном насосе 5 ч, а затем на форвакуумном насосе при 90-100°C (8 ч, 10^{-2} Торр).

Ультразвуковой синтез ZIF-8/6FDA-ODA (15/85 вес. %)

Исходные реагенты - 0.25 г полимера 6FDA-ODA и 2-метилимидазол (0.04 г, 0.48. ммоль) растворяли в 30 мл ДМФА в колбе, помещенной в ультразвуковую ванну. К полученному раствору прикапывали раствор $Zn(АсО)_2 \cdot 2H_2O$ (0.07 г, 0.33 ммоль) в 5 мл EtOH. Полученный раствор помещали в ультразвуковую ванну на 1 час, смесь постепенно мутнела, наблюдали формирование осадка. Из полученной реакционной смеси отливали мембрану.

2.5 Физико-химические методы

Дифракция рентгеновского излучения

Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр Дрон-3М. Регистрацию рентгенограмм проводили в области углов $2\theta = 5-35^\circ$ в нефильтрованном $CuK\alpha$ -излучении ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Скорость вращения

гонометра 2°/мин. Для идентификации линий использовали литературные данные [59].

Адсорбционные методы

Измерение удельной поверхности образцов проводили волюмометрическим методом, разработанным А.Л. Клячко-Гурвичем. Схема установки приведена в работе [114]. Для проведения измерений брали навески предварительно активированных образцов с массой 0,0010–0,060 г. Удельную поверхность рассчитывали по уравнению БЭТ [115].

Термогравиметрия

Образцы были исследованы совмещенным методом ТГ-ДТА на Дериватографе–С фирмы MOM (Венгрия). Съёмку дериватограммы проводили в режиме линейного нагрева до 500 °С со скоростью 5°С/мин в атмосфере воздуха, эталоном служил α -Al₂O₃, величина навески составляла 10-15 мг.

ИК-Фурье-спектроскопия диффузионного отражения

ИК-спектры всех изученных образцов регистрировали в режиме диффузного отражения порошков или пленок на спектрометре HYPERION-2000, IFS-66 v/s Bruker. ИК-спектры с Фурье-преобразованием

регистрировали при разрешении 2 см^{-1} в области волновых чисел от 600 до 4000 см^{-1} .

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Образцы анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения EVO фирмы Karl Zeiss с системой микроанализа INCA Energy+Oxford. Подготовленные образцы наклеивали на электропроводящий углеродный скотч. Регистрацию микрофотографий проводили при ускоряющем напряжении 25 кэВ.

2.6 Измерение газоразделительных свойств мембран

Хроматографический метод

Полимерную пленку герметично закрепляли в диффузионной ячейке. Мембрана разделяла объем ячейки на две полости: резервуар и приемник. Перед началом эксперимента через резервуар и приемник ячейки пропускали газ-носитель He , поступающий из блока подготовки газов (БПГ).

В определенный момент времени в резервуар подавали исследуемый газ и после достижения стационарного состояния проницаемости состав газовой смеси (газ-носитель+пенетрант), выходящей из приемника, анализировали хроматографически. Результирующий сигнал поступал на блок аналого-цифрового преобразователя АЦП «Экохром» в виде хроматографического пика для последующей компьютерной обработки.

Программа «Экохром», предназначенная для накопления и обработки экспериментальных данных, обеспечивала обработку хроматограмм с получением составов газовых смесей до и после мембраны, необходимых для

расчета коэффициентов проницаемости газов $(P_i)(P_i)$. Все эксперименты по

проницаемости проводили при комнатной температуре (18-23 °C).

Коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси P_i

определяли после достижения стационарного состояния проницаемости из данных газохроматографического анализа по формуле:

$$P = \frac{c \cdot \vartheta \cdot h}{A \cdot \Delta p} P = \frac{c \cdot \vartheta \cdot h}{A \cdot \Delta p}$$

(2.1)

где c - концентрация пенетранта на выходе из приемника ячейки; h -

толщина мембраны, см; ϑ - объемная скорость газовой смеси на выходе из

приемника ячейки, см³/с; A - рабочая площадь мембраны, см²; Δp -

перепад парциального давления исследуемого газа по обе стороны мембраны, см.рт.ст.

Селективность газоразделения рассчитывали по формуле

$$\alpha = P_a/P_b \alpha = P_a/P_b$$

(2.2)

где P_a/P_a и P_b/P_b - коэффициенты проницаемости, найденные по

уравнению (2.1)

Барометрический метод

Значения коэффициентов проницаемости, полученные барометрическим способом, были выполнены на установке «Баратрон» для исследования газопроницаемости мембран, разработанной в ИНХС РАН для измерения параметров трансмембранного газопереноса. Установка оснащена двумя датчиками давления (ДД) для отдельной регистрации изменения концентрации стационарных потоков чистых газов в над- и подмембранном пространстве с последующей компьютерной обработкой.

Установка обладала высокой чувствительностью к температурным колебаниям. Поэтому, в виду отсутствия термостатируемой оболочки, эксперименты можно было проводить только в узком интервале температур (15-30°C).

Эксперименты проводили под вакуумом с использованием мембранного насоса, который позволял проводить эксперименты при низком давлении под мембраной (до 0.016 Торр).

Определение коэффициентов диффузии и проницаемости проводили по методу Дейнеса-Баррера [93] по времени запаздывания θ :

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \theta = \frac{l^2}{6D} \quad (2.3)$$

где θ - время запаздывания, с; l - толщина пленки, см; D -

коэффициент диффузии, см²/с.

В ходе обработки результатов время запаздывания определяли экстраполяцией экспериментальных данных из кривой натекания, типичный вид которой представлен на рис.1.11, а из формулы (2.3) вычисляли значение коэффициента диффузии.

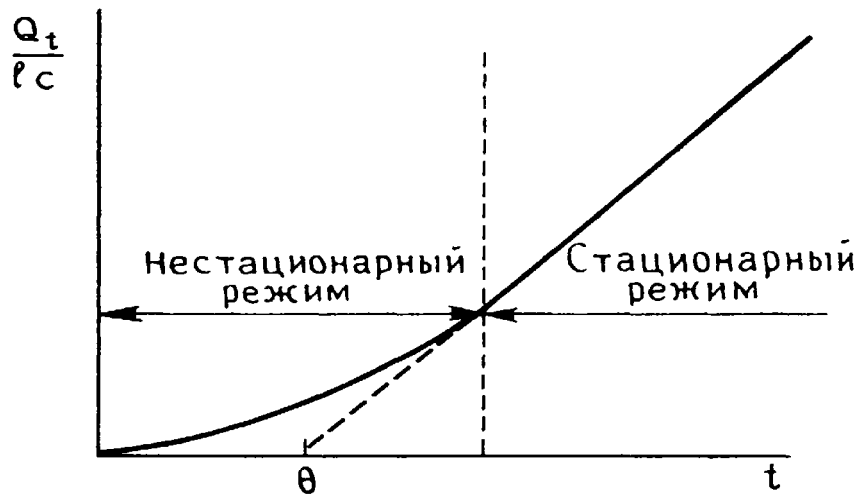


Рис. 2.1. Определение коэффициентов диффузии и проницаемости методом времени запаздывания (метод Дэйнеса-Баррера) [1].

Коэффициенты проницаемости пенетрантов через полимер находили по уравнению:

$$P = \frac{V_k \cdot p \cdot c}{p_{atm} \cdot t \cdot A p_{cm}} P = \frac{V_k \cdot p \cdot c}{p_{atm} \cdot t \cdot A p_{cm}}$$

(2.4)

где V_k – контрольный объем натекания, см³; $\frac{p}{t}$ – тангенс угла

наклона кривой натекания, Торр/с; AA – площадь пленки, через которую

диффундирует газ, см²; p_{cm} – движущая сила переноса, перепад

давлений через мембрану, Торр.

Глава 3 Результаты и обсуждение

В настоящей работе основным направлением исследований являлась разработка новых методов получения мембран и мембранных материалов различной текстуры и строения. При этом использовались металл-органические каркасные структуры MOF-199 и ZIF-8 в виде тонких селективных пленок, а также ZIF-8 как нано-добавка непосредственно в полимерных матрицах. Нами были разработаны методы синтеза для равномерного нанесения слоя металл-органических каркасных структур на различные подложки. Для решения поставленных задач были выбраны MOF, которые характеризуются высокой гидро- и термостабильностью. В качестве носителей были использованы различные материалы, как органической так и неорганической природы, в частности, трубчатые мембраны из Al_2O_3 , плоские мембраны из ПАН, а также на основе неорганических материалов - МК. Вместе с тем, были разработаны и опробованы методы синтеза ZIF-8 *in situ* в полимерных матрицах PIM-1 и 6FDA-ODA.

Для приготовления композиционных материалов и мембран была выбрана трехмерная металл-органическая каркасная структура MOF-199 [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$], где BTC = бензол-1,3,5-трикарбоксилат), которая характеризуется хорошей молекулярно-ситовой селективностью при разделении газовых смесей и углеводородов [117, 118], а также высокой термостабильностью в гидротермальных условиях.

3.1 Получение селективных слоев MOF-199 на трубчатой мембране из Al_2O_3

Для получения металл-органической каркасной структуры на подложках из оксида алюминия необходимо было решить, в первую очередь, проблему формирования бездефектного слоя MOF-199 и закрепления этого слоя на поверхности носителя. Для этого были использованы различные методы:

1) – метод предварительной обработки растворами исходных реагентов поверхности подложек, 2) – метод механического нанесения MOF-199 и 3) – метод предварительного синтеза металл-органической каркасной структуры на поверхности пористого носителя.

Синтез MOF-199 методом обработки подложек растворами исходных реагентов

Для получения равномерного слоя MOF-199 на поверхности пористой подложки из Al_2O_3 использовали метод предварительной обработки поверхности носителя растворами исходных реагентов [75]. На один образец подложки наносили 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту, а на другой – ацетат меди методом погружения в растворы. Предполагалось, что предварительная обработка поверхности носителя указанной кислотой или раствором соли должна привести к лучшему взаимодействию образующегося в ходе реакции MOF-199 с поверхностью носителя. Образование слоя MOF-199 происходило при дальнейшем его синтезе в присутствии обработанных подложек. Следует отметить, что полученные таким способом покрытия из MOF-199 не были равномерными. В то же время РФА показал получение чистого MOF-199.

Метод предварительного нанесения центров кристаллизации MOF-199

Получение мембраны А

Для создания центров кристаллизации на поверхности керамической мембраны (в дальнейшем будем называть ее мембранной А) наносили суспензию, содержащую 1 г/л предварительно синтезированного MOF-199 в количестве ~ 10 мг. Затем мембрану помещали в реакционную смесь, состоящую из 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (1:1.8). Для дальнейшего синтеза MOF-199 на обработанной подложке,

осуществляемого при комнатной температуре и атмосферном давлении, проводили непрерывное встряхивание раствора с образцом на шейкере с частотой 180 кач/мин в течение 24 часа.

С помощью данной методики удалось добиться равномерного нанесения на керамическую подложку MOF-199. При последующей активации мембраны в вакууме она меняла цвет от светло-голубого до темно-фиолетового, что могло свидетельствовать об образовании на поверхности подложки слоя MOF-199. Действительно, рентгенофазовый анализ кристаллов показал наличие на подложке чистой фазы MOF-199.

Получение мембраны В

Предварительное создание центров кристаллизации на мембране **В** осуществляли путем контакта поверхности подложки Al_2O_3 с раствором реагентов - 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$. При этом наблюдалось формирование тонкого слоя (по данным СЭМ ~ 10 мкм) металл-органической каркасной структуры, которую можно рассматривать как первую стадию темплатного синтеза. Вторая стадия формирования металл-органической структуры включала ковалентную пришивку органического линкера - 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты - к свободным гидроксильным группам оксида алюминия, незадействованным на первой стадии темплатного синтеза. Эта стадия является, по сути, стадией вторичного роста. Имобилизованная таким образом на поверхности подложки из Al_2O_3 органическая кислота взаимодействует с ионами меди (II) с образованием на поверхности мембраны MOF-199.

В случае применения двухстадийного темплатного синтеза на керамическую подложку из оксида алюминия наносится почти в два раза больше металл-органической каркасной структуры MOF-199 (по данным СЭМ ~ 40 мкм), чем при приготовлении композитной мембраны при

одностадийном синтезе с предварительным нанесением сформированного MOF-199. При этом наблюдается равномерное покрытие поверхности композитной мембраны.

Таблица 3.1. Сравнительные характеристики полученных образцов MOF-199/Al₂O₃ с исходной подложкой из Al₂O₃.

Образец	Размер пор, мкм	MOF-199, вес. %	Толщина слоя, нм
Al ₂ O ₃	4ч6	--	--
MOF-199/Al ₂ O ₃ , мембрана А	3ч4	1	~ 15
MOF-199/Al ₂ O ₃ , мембрана В	2ч3	1.9	~ 30

Однако стоит отметить, что при дальнейшем нанесении слоев из металл-органической каркасной структуры MOF-199 послойным методом синтеза поверхность наносимого слоя становится рыхлой, а сам слой осыпается с исходной подложки. Оптимальным является нанесение двух-трех слоев MOF-199 на Al₂O₃.

Влияние условий синтеза на формирование металл-органической каркасной структуры на поверхности подложки

Известно, что такие параметры синтеза, как температура, источник ионов металла, количество растворителей влияют на формирование металл-органического координационного полимера заданной структуры. С целью оптимизации условий получения тонких бездефектных пленок было изучено влияние условий синтеза на качество получаемых пленок MOF-199.

В ходе исследования были определены оптимальные условия синтеза трехмерного MOF-199 с 1,3,5-трикарбоксилатным лигандом. К числу таких параметров относятся: источник ионов металла, количество растворителей,

непрерывное встряхивание/перемешивание (табл. 3.2). Для получения продукта MOF-199, который представлял бы собой трехмерную каркасную структуру, полное депротонирование 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты имеет важное значение для того, чтобы связывать ионы металла в полидентантные единицы и образовывать при этом трехмерную структуру. Как описано в работе [73], размерность MOF в основном зависит от растворителя, используемого в синтезе. Мы изменили количество используемых растворителей, увеличив их объем. Интересно, что при этом резко уменьшилось количество образующегося целевого продукта MOF-199. Можно предположить, что это произошло из-за низких концентраций исходных реагентов в реакционной смеси, что, по-видимому, затрудняет образование трехмерной каркасной структуры. Уменьшение же количества растворителей приводит к образованию MOF-199 в растворе, а не на подложке, при этом происходит и укрупнение кристаллов MOF-199. В итоге равномерного покрытия подложки не получается.

Таблица 3.2. Условия синтеза MOF-199 на поверхности Al_2O_3 с 1,3,5-трикарбоксилатным лигандом (в нормальных условиях).

Источник ионов Cu^{2+}	Растворитель, ДМФА/ЕтОН/ H_2O (1:1:1), мл	Выход, %
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24	40
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	48	40
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	105	10-20
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24	40-50
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	48	97-98
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	105	20-30

Условия активации мембран

При получении мембран с селективным слоем из MOF-199 очень важным является активация полученных образцов путем вакуумной сушки для удаления молекул растворителя из пор образца. При активации образцов с

несколькими слоями MOF-199 наблюдалось частичное отслаивание нанесенного слоя. Мы предполагаем, что это связано с тем, что образующийся MOF-199 состоит из мелкодисперсных частиц и его дегидратация в процессе активации сопровождается значительной усадкой и образованием дефектов и трещин между подложкой и селективным слоем. Для предотвращения растрескивания нанесенного слоя MOF-199 сушку образцов на начальном этапе осуществляли при комнатной температуре, а при последующей активации нагрев проводили постепенно.

3.1.1 Исследование мембран MOF-199/Al₂O₃ физико-химическими методами

Для подтверждения структуры MOF-199 исследовали кристаллы, образованные при формировании MOF на поверхности подложек. Данные рентгенофазового анализа кристаллов достаточно однозначно указывают на формирование кристаллической фазы металл-органической каркасной структуры MOF-199 (Рис. 3.1). Величина удельной поверхности полученных образцов, измеренная по адсорбции азота (БЭТ), составляет 860 м²/г.

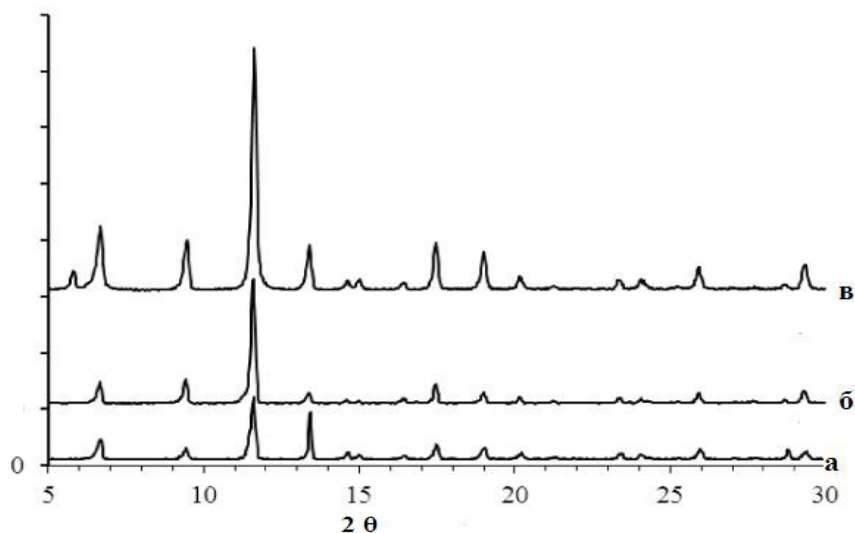
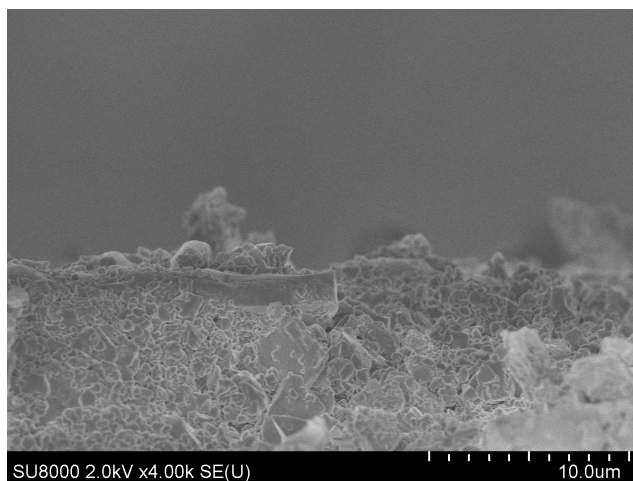
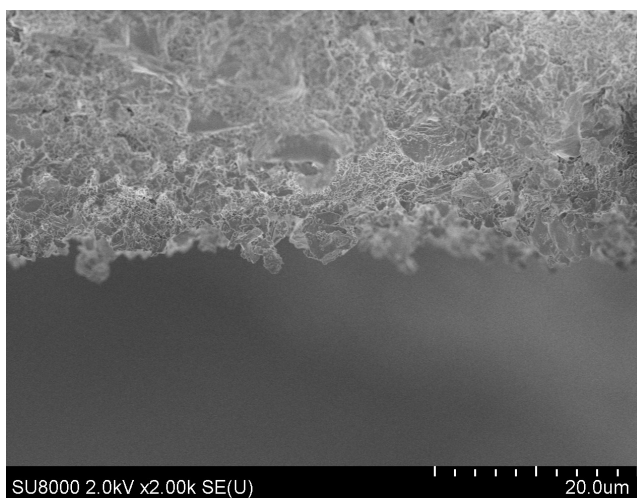


Рис. 3.1 Рентгенограммы кристаллов MOF-199: а) - расчетная, б) – кристаллов, синтезированных при получении мембраны **A**, в) – кристаллов, синтезированных при получении мембраны **B**.

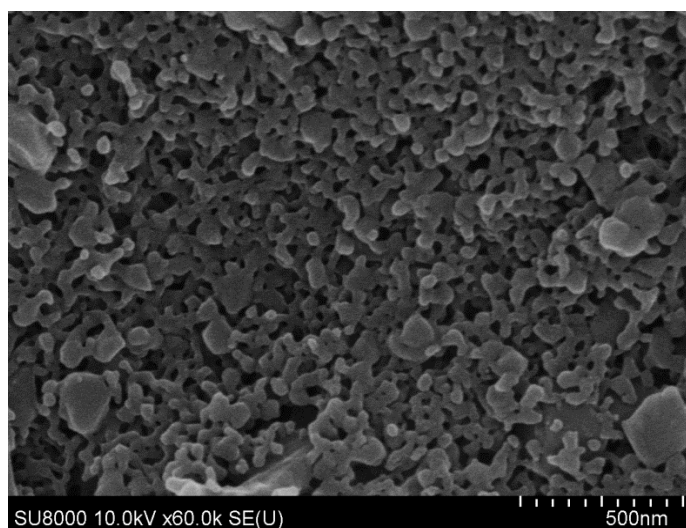
Микрофотографии СЭМ, приведенные на рис. 3.2, показывают микроструктуру мембраны **B**, приготовленной путем формирования на поверхности керамической подложки центров кристаллизации металл-органической каркасной структуры с последующей ковалентной прививкой органического линкера (1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты) металл-органической каркасной структуры MOF-199. На микрофотографии показан образец до проведения измерений газопроницаемости.



(а)



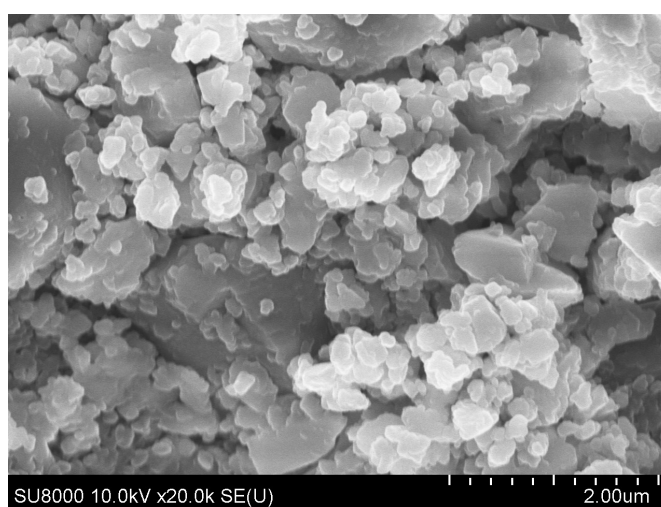
(б)



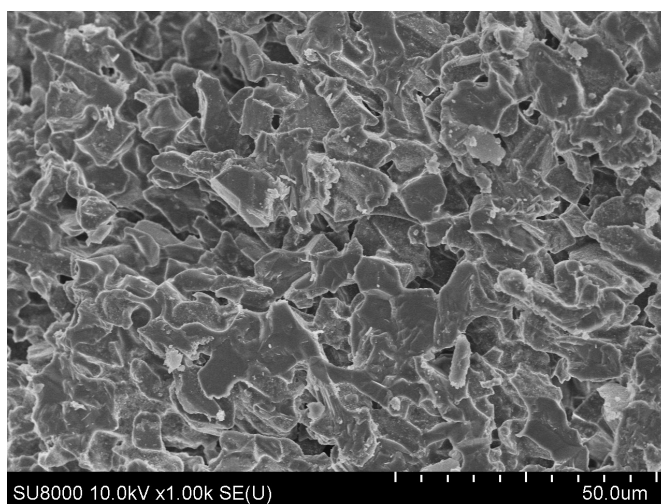
(b)

Рис. 3.2. Микрофотографии СЭМ среза (а), (б) и поверхности (в) образца композиционной мембраны **В** с селективным слоем MOF-199 до измерения газопроницаемости.

Как видно из микрофотографий, наружная и внутренняя поверхности этой композитной мембраны характеризуются сплошным заполнением кристаллитами металл-органической каркасной структуры.



(a)



(б)

Рис. 3.3. Микрофотографии СЭМ поверхности (а) и среза (б) образца композитной мембраны с селективным слоем MOF-199 после измерения газопроницаемости.

3.1.2 Газопроницаемость композиционных мембран MOF-199/Al₂O₃

Производительность исходной мембраны – носителя была определена по диффузии гелия и аргона при комнатной температуре и при варьировании перепада давления по мембране. Производительность исходной мембраны по гелию составила 2100 моль/м²час при перепаде давления 0.03 атм, а по аргону – 890 моль/м²час. Фактор разделения этой пары газов составил 2.4 при факторе разделения, соответствующем режиму Кнудсена – 3.2. После нанесения MOF-199 на поверхность и в поры керамического пористого носителя из Al₂O₃ по первому способу (мембрана А) производительность мембраны по гелию и аргону при комнатной температуре снижается почти на порядок (Однако при этом фактор разделения пары аргон-гелий даже понижается. Как для исходной керамической мембраны, так и для мембраны А, зависимость потоков индивидуальных газов от их молекулярной массы нелинейна, т.е. транспортные свойства этих мембран не соответствуют закону Кнудсена

Таблица 3.3. Газопроницаемости и селективности мембран MOF-199/Al₂O₃ для H₂, He, Ar.

Селективность по Кнудсену				H ₂ /He	He/Ar	H ₂ /Ar
				1.4	3.2	4.5
Газопроницаемость, моль/м ² ч атм 10 ⁻⁴				Селективность		
	H ₂	He	Ar	H ₂ /He	He/Ar	H ₂ /Ar
Подложка Al ₂ O ₃	2100	1600	890	1.3	1.8	2.4
Мембрана A	280	180	110	1.5	1.6	2.6
Мембрана B	15	9	5	1.7	1.8	3

Как видно из табл. 3.3, с увеличением селективного слоя MOF-199 (мембрана **B** > мембрана **A**) наблюдается снижение газопроницаемости и увеличение селективности.

3.2. Получение мембран MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК

Для приготовления композиционных мембран на плоских подложках из пористых материалов в качестве носителей использовали следующие материалы: на основе полиакрилонитрила (ПАН) (GKSS, Германия) и неорганический носитель МК.

Для микро- и ультрафильтрации широко применяются полимерные мембраны, в частности, на основе ПАН, обладающего высокой стабильностью к действию нефтепродуктов, повышенной задерживающей способностью по отношению к белковым соединениям и устойчивостью к коллоидным соединениям железа [47]. ПАН также является коммерчески

доступным материалом, что дало нам возможность отработать большую часть разработанных нами методик.

Влияние условий синтеза на формирование металл-органической каркасной структуры MOF-199 на поверхности подложек ПАН и МК.

При подборе условий синтеза было замечено, что стабильность подложки из ПАН резко снижается при повышении температуры и длительном контакте (более 24 часов) с такими растворителями, как ДМФА и спирт. Поэтому появилась необходимость в отработке методов синтеза, не требующих повышенных температур и давлений.

Таблица 3.4. Условия синтеза MOF-199 на поверхности ПАН и МК с 1,3,5-трикарбоксилатным лигандом (в нормальных условиях).

Источник ионов Cu²⁺	Растворители EtOH/H₂O (1:1), мл	Выход, %
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	24	40
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	100	10-20
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	60	50
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	40	98

Подложки из ПАН предварительно обрабатывали в растворах исходных реагентов. Для этого использовали раствор Cu(OAc)₂·H₂O в деионизированной воде, в который погружали исходную подложку, и раствор 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в этаноле/метаноле, в который погружали другую подложку. Затем подложки доставали и сушили на воздухе, визуально наблюдая образование на поверхности тонкого слоя исходных реагентов. При этом предполагалось, что при синтезе металл-органической каркасной структуры будет лучше адгезия и закрепление с поверхностью носителя. Образование слоя MOF-199 на поверхности

носителя происходило в результате последующего RT-синтеза в присутствии обработанной подложки. Следует отметить, что данным методом не удалось равномерно нанести MOF-199 на поверхности подложек, предварительно обработанные как ацетатом меди, так и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой. Визуально наблюдалось неравномерное нанесение MOF-199 на поверхности носителя. В то же время РФА полученных кристаллов указывает на получение чистой фазы MOF-199 (рис. 3.1).

Таким способом можно сформировать слой MOF-199 на поверхности подложек из ПАН и МК, но воспроизводимость этого метода не является 100%-ой. При нанесении второго слоя MOF-199 происходит неконтролируемый рост кристаллов (рис. 3.10), что приводит к их укрупнению и, как следствие, к плохому закреплению на поверхности, что, в свою очередь, приводит к отслаиванию нанесенного слоя.



Рис. 3.10. Фотография крупных кристаллов на поверхности МК при вторичном формировании слоя MOF-199.

Нанесение MOF-199 путем поэтапной пропитки

Для нанесения тонкого селективного слоя MOF-199 рабочую поверхность подложек из ПАН и МК обрабатывали раствором $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в деионизированной воде. Затем образцы сушили на воздухе при комнатной

температуре. После этого подложку ставили в стакан, на дне которого находился раствор кислоты в метаноле. За счет капиллярного эффекта раствор кислоты равномерно поднимался по поверхности подложки, что внешне напоминало тонкослойную хроматографию. Таким образом, имело место равномерное образование металл-органической каркасной структуры MOF-199 на рабочей поверхности подложки из ПАН или МК. Затем подложку доставали и сушили на воздухе от остатков растворителя. Полученную мембрану промывали в водно-спиртовом растворе для удаления исходных реагентов. Условия данного синтеза позволяют избежать длительного контакта подложки из ПАН со спиртом, что уменьшает возможность ее деформации. Этот метод помогает избежать неконтролируемого роста кристаллов и дает возможность нанести несколько слоев металл-органической каркасной структуры MOF-199.

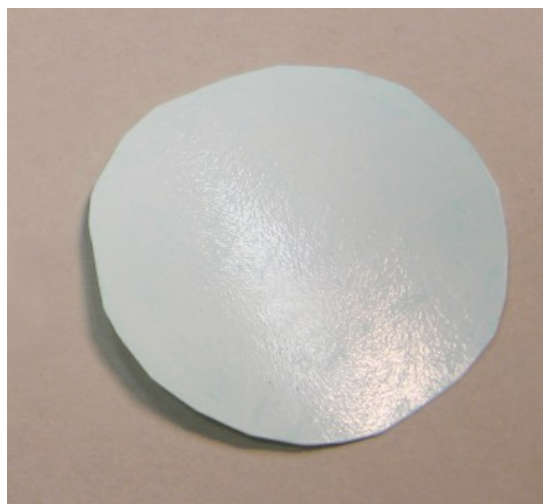
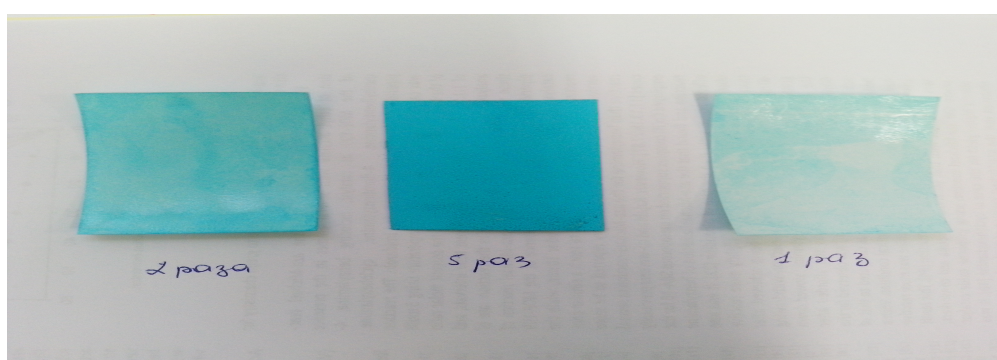
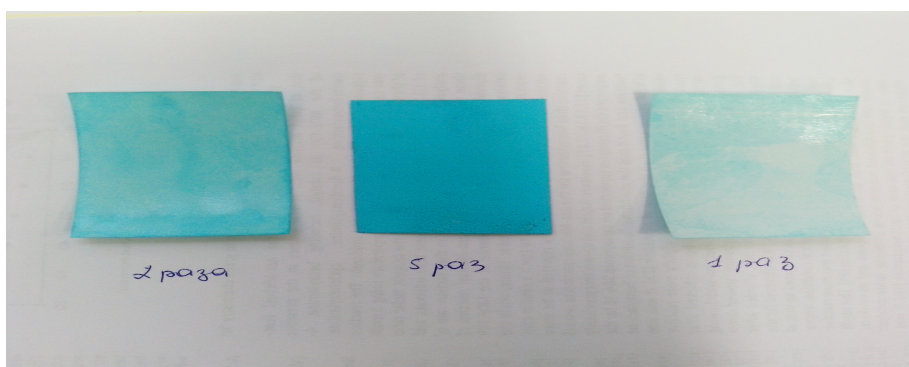


Рис. 3.11. Фотография мембраны с одним слоем MOF-199 на ПАН.

Этим способом мы наносили от 1 до 5 слоев MOF-199, рис. 3.12. При нанесении более пяти слоев MOF-199 поверхность образца становится рыхлой, MOF-199 начинается отслаиваться от поверхности подложки и осыпается.



а)

б)

в)

Рис. 3.12. Фотографии мембран с одним (а), тремя (б) и пятью (в) слоями MOF-199 на подложке из ПАН.

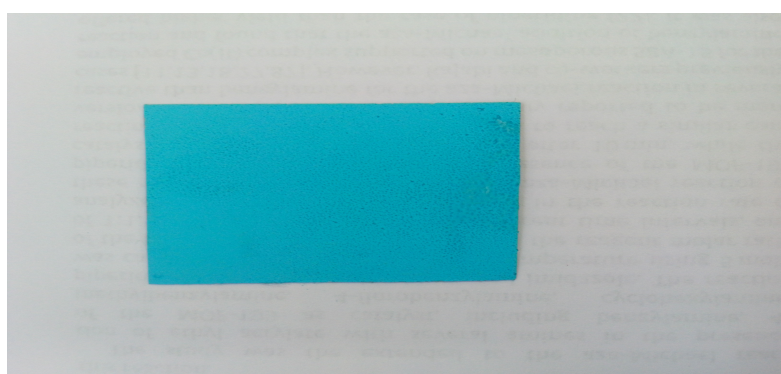


Рис. 3.13. Фотография мембраны с пятью слоями MOF-199 на подложке из МК.

3.2.1 Условия синтеза металл-органической каркасного соединения ZIF-8 на поверхности подложек ПАН и МК

Согласно известным методикам, синтез ZIF-8 осуществляется в сольвотермальных условиях при температурах выше 100°C [72]. В виду низкой термостабильности полимерной подложки из ПАН, для получения селективного слоя ZIF-8 была разработана новая методика, осуществляемая в более мягких условиях. Следует отметить, что этот способ не требует и автогенного давления, поскольку в его основе лежит постепенное удаление растворителя в ходе синтеза, в результате чего обеспечивается сплошное покрытие поверхности подложки слоем ZIF-8.

Как известно, металл-органическое каркасное соединение ZIF-8 образуется только при нагревании реакционной смеси. Поэтому формирование слоя ZIF-8 на подложках из ПАН и МК проводили при температуре 60-65°C.

Следует отметить, что при использовании в качестве источника ионов цинка $ZnCl_2$, как указано в методике О. Яги [23], нам не всегда удавалось получить ZIF-8 с хорошим выходом. Однако, заменив $ZnCl_2$ на $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$, нам удалось избежать данной проблемы. Также важным моментом является количество растворителя, используемого в синтезе. Так при объеме реакционной смеси 100-150 мл формирование ZIF-8 происходит в растворе, а не на поверхности подложки, и выход продукта значительно снижается - до 20-35%. Это можно объяснить низкой концентрацией исходных реагентов в реакционной смеси, что затрудняет образование металл-органической каркасной структуры ZIF-8.

Таблица 3.5. Условия синтеза ZIF-8.

Источник ионов Zn^{2+}	Растворитель MeOH, мл	Температура, °C	Выход, %
$ZnCl_2$	20	60	35-40
$Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$	50	60	40
$Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$	100	60	10-20
$Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$	48	80	98

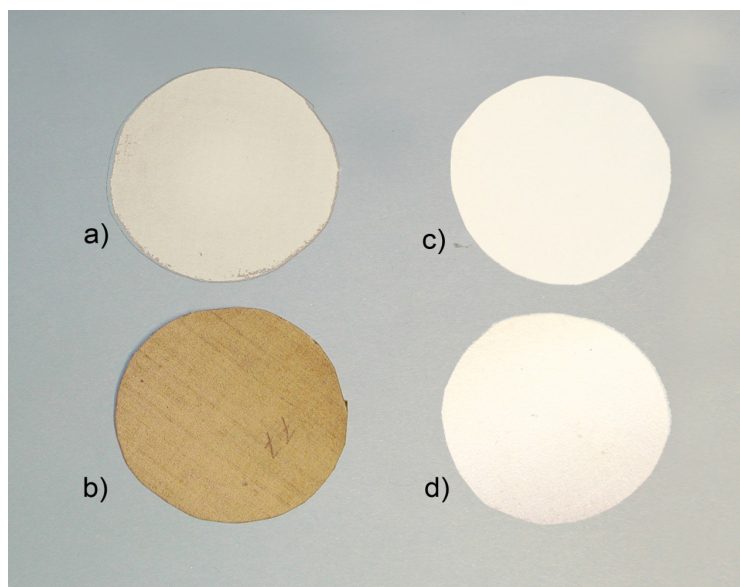


Рис.3.14. Фотографии композиционных мембран с селективным слоем ZIF-8 со стороны селективного слоя и подложки: а, б - неорганическая подложка; с, d – подложка из ПАН.

Условия активации мембран

Как уже отмечалось выше, условия проведения активации являются важными для получения мембран с селективным слоем. При активации мембран MOF-199/ПАН и ZIF-8/ПАН важной стадией является активация полученных образцов путем вакуумной сушки, обеспечивающей удаление молекул растворителя из пор образца. Так, при активации образцов из ПАН при температуре выше 60°C , наблюдалось растрескивание подложки и увеличивалась их хрупкость. Можно предположить, что это связано с тем, что сама подложка из ПАН разрушается при высокой температуре. Для предотвращения разрушения образцов из ПАН сушку их на начальном этапе осуществляли при комнатной температуре, а затем проводили постепенное нагревание до 50°C .

Для образцов ZIF-8/МК активацию проводили сначала при комнатной температуре, а затем температуру повышали до 150°C , при этом температура не влияла на состояние подложки.

3.2.2 Исследование мембран MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК физико-химическими методами

Рентгенофазовый анализ полученных образцов позволил установить фазовую чистоту образовавшихся на подложке металл-органических каркасных соединений (рис. 3.15).

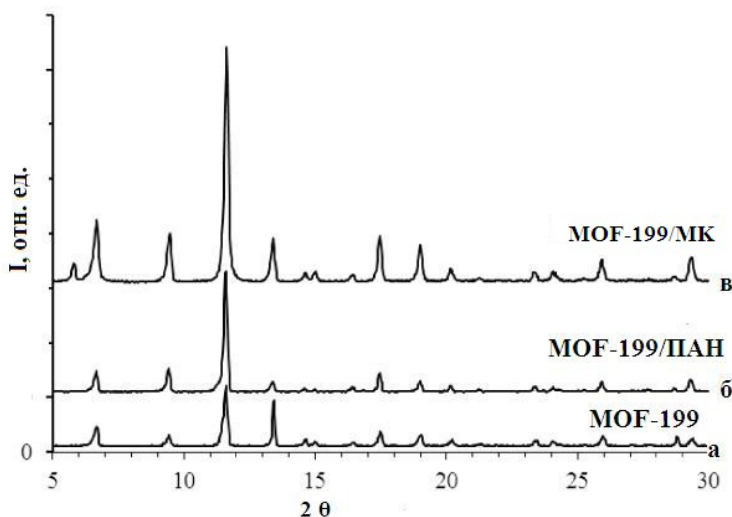


Рис. 3.15. Рентгенограмма кристаллов MOF-199: а) - расчетная рентгенограмма, б) - полученного образца MOF-199/ПАН, в) - полученного образца MOF-199/МК.

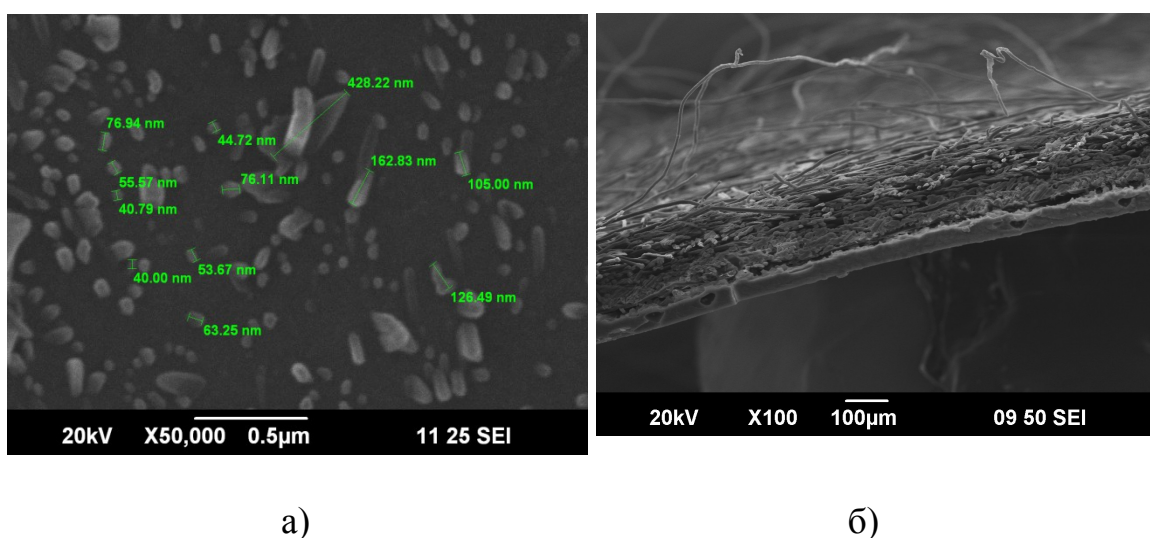


Рис. 3.16. Микрофотографии СЭМ поверхности (а) и среза (б) образца мембраны из ПАН с нанесенным слоем MOF-199.

На рис. 3.17 приведена типичная дифрактограмма полученных нами образцов ZIF-8. Положение сигналов в наиболее характеристичной области углов находится в хорошем соответствии с расчетными значениями положений фазовых реплик. Нужно отметить, что первый пик на дифрактограмме находится при $2\theta = 6,5^\circ$.

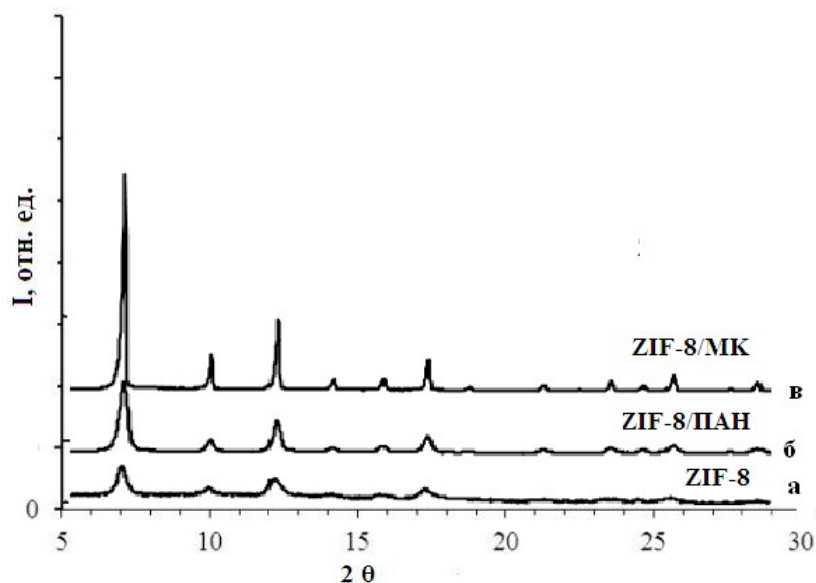
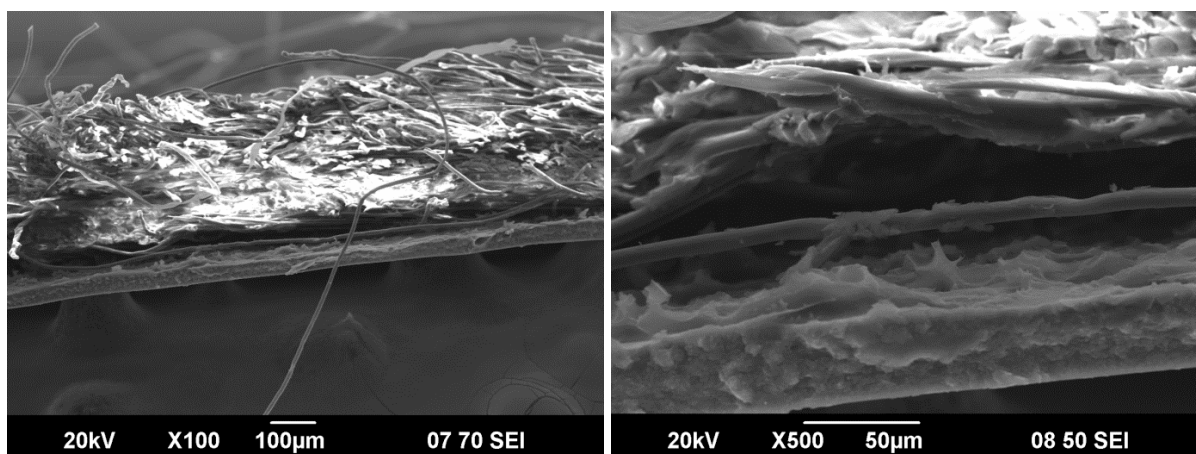


Рис. 3.17. Рентгенограмма кристаллов: а) ZIF-8, б) ZIF-8/ПАН; в) ZIF-8/MK.

Образование высокопористой структуры также подтверждают данные адсорбционных измерений. Так, удельная поверхность, измеренная для образца ZIF-8, составила $1100 \text{ м}^2/\text{г}$.

На рис. 3.19 представлены микрофотографии СЭМ образцов, полученных синтезом ZIF-8 на подложках различной природы.



а)

б)

Рис 3.19. Микрофотографии СЭМ срезов (а) и (б) образца мембраны из ПАН с нанесенным слоем ZIF-8.

Интересно отметить, что при нанесении одного слоя MOF-199 наблюдается образование слоя примерно одинаковой толщины: около 30 нм на поверхности подложки из ПАН, и около 40 нм на поверхности подложки из МК (см. рис. 3.19). Данный факт указывает на то, что на подложки из ПАН и МК (при условии равной площади мембраны) можно нанести только определенное количество металл-органической каркасной структуры. Подобная тенденция прослеживается для синтеза ZIF-8 и MOF-199 на поверхности подложек.

Следует отметить, что, используя предлагаемые методики синтезов, на поверхности подложек можно осуществлять многократное формирование слоев металл-органической каркасных соединений ZIF-8 и MOF-199 (слой за слоем), тем самым увеличивая селективность нанесенных композитных мембран. Но, как показывает практика, больше трех слоев на подложки из ПАН и МК наносить нецелесообразно, поскольку происходит закупоривание пор и резкое снижение потоков газа через мембраны.

3.2.3 Газопроницаемость композиционных мембран MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК ³.

³Автор выражает благодарность к.х.н. Д.А. Сырцовой, к.х.н. Н.А. Белову, к.х.н. Л.Э. Стараниковой (ИНХС РАН им. Топчиева А.В.) за получение данных по газопроницаемости.

Газопроницаемость композиционных мембран с селективным нанопористым слоем на основе ZIF-8 и MOF-199 (табл. 3.6) измеряли двумя методами, в зависимости от уровня потока газа через мембрану. Для мембран с потоком He через мембрану выше 10^{-4} см³/см²/сек/см рт.ст. использовали волюмометрический метод. Измерения проводили при комнатной температуре (22-23 °С). В случае пониженных газовых потоков через мембрану поток прошедшего газа-пенетранта определяли дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием.

Таблица 3.6. Газопроницаемость и селективность мембраны с ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК, MOF-199/ПАН, MOF-199/МК.

Селективность по Кнудсену					He/N ₂	He/CO ₂	CH ₄ /N ₂	N ₂ /CO ₂
					2.6	3.3	1.2	1.3
ZIF-8/ПАН								
Количество слоев	Газопроницаемость, л/м ² ч атм 10 ⁻⁴				Селективность			
	He	N ₂	CH ₄	CO ₂	He/N ₂	He/CO ₂	CH ₄ /N ₂	N ₂ /CO ₂
1	88	41	69	21	2.1	4.2	1.7	2.0
2	0.5	0.7	0.6	0.3	1.4	2.2	1.5	1.6
ZIF-8/МК								
1	79	43	69	45	1.6	1.8	1.4	1.2
2	52	24	38	14	2.1	3.6	1.6	1.7
MOF-199/МК								
1	11	57	60	50	1.9	2.1	1.7	1.1
3	84	30	41	22	2.7	3.7	1.4	1.3
MOF-199/ПАН								
1	0.8	0.3	0.33	0.2	2.8	5.0	1.1	1.8
3	32	18	24	2.8	1.8	11.1	1.3	6.4
5	59	30	41	13	2.0	4.5	1.4	2.4

Как видно из данных по газопроницаемости, наилучшие результаты показали мембраны MOF-199/ПАН, на которые нанесено пять слоев MOF-199. Оптимальным же количеством слоев MOF-199 на подложке из МК является три слоя.

Важно отметить, что при нанесении на подложки из ПАН и МК более двух слоев металл-органической структуры ZIF-8 происходит резкое уменьшение проницаемости мембран. Можно предположить, что это происходит, главным образом, из-за закупорки пор.

3.3 Получение композитных мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA

В качестве полимерных матриц нами были выбраны два аморфных полимера: 1) - высокопроницаемый и относительно низкоселективный материал PIM-1;

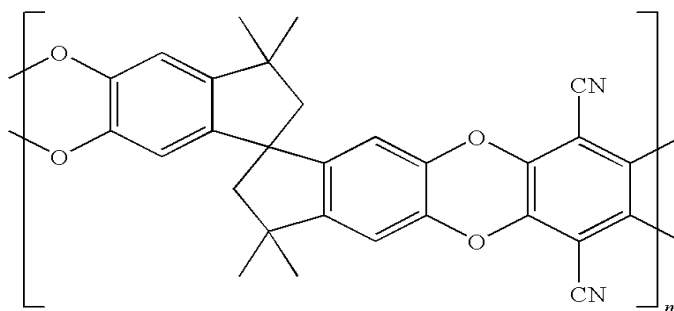


Рис 3.20 Структура полимера PIM-1.

2) - низкопроницаемый и высокоселективный полиимид 6FDA-ODA

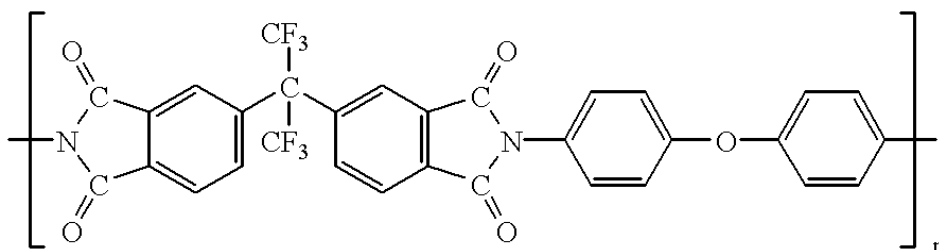


Рис. 3.21. Структура полимера 6FDA-ODA.

Оба полимера обладают хорошими пленкообразующими свойствами и высокой термостабильностью (табл. 3.7). Эти свойства полимеров обеспечивают возможность проведения эффективной активации MOF, т. е.

удаления из пор наполнителя молекул растворителя, захваченных при синтезе.

Таблица 3.7. Характеристики использованных полимеров.

Полимер	T _с , °C	T _{разл} , °C	P(O ₂), Баррер	(O ₂ /N ₂)	Лит.
PIM-1	-	350	580	3.2	[117]
6FDA-ODA	310	500	3.9	5.3	[118]

Главной целью этих исследований была разработка методик синтеза металл-органических каркасных структур непосредственно в растворе полимеров, причем таким образом, чтобы образующийся в ходе синтеза мелкодисперсный ZIF-8 равномерно распределялся по всему объему раствора. Исходя из литературных данных, есть все основания предполагать, что аналогов проведения подобного синтеза ZIF-8 не существует и данное исследование проведено впервые.

Влияние растворителей на получение смешанных полимерных мембран

В ходе исследований была проведена серия опытов, связанных с подбором условий проведения синтеза, которые включали в себя: подбор

растворителей, их соотношение, температурный режим и количество исходных реагентов.

Существенной проблемой было подобрать растворитель для синтеза ZIF-8 непосредственно в растворе полимера, так как обычно синтез ZIF-8 проводят в метаноле. На первоначальном этапе растворитель должен был растворять исходные полимеры PIM-1 и 6FDA-ODA. Диметилсульфоксид, дихлорэтан, дихлорметан, ацетонитрил не подошли в качестве растворителей, так как полимеры в них не растворялись, тогда как в N,N-диметилформамиде и тетрагидрофуране наблюдали полное растворение. При использовании ДМФА в качестве растворителя наблюдалось снижение выхода ZIF-8 до 40-30% и изменение цвета реакционной смеси - от светло-желтого до темно-коричневого. В то же время ДМФА имеет высокую температуру кипения, что не всегда удобно для активации полученных мембран. На основании этих данных было решено использовать в качестве растворителя тетрагидрофуран (ТГФ).

Стоит отметить, что для синтеза ZIF-8 необходимо добавлять метанол для растворения ацетата цинка, что приводит к высаживанию полимера. Чтобы избежать этой проблемы, соотношение растворителей должно быть в следующей пропорции - ДМФА/MeOH = 15:1

Условия проведения синтеза ZIF-8 в полимерной матрице

Первостепенное значение для данного синтеза имеет как последовательность добавления компонентов реакции, так и соотношение используемых в синтезе растворителей. Изменение же последовательности введения реагентов в реакционную смесь не приводит к образованию целевого продукта.

Первые попытки синтезировать металл-органическое каркасное соединение в растворе полимера привели к агломерации образующегося ZIF-8 и выпадению крупных кристаллов в реакционной смеси. Чтобы избежать подобного результата, было решено увеличить вязкость реакционной смеси, добавив полиэтиленгликоль (ПЭГ), в результате чего нам удалось избежать укрупнения образующихся кристаллов ZIF-8. Однако, как выяснилось, из полученных растворов нельзя отлить мембранные пленки, которые можно было бы использовать для дальнейших исследований их газоразделительных свойств.

Поэтому решено было проводить частичное удаление растворителя, после того, как в реакционной смеси начнет образовываться металл-органическая каркасная структура ZIF-8. При этом встала другая проблема. Оказалось, что если удалять слишком много растворителя, то может произойти высаживание полимера, при этом резко снижается образование ZIF-8. Если не отгонять растворитель, то реакционная смесь расслаивается, а частицы ZIF-8 агломерируются и выпадают в виде белого осадка. Учитывая все эти особенности синтеза, нами были найдены условия проведения синтеза ZIF-8 *in situ* в растворе полимеров.

Другим способом предотвращения образования крупных частиц ZIF-8 было использование ультразвука; в этом случае синтез проводили без дополнительных реагентов (оснований), которые являлись обязательными для формирования ZIF-8.

По данным методикам были получены образцы с различными весовыми соотношениями ZIF-8/полимер. Интересно отметить, что если количество вводимого наполнителя составляет 15 вес.% и выше, то получаемые пленки становятся хрупкими. Тем не менее, нам удалось отлить пленку при соотношении ZIF-8/PIM-1 = 50/50 вес. %.

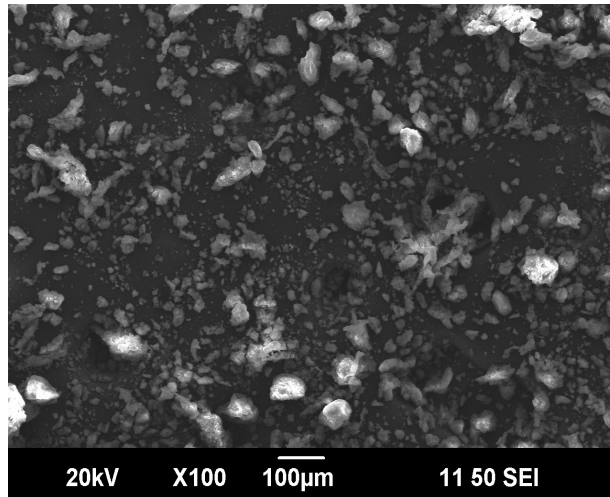
В процессе синтеза были получены композитные материалы ZIF-8/полимер в виде порошков и пленок. По данным РФА, все синтезированные образцы обладают высокой степенью кристалличности, обусловленной кристаллической природой нано-добавки.

Условия активации ZIF-8 в полимерной матрице

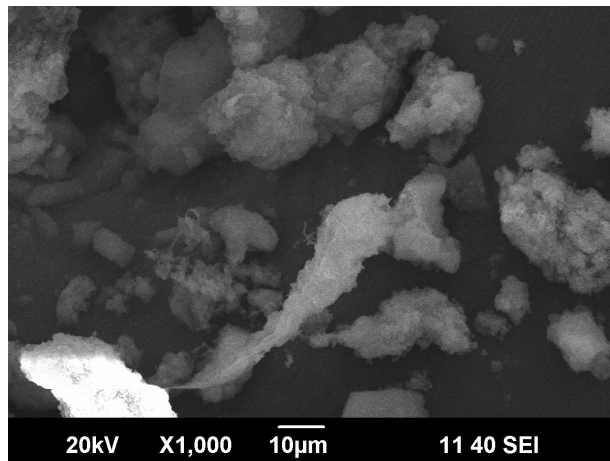
Важной стадией в получении мембранного материала являлось выделение и отмывка продукта реакции. В реакционную смесь при интенсивном перемешивании медленно (в течение 5 мин) небольшими порциями добавляли MeOH (1 мл) - для высаживания полимера, причем таким образом, чтобы не было больших кусков полимерной массы. Целевой продукт отмывали от исходных реагентов в MeOH (3×10 мл). Далее продукт выделяли на центрифуге.

3.3.1 Исследование ZIF-8/6FDA-ODA и ZIF-8/PIM-1 физико-химическими методами

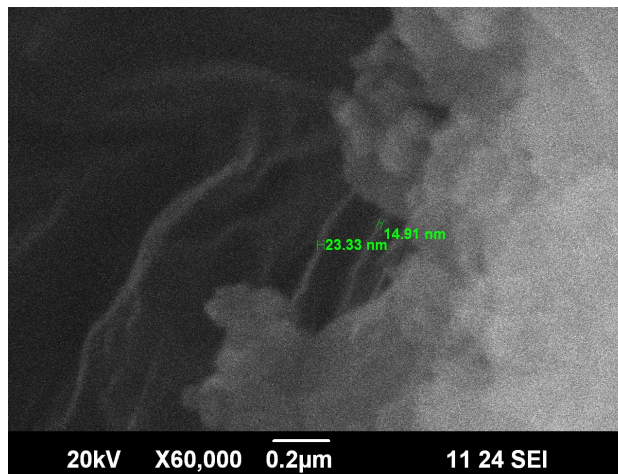
Полученные микрофотографии СЭМ (рис.22, 23) указывают на формирование однородных композитных материалов с размером частиц менее 100 нм. Как видно из микрофотографий, количество вводимой нано-добавки влияет на размер образующихся кристаллов.



a)

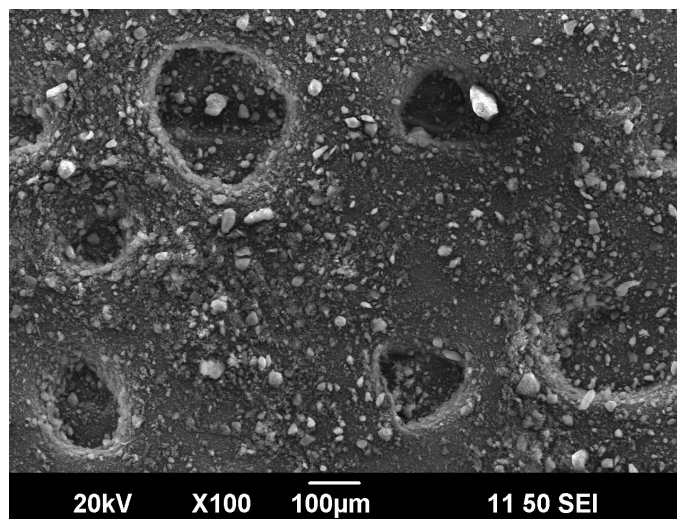


b)

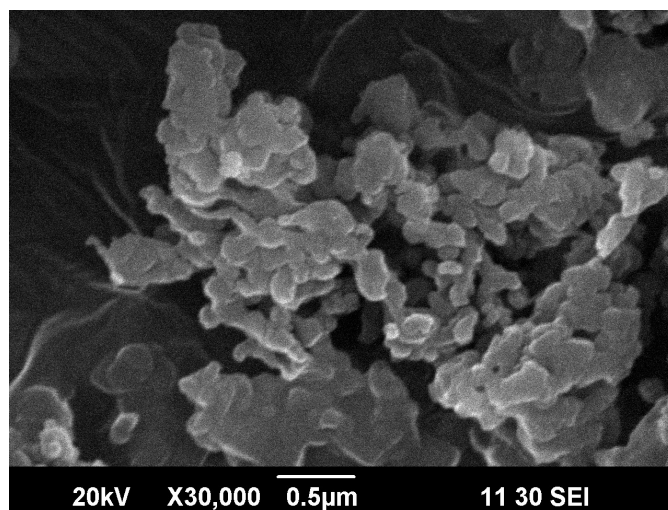


в)

Рис.3.22. Микрофотографии СЭМ композитного материала
ZIF-8/PIM-1(80/20 вес. %).



а)



б)

Рис.3.23. Микрофотографии СЭМ композитного материала

ZIF-8/PIM-1(50/50 вес. %).

Для системы ZIF-8/PIM-1 методом РФА обнаружены только рефлексы, отвечающие кристаллической фазе ZIF-8. Сигнал рентгеноаморфного полимера PIM-1 на их фоне не просматривается (рис. 3.24).

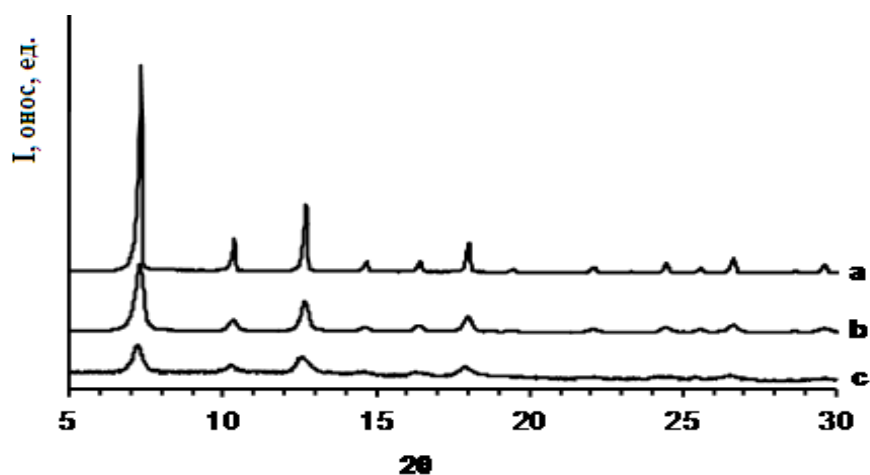


Рис.3.24. Рентгенограмма ZIF-8 с размером частиц более 1 мкм (a), ZIF-8 с размером частиц менее 100 нм (b) и композиции ZIF-8/PIM-1(c) .

В рентгенограмме кристаллов образцов ZIF-8/6FDA-ODA хорошо идентифицируется фаза ZIF-8, наложенная на аморфное гало полимера (рис. 3.25).

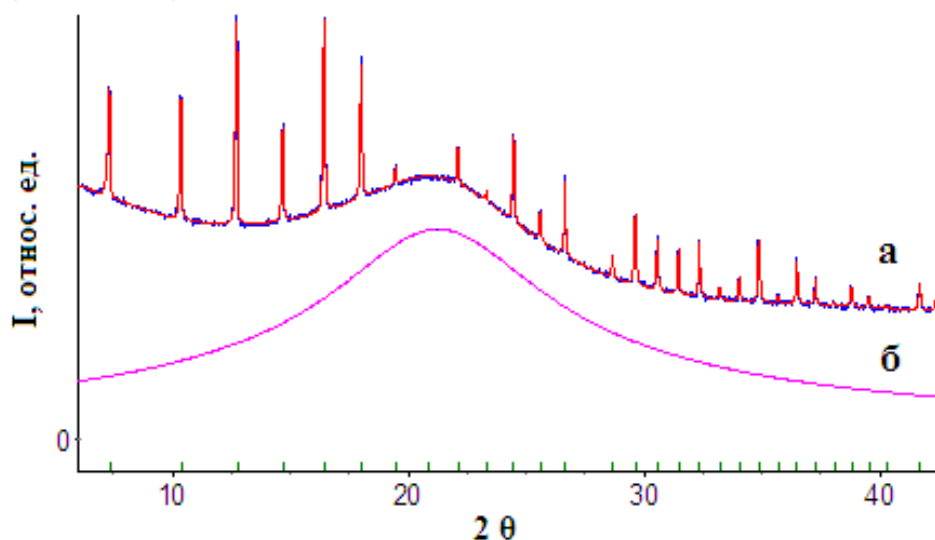


Рис.3.25. Рентгенограмма а) ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) и б) 6FDA-ODA.

Характеристики полученных материалов приведены в табл. 3.8.

No	Полимерная композиция	Соотношение ZIF-8/полимер, вес. %	Суд., м ² /г	Примечание
1	ZIF-8/PIM-1	80 / 20	1400	Светло-желтый порошок
2	ZIF-8/PIM-1	50 / 50	840	Желтый порошок
3	ZIF-8/6FDA-ODA	50 / 50	720	Белый порошок
4	ZIF-8	100 / 0	1200	Белый порошок

Таблица 3.8. Новые композитные материалы ZIF-8/ PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA, синтезированные *in situ*.

Величина удельной поверхности образца **1**, измеренная по азоту (БЭТ), близка к значению удельной поверхности ZIF-8 (**4**). Величина удельной поверхности (БЭТ) образца **2** практически не отличается от значения этого параметра, измеренного для PIM-1 - 750 м²/г [119]. В то же время, высокая удельная поверхность образца **3** свидетельствует о значительном вкладе цеолитоподобной структуры ZIF-8 в адсорбционные свойства композитного материала. Этот результат свидетельствует о перспективности использования данных композитов в качестве материалов для газоразделительных мембран. Порошковые композитные материалы **2** и **3** с помощью ультразвукового

воздействия могут быть переведены в устойчивые дисперсии в хлороформе. Из этих дисперсий в хлороформе для образцов **2** и **3** были получены пленки с механической прочностью, удовлетворительной для проведения дальнейших испытаний в качестве материалов для газоразделительных мембран.

На рис. 3.26 представлен ИК-спектр образца смеси ZIF-8/PIM-1/ПЭГ. ИК-спектр отражает присутствие в образце всех трех компонентов смеси. Полосы поглощения 2241 см^{-1} (ν_{CN}), 1217 см^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) характерны только для спектра PIM-1. Полосы с волновыми числами 693 и 685 см^{-1} проявляются только в спектре ZIF-8, а очень интенсивные полосы 3455 и 1090 см^{-1} характерны только для спектра ПЭГ. В большей степени, по сравнению с другими компонентами смеси, в спектре этого образца проявляется ПЭГ, к тому же основные его полосы ($\nu_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$) значительно сдвинуты, по сравнению со спектром ПЭГ, из чего следует, что эти связи участвуют во взаимодействии с другими компонентами смеси (см. рис. 3.27)

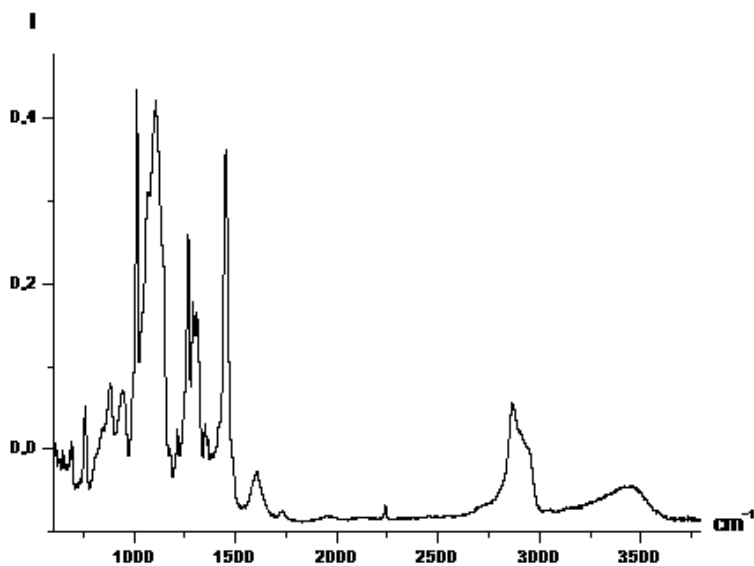


Рис.3.26 ИК–спектр образца ZIF-8/PIM-1/ПЭГ.

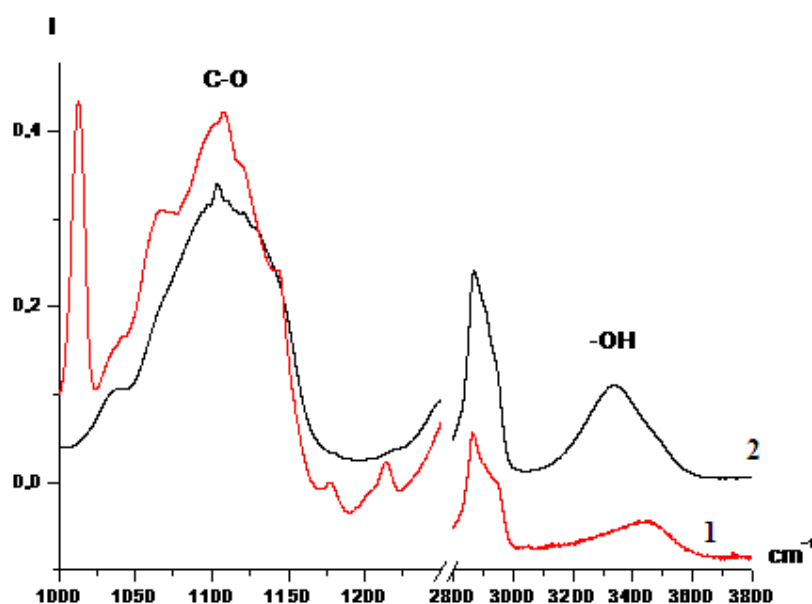


Рис. 3.27. Сравнение ИК-спектров ПЭГ (2) и смеси ZIF-8/PIM-1/ПЭГ (1).

Сдвиг полосы валентных колебаний концевых -ОН групп ПЭГ от 3346 см^{-1} (в спектре исходного ПЭГ) до 3555 см^{-1} (в спектре исследуемого образца) свидетельствует о частичном снятии ассоциации концевых -ОН групп в образце ZIF-8/PIM-1/ПЭГ, по сравнению с самим ПЭГ. При этом в области 1067 см^{-1} появляется новая полоса от связей C-O, сдвинутая в длинноволновую область, по сравнению со спектром ПЭГ.

PIM-1 также принимает участие во взаимодействии с компонентами смеси образца ZIF-8/PIM-1/ПЭГ. В ИК-спектре в области поглощения связей C-O-C PIM-1 наблюдаются сдвиги полос и изменение их относительных интенсивностей (Рис. 3.28).

В этой же области наблюдаются полосы поглощения и в спектре ZIF-8 от связей N-C в пиразинных кольцах, но картина ИК-спектра образца ZIF-8/PIM-1/ПЭГ отлична от ИК-спектров исходных компонентов в этой области: для ZIF-8 характерны полосы поглощения $1213, 1266, 1290, 1311\text{ см}^{-1}$, для PIM-1 - $1214, 1268, 1293, 1313\text{ см}^{-1}$, в ИК-спектре образца наблюдаются в этой области полосы поглощения $1215, 1266, 1290, 1309\text{ см}^{-1}$.

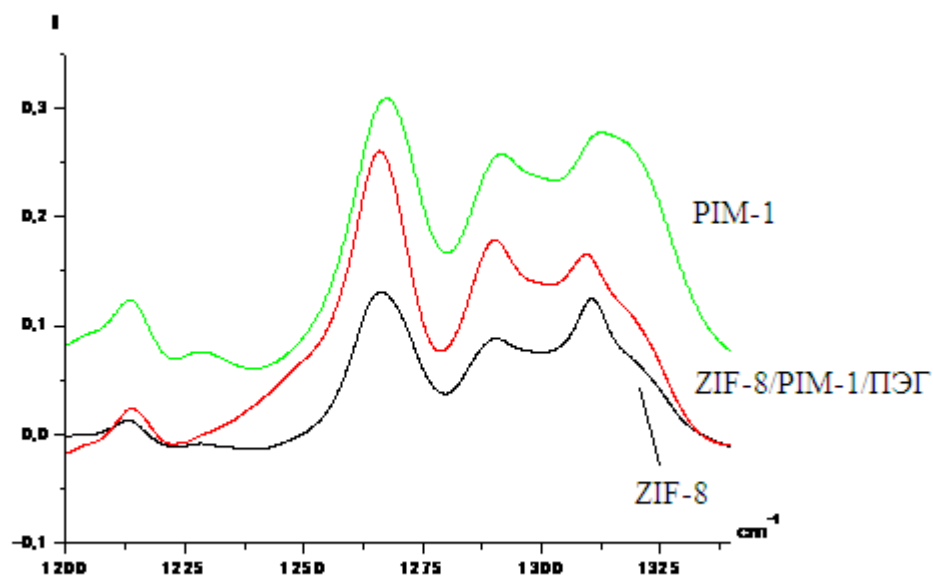


Рис. 3.28 Сравнение ИК-спектров ZIF-8, PIM-1 и смеси ZIF-8/PIM-1/ПЭГ.

На $1-5 \text{ см}^{-1}$ сдвигаются в длинноволновую область и полосы поглощения от нитрильных групп PIM-1 (2241 см^{-1} в спектре PIM-1 и 2238 см^{-1} в спектре образца ZIF-8/PIM-1/ПЭГ) и полосы деформационных колебаний пиразольных циклов (695 и 685 см^{-1} в ИК-спектре ZIF-8 и 693 и 684 см^{-1} ZIF-8 в ИК-спектре ZIF-8/PIM-1/ПЭГ).

На рис. 3.29 представлено сравнение ИК-спектров ZIF-8, PIM-1 и смеси ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %). ИК-спектр образца ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %) представляет собой наложение ИК-спектров ZIF-8 и PIM-1. Все полосы поглощения исходных компонентов практически не сдвинуты, т.е. никакого взаимодействия между компонентами, по всей видимости, не происходит или оно настолько слабое, что не проявляется в ИК-спектрах.

Несколько иная картина наблюдается в ИК-спектре смеси другого состава - ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) (рис. 3.30).

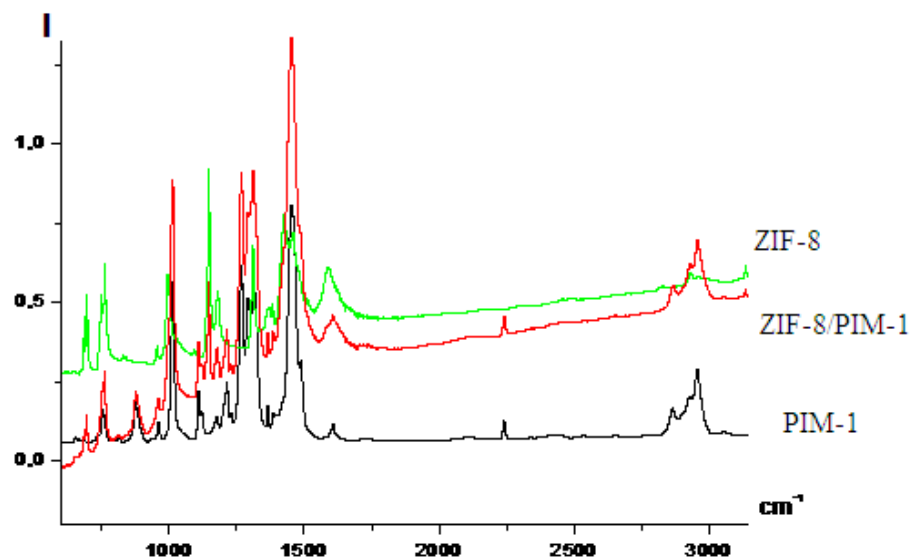


Рис.3.29. Сравнение ИК-спектров ZIF-8, PIM-1 и смеси ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %).

В этом ИК-спектре полосы от PIM-1 проявляются очень слабо, а полосы от ZIF-8 не только хорошо видны в ИК-спектре смеси, но сильно возрастают по интенсивности и их максимумы сдвигаются. Особенно это проявляется в области полос 1583, 1146, 1012-996 cm^{-1} , т.е. в том интервале волновых чисел, где лежат полосы поглощения связей C-C и C-N, находящиеся в пиразольных кольцах. Перераспределение интенсивностей полос в области 1012-996 cm^{-1} , а также резкое возрастание интенсивности полос 1583 и 3134 cm^{-1} может указывать на сильное изменение в сопряженных связях пиразольных колец. Наиболее интенсивные полосы PIM-1 в области 1100 cm^{-1} в ИК-спектре образца ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) тоже сильно сдвинуты в длинноволновую область. Есть основания полагать, что взаимодействие между полимером PIM-1 и металл-органической структурой ZIF-8 происходит за счет электронной пары кислорода в диоксольных кольцах PIM-1 и катионом ZIF-8, при этом существенно меняется система сопряжения в пиразольных кольцах.

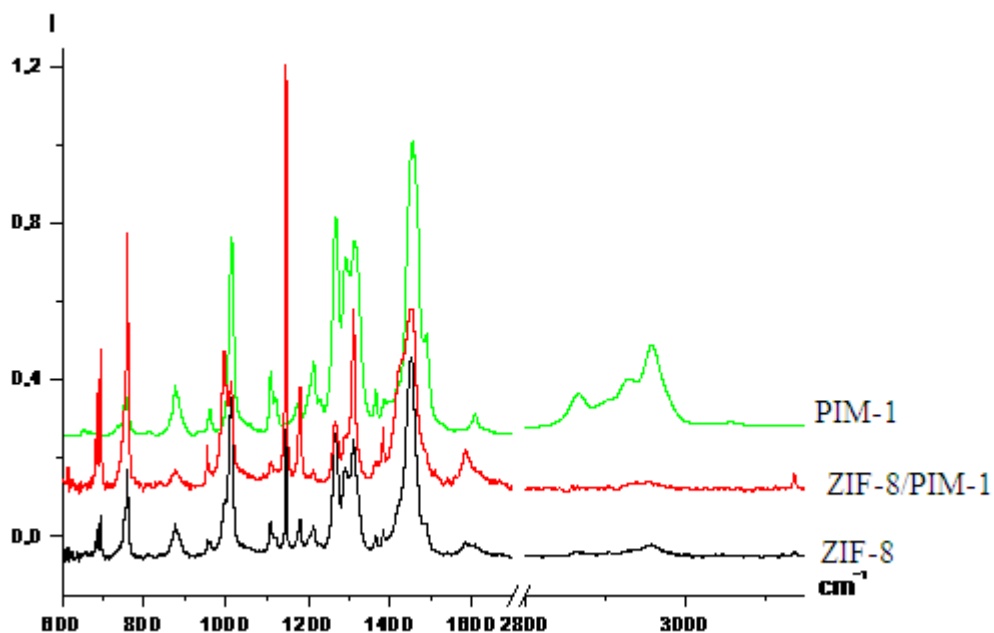


Рис. 3.30. Сравнение ИК-спектров ZIF-8, PIM-1 и смеси ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %).

На рис 3.31 представлены обзорные ИК-спектры полиимида 6FDA-ODA в сравнении со спектрами ZIF-8 и смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %). ИК-спектр образца ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) записан в режиме пропускания в виде пленки из раствора хлороформа, а ИК-спектр самого полиимида 6FDA-ODA - в режиме отражения с поверхности. Сравнить такие ИК-спектры не совсем корректно, хотя ИК-спектры ZIF-8, зарегистрированные на пропускание и отражение, практически совпадают. На рис. 3.31 представлен ИК-спектр ZIF-8, записанный в режиме отражения. Рисунок 3.31 представляет собой обзорный ИК-спектр, а рис. 3.32 дает детализацию описываемых областей ИК-спектра.

В ИК-спектре смеси просматриваются очень сильные изменения спектральных характеристик как ZIF-8, так и полиимида 6FDA-ODA. В ИК-спектре ZIF-8 полоса поглощения 1587cm^{-1} , ответственная за солевую форму имидазольного кольца, смещается до 1608cm^{-1} , при этом она сильно увеличивается по интенсивности. В то же время, полоса 1147cm^{-1} (самая интенсивная в ИК-спектре ZIF-8), являющаяся, по всей видимости, полосой, характеризующей кристалличность материала, смещается в спектре смеси до

1142 cm^{-1} и резко падает по интенсивности. Также резко снижаются по интенсивности и несколько смещаются в длинноволновую область полосы 694 и 685 cm^{-1} деформационных колебаний имидазольных циклов. Полосы валентных (3134 cm^{-1}) и деформационных колебаний СН (759 cm^{-1}) в имидазольном кольце заметно уширяются и смещаются до 3125 и 753 cm^{-1} , соответственно. Все изменения в ИК-спектре ZIF-8, наблюдающиеся для смеси ZIF-8 с полиимидом 6FDA-ODA, можно связать с частичной потерей кристалличности ZIF-8 за счет взаимодействия катиона с электронно-донорными атомами в составе полиимида 6FDA-ODA. При этом, по всей видимости, происходит перераспределение π -электронной плотности в имидазольных кольцах.

В ИК-спектре полиимида 6FDA-ODA также происходят существенные изменения под влиянием ZIF-8. Резко меняется соотношение интенсивностей полос поглощения $\nu_{\text{as}}(1784 \text{ cm}^{-1})/\nu_{\text{s}}(1720 \text{ cm}^{-1})$ имидного цикла, при этом вторая полоса смещается до 1725 cm^{-1} . Полоса деформационных колебаний имидного цикла 1386 cm^{-1} в ИК-спектре смеси проявляется при 1374 cm^{-1} . Из этого следует, что имидный цикл полиимида 6FDA-ODA явно участвует во взаимодействии с ZIF-8, при этом сильно снижается электронная плотность на связях C=O, также нельзя исключить и частичное раскрытие имидного цикла. Значительные изменения соотношений интенсивностей полос поглощения и сдвиги их максимумов наблюдаются в области 1260-1180 cm^{-1} , т.е. в той области, где лежат полосы поглощения смешанных колебаний связей C-F и C-O (узлы Ph-O-Ph). Эти полосы в ИК-спектрах полиимида 6FDA-ODA обычно связывают с конформационными особенностями цепи. Вместо полос 1253, 1208, 1190 cm^{-1} , в ИК-спектре образца смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) наблюдаются полосы 1256, 1207, 1195 cm^{-1} , соответственно, причем некоторые из этих полос расщеплены и имеют другое соотношение интенсивностей.

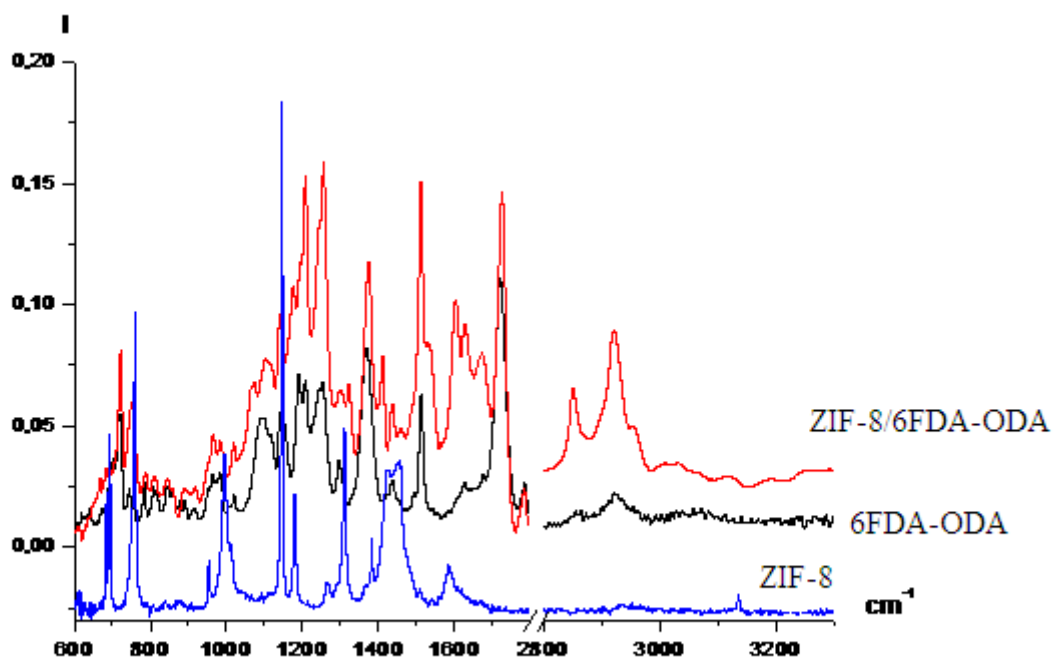


Рис. 3.31 Обзорный ИК-спектр ZIF-8, 6FDA-ODA и смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %).

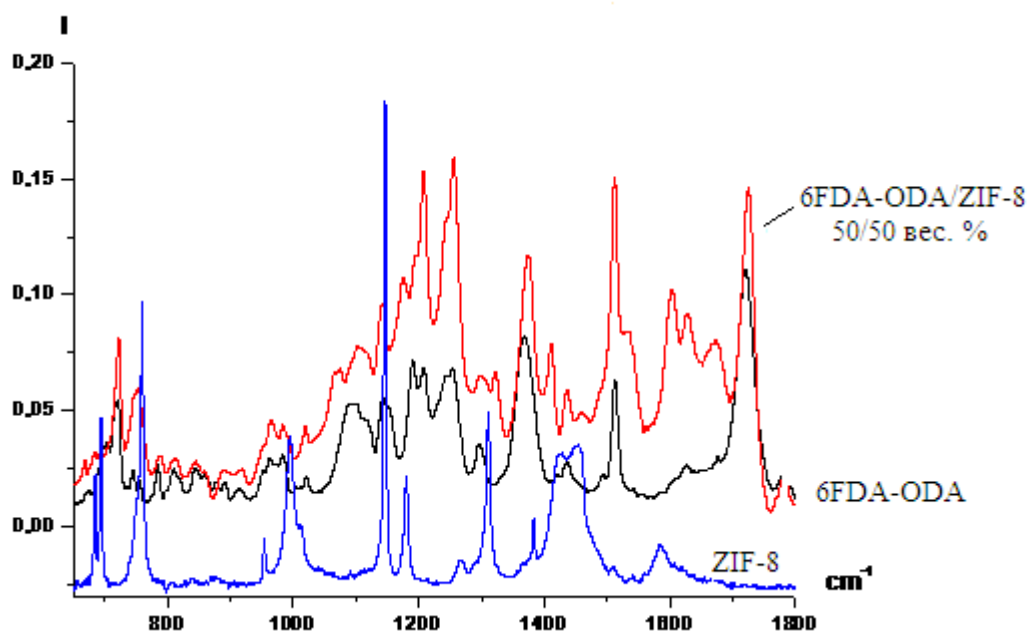


Рис. 3.32. Детальный ИК-спектр ZIF-8, 6FDA-ODA и смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %).

Такие изменения в ИК-спектре 6FDA-ODA под влиянием ZIF-8 можно объяснить резким изменением конформации основной цепи полимера за счет координации электронно-донорных участков цепи полиимида с катионами ZIF-8.

3.3.2 Газопроницаемость и селективность мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA 50/50 вес.%

Из полученных образцов нами были отлиты мембраны ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA 50/50 вес.% и исследованы на газопроницаемость.

Результаты, представленные в табл. 3.9, показывают, что при сравнении чистого полимера PIM-1 с ZIF-8/PIM-1 селективности пар газов H_2/N_2 , O_2/N_2 увеличиваются незначительно. Однако, как следует из данных, проницаемость по H_2 , He и O_2 повышается почти в 3 раза, по CO_2 в 1.5 раза, а по CH_4 в 2.5 раза.

Таблица 3.9. Коэффициенты проницаемости PIM-1 и PIM-1/ZIF-8 (50% вес.) и селективность $\alpha(P_i/P_{N_2})$.

Образец	Параметры	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	CH_4
PIM-1	P	1630	760	580	180	4390	310
	α	9.1	4.2	3.2	--	24.4	1.7
PIM-1 (EtOH)	P	3300	1320	1610	500	12600	740
	α	6.6	2.6	3.2	--	25.2	1.5
PIM-1/ZIF-8	P	4620	2080	1620	495	6260	680
	α	9.3	4.2	3.3	--	12.6	1.4
PIM-1/ZIF-8 (EtOH)	P	13450	5190	5250	2050	18900	3500
	α	6.6	2.5	2.6	--	9.2	1.7

Обработка мембран высокопроницаемых полимеров спиртами, в частности метанолом и этанолом, приводит к росту проницаемости. Причина этого явления пока не ясна. Однако высказывается предположение, что спирты, являясь нерасторителями, приводят к набуханию полимера и увеличению его свободного объема.

Исходя из этого, нами была изучена проницаемость газов через пленки, обработанные этанолом. При этом проницаемость увеличилась в 2-3 раза, без потери селективности.

Таблица 3.10. Коэффициенты диффузии и проницаемости, а также селективности газоразделения для 6FDA-ODA.

Газ	P , Баррер ⁴	$D \times 10^8$, см ² /с	Газы	α
O ₂	1.41	1.84	N ₂ /O ₂	6.0
N ₂	0.24	0.5	CO ₂ /N ₂	36.9
CO ₂	8.7	0.58	CO ₂ /CH ₄	45.8
CH ₄	0.19	0.11	CO ₂ /O ₂	6.2

Таблица 3.11. Коэффициенты диффузии и проницаемости, а также селективности газоразделения для 6FDA-ODA/ZIF-8.

Газ	P , Баррер*	$D \times 10^8$, см ² /с	Газы	α
O ₂	1.13	1.16	N ₂ /O ₂	6.8
N ₂	0.17	0.24	CO ₂ /N ₂	32.4
CO ₂	5.5	0.32	CO ₂ /CH ₄	57.0
CH ₄	0.096	0.042	CO ₂ /O ₂	4.9

4 1 Баррер=10⁻¹⁰см³(н.у.)·см·(см² см.рт.ст. с)⁻¹=3,65·10⁻⁴ м³(н.у.)·мкм (м²·бар ч)⁻¹

Из табл. 3.10 и 3.11 видно, что при введении нано-добавки цеолитоподобной структуры ZIF-8 селективность мембраны 6FDA-ODA/ZIF-8 улучшается для пар газов N_2/O_2 и CO_2/CH_4 .

Заключение

Таким образом, в ходе выполнения настоящего исследования были разработаны методы нанесения селективных слоев металл-органических координационных соединений MOF на различные носители, как неорганической, так и органической природы: Al_2O_3 , ПАН, МК. Данные методики позволяют наносить равномерные слои металл-органических полимеров MOF-199 и ZIF-8 различной толщины, что позволяет в ряде случаев улучшить газоразделительные свойства исходных мембранных материалов. С использованием этих методов были получены мембраны на основе оксида алюминия MOF-199/ Al_2O_3 , полимерных мембран из полиакрилонитрила MOF-199/ПАН, ZIF-8/ПАН а также композитные мембраны на основе сетки из нержавеющей стали и керамики MOF-199/МК, ZIF-8/МК. Проведенные нами исследования показывают, что полученные мембраны могут быть с успехом использованы для процессов газоразделения.

Разработанный нами метод синтеза ZIF-8 *in situ* непосредственно в полимерной матрице, позволяет получать газоразделительные мембраны на основе композитных систем, в частности ZIF-8/6FDA-ODA и ZIF-8/PIM-1, характеризующихся равномерным распределением частиц ZIF-8 с размером менее 100 нм.

Результаты проведенных исследований показывают, что при использовании в виде тонких селективных слоев, или в качестве нанодобавок в полимерные материалы металл-органические каркасные соединения являются перспективными материалами для улучшения свойств существующих газоразделительных мембран, а также создания принципиально новых мембранных материалов, необходимых для современных процессов газоочистки и получения чистых газов.

Выводы

1. Разработан метод получения композиционных мембран MOF-199/ Al_2O_3 , обеспечивающий равномерное покрытие неорганической основы слоем металл-органического полимера и не требующий повышенных температур и автогенного давления. Полученные этим методом композиционные мембраны обладают повышенной селективностью для пары газов H_2/He .
2. Путем нанесения слоя MOF-199 или ZIF-8 на полиакрилонитрильную или металлокерамическую основу получены композиционные мембраны MOF-199/ПАН, MOF-199/МК, ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК. Для мембран MOF-199/ПАН, полученных путем послойного нанесения металл-органического координационного полимера, достигнуто трехкратное повышение селективности для пары газов He/CO_2 .
3. Для получения газоразделительных мембран со смешанной матрицей (MCM) разработан метод синтеза *in situ* металл-органического каркасного соединения ZIF-8 в растворах полимеров PIM-1 и 6FDA-ODA с возможностью варьирования весового соотношения ZIF-8/полимер.
4. Полученные композитные мембраны ZIF-8/PIM-1 обладают повышенной газопроницаемостью: для H_2 , He , O_2 в 3 раза, для CH_4 в 2.5 раза, для CO_2 в 1.5 раза. Для мембран, полученных на основе композиции ZIF-8/6FDA-ODA, увеличивается селективность для газовой пары CO_2/CH_4 .
5. С целью получения композитных мембран для процессов газоразделения впервые проведен синтез металл-органического каркасного соединения ZIF-8 в растворах полимеров PIM-1 и 6FDA-ODA, позволяющий минимизировать агломерацию образующих частиц ZIF-8 и улучшить газоразделительные свойства получаемых на их основе мембран.

Список литературы

1. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology.— Kluwer Academic, 1996.
2. Alentiev A., Economou I. G., Finkelshtein E., Petrou J., Raptis V. E., Sanopoulou M., Soloviev S., Ushakov N., Yampolskii Y. Transport properties of silmethyleno homo-polymers and random copolymers: experimental measurements and molecular simulation // *Polymer*.— 2004.— Vol. 45, № 20.—P. 6933 – 6944.
3. Caro J. Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites? // *Current Opinion in Chemical Engineering*.— 2011.— Vol. 1, № 1.— P. 77 – 83.
4. Sridhar S., Veerapur R. S., Patil M. B., Gudasi K. B., Aminabhavi T. M. Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane // *Journal of Applied Polymer Science*.— 2007.— Vol. 106, № 3.— P. 1585–1594.
5. Loeb S., Sourirajan S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane // *Saline Water Conversion—II*.— 1962.— P. 117–132.
6. Lin Z., Wragg D. S., Morris R. E. Microwave-assisted synthesis of anionic metal-organic frameworks under ionothermal conditions // *Chem. Commun.*— 2006.— P. 2021–2023.
7. Robeson L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes // *Journal of Membrane Science*.— 1991.— Vol. 62, № 2.— P. 165 – 185.
8. Freeman B. D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes // *Macromolecules*.— 1999.— Vol. 32, № 2.—P. 375–380.
9. Rastogi R., Rai A. Transport of gaseous mixtures through membranes // *Journal of Membrane Science*.— 1980.— Vol. 7, № 1.— P. 39 – 46.

10. Henis J. M., Tripodi M. K. Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach // *Journal of Membrane Science*.— 1981.— Vol. 8, № 3.— P. 233 – 246.
11. Erb A., Paul D. Gas sorption and transport in polysulfone // *Journal of Membrane Science*.— 1981.— Vol. 8, № 1.— P. 11 – 22.
12. Jia M., Peinemann K.-V., Behling R.-D. Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation // *Journal of Membrane Science*.— 1991.— Vol. 57, № 2–3.— P. 289 – 292.
13. Min D., Yoon S. S., Jung D.-Y., Lee C. Y., Kim Y., Han W. S., Lee S. W. One-dimensional copper-pyridinedicarboxylate polymer containing squareplanar Cu(II) centers exhibiting antiferromagnetic coupling // *Inorganica Chimica Acta*.— 2001.— Vol. 324, № 1–2.— P. 293 – 299.
14. Mahajan R., Koros W., Thundiyil M. Mixed matrix membranes: Important and challenging // *Membrane Technology*.— 1999.— Vol. 1999, № 105.— P. 6–8.
15. Sur G., Sun H., Lyu S., Mark J. Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites // *Polymer*.— 2001.— Vol. 42, № 24.— P. 9783 – 9789.
16. Devic T., Horcajada P., Serre C., Salles F., Maurin G., Moulin B., Heurtaux D., Clet G., Vimont A., Greneche J.-M., Ouay B. L., Moreau F., Magnier E., Filinchuk Y., Marrot J., Lavalley J.-C., Daturi M., Ferey G. Functionalization in flexible porous solids: Effects on the pore opening and the haste guest interactions // *Journal of the American Chemical Society*.— 2010.— Vol. 132, № 3.— P. 1127–1136.
17. Koros W., Chan A., Paul D. Sorption and transport of various gases in polycarbonate // *Journal of Membrane Science*.— 1977.— Vol. 2, № 0.— P. 165 – 190.
18. Zimmerman W., Soliman C., Rosen B. Growth and 2-methylisoborneol production by the cyanobacterium phormidium // *Water Science and Technology*.— 1995.— Vol. 31, № 11.— P. 181 – 186.

19. Theeuwes F., Gale R. M., Baker R. W. Transference: a comprehensive parameter governing permeation of solutes through membranes // *Journal of Membrane Science*.— 1976.— Vol. 1, № 0.— P. 3 – 16.
20. Wu F., Li L., Xu Z., Tan S., Zhang Z. Transport study of pure and mixed gases through pdms membrane // *Chemical Engineering Journal*.— 2006.— Vol. 117, № 1.— P. 51 – 59.
21. Joly N., Buck M. Engineered interfaces of an aaa+ atpase reveal a new nucleotide-dependent coordination mechanism. // *J Biol Chem*.— 2010.— May.— Vol. 285, № 20.— P. 15178–15186.
22. Jiang L., Chung T.-S., Li D. F., Cao C., Kulprathipanja S. Fabrication of matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation // *Journal of Membrane Science*.— 2004.— Vol. 240, № 1–2.— P. 91– 103.
23. Cao C., Wang R., Chung T. S., Liu Y. Formation of high-performance 6FDA-2,6-DAT asymmetric composite hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation // *Journal of Membrane Science*.— 2002.— Vol. 209, № 1.— P. 309 – 319.
24. Car A., Stropnik C., Peinemann K.-V. Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation // *Desalination*.— 2006.— Vol. 200, № 1–3.— P. 424 – 426.
25. Graham T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.— 1866.— Vol. 156.— P. 399–439.
26. Wroblewski v. S. Ueber die natur der absorption der gase durch flussigkeiten unter hohen drucken // *Ann Physik u Chem*.— 1879.— Vol. 8.— P. 29–52.
27. Ghosal K., Freeman B. D. Gas separation using polymer membranes: an overview // *Polymers for Advanced Technologies*.— 1994.— Vol. 5, № 11.— P. 673–697.
28. Alter H. A critical investigation of polyethylene gas permeability // *Journal of Polymer Science*.— 1962.— Vol. 57, № 165.— P. 925–935.

29. Stern S. A. The “barrer” permeability unit // *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*.— 1968.— Vol. 6, № 11.— P. 1933–1934.
30. Aitken C. L., Koros W. J., Paul D. R. Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones // *Macromolecules*.— 1992.— Vol. 25, № 13.— P. 3424–3434.
31. Pixton M. R., Paul D. R. Gas transport properties of polyarylates: Substituent size and symmetry effects // *Macromolecules*.— 1995.— Vol. 28, № 24.— P. 8277–8286.
32. Cohen M. H., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses // *The Journal of Chemical Physics*.— 1959.— Vol. 31, № 5.— P. 1164–1169.
33. Plate N., Yampol'skii Y. Relationship between Structure and Transport Properties for High Free Volume Polymeric Materials / Ed. by D.R. Paul, Y.P. Yampolskii. *Polymeric Gas Separation Membranes*.— CRC Press, Boca Raton, FL, USA., 1994.— P. 155–208.
34. Pal R. Permeation models for mixed matrix membranes // *Journal of Colloid and Interface Science*.— 2008.— Vol. 317, № 1.— P. 191 – 198.
35. Maxwell J. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press series № v. 1.— Clarendon Press, 1873.
36. Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T. L. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids // *Accounts of Chemical Research*.— 1998.— Vol. 31, № 8.— P. 474–484.
37. Hoskins B. F., Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments // *Journal of the American Chemical Society*.— 1989.— Vol. 111, № 15.— P. 5962–5964.
38. Batten S. R., Champness N. R., Chen X.-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Ohrstrom L., O'Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines // *CrystEngComm*.— 2012.— Vol. 14.— P. 3001–3004.

39. Papaefstathiou G. S., MacGillivray L. R. Inverted metal–organic frameworks: solid-state hosts with modular functionality // *Coordination Chemistry Reviews*.— 2003.— Vol. 246, № 1–2.— P. 169 – 184.
40. Dimick S. M., Powell S. C., McMahon S. A., Moothoo D. N., Naismith J. H., Toone E. J. On the meaning of affinity: cluster glycoside effects and concanavalin a // *Journal of the American Chemical Society*.— 1999.— Vol. 121, № 44.— P. 10286–10296.
41. Wells B. A., Liang Z., Marshall M., Chaffee A. L. Modeling gas adsorption in metal organic frameworks // *Energy Procedia*.— 2009.— Vol. 1, № 1.— P. 1273 – 1280.
42. Yaghi O. M., Davis C. E., Li G., Li H. Selective guest binding by tailored channels in a 3-D porous zinc(II) benzenetricarboxylate network // *Journal of the American Chemical Society*.— 1997.— Vol. 119, № 12.— P. 2861–2868.
43. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M., Yaghi O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage // *Science*.— 2002.— Vol. 295, № 5554.— P. 469–472.
44. Nijkamp M., Raaymakers J., van Dillen A., de Jong K. Hydrogen storage using physisorption – materials demands // *Applied Physics A*.— 2001.— Vol. 72, № 5.— P. 619–623.
45. Ferey G. Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family // *From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference Proceedings of the 15th International Zeolite Conference* / Ed. by Jiesheng Chen Ruren Xu, Zi Gao, Wenfu Yan.— 114 Elsevier, 2007.— Vol. 170 of *Studies in Surface Science and Catalysis*.— P. 66 – 84.
46. Luo F., Batten S. R. Metal-organic framework (MOF): lanthanide(III)-doped approach for luminescence modulation and luminescent sensing // *Dalton Trans*.— 2010.— Vol. 39.— P. 4485–4488.

47. Zhao Y.-L., Liu L., Zhang W., Sue C.-H., Li Q., Yaghi O., Stoddart J. Rigid-strut-containing crown ethers and [2] catenanes for incorporation into metal-organic frameworks // *Chemistry – A European Journal*.— 2009.— Vol. 15, № 48.— P. 13356–13380.
48. Park K. S., Ni Z., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O’Keeffe M., Yaghi O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks // *Proceedings of the National Academy of Sciences*.— 2006.— Vol. 103, № 27.— P. 10186–10191.
49. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлорганические каркасы - новые материалы для хранения водорода // *Российский химический журнал*.— 2006.— Т. L, № 6.— С. 56–72.
50. Hagrman P. J., Hagrman D., Zubieta J. Organic-inorganic hybrid materials: From “simple” coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides // *Angewandte Chemie International Edition*.— 1999.— Vol. 38, № 18.— P. 2638–2684.
51. Heine T., Zhechkov L., Seifert G. Hydrogen storage by physisorption on nanostructured graphite platelets // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2004.— Vol. 6.— P. 980–984.
52. Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future // *Chem. Soc. Rev.*— 2008.— Vol. 37.— P. 191–214.
53. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-i. Functional porous coordination polymers // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2004.— Vol. 43, № 18.— P. 2334–2375.
54. Rowsell J. L., Yaghi O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2004.— Vol. 73, № 1–2.— P. 3 – 14.
55. Janiak C., Vieth J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (pcns) // *New J. Chem.*— 2010.— Vol. 34.— P. 2366–2388.

56. Stock N., Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various mof topologies, morphologies, and composites // *Chemical Reviews*.— 2012.— Vol. 112, № 2.— P. 933–969.
57. Forster P. M., Stock N., Cheetham A. K. A high-throughput investigation of the role of pH, temperature, concentration, and time on the synthesis of hybrid inorganic–organic materials // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2005.— Vol. 44, № 46.— P. 7608–7611.
58. Jose N. M., Prado L. A. S. A., Yoshida I. V. P. Synthesis, characterization, and permeability evaluation of hybrid organic–inorganic films // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*.— 2004.— Vol. 42, № 23.— P. 4281–4292.
59. Huang L., Wang H., Chen J., Wang Z., Sun J., Zhao D., Yan Y. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2003.— Vol. 58, № 2.— P. 105 – 114.
60. Del P'opolo M. G., Voth G. A. On the structure and dynamics of ionic liquids // *The Journal of Physical Chemistry B*.— 2004.— Vol. 108, № 5.— P. 1744–1752.
61. Parnham E. R., Morris R. E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal–organic frameworks, and inorganic–organic hybrids // *Accounts of Chemical Research*.— 2007.— Vol. 40, № 10.— P. 1005–1013.
62. Lin Z., Slawin A. M. Z., Morris R. E. Chiral induction in the ionothermal synthesis of a 3-d coordination polymer // *Journal of the American Chemical Society*.— 2007.— Vol. 129, № 16.— P. 4880–4881.
63. Li H., Davis C. E., Groy T. L., Kelley D. G., Yaghi O. M. Coordinatively unsaturated metal centers in the extended porous framework of $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) // *Journal of the American Chemical Society*.— 1998.— Vol. 120, № 9.— P. 2186–2187.
64. Li H., Eddaoudi M., Groy T. L., Yaghi O. M. Establishing microporosity in

- open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate) // *Journal of the American Chemical Society*.— 1998.— Vol. 120, № 33.— P. 8571–8572.
65. Hwang Y. K., Chang J.-S., Park S.-E., Kim D. S., Kwon Y.-U., Jung S. H., Hwang J.-S., Park M. S. Microwave fabrication of mfi zeolite crystals with a fibrous morphology and their applications // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2005.— Vol. 44, № 4.— P. 556–560.
 66. Jung S. H., Lee J.-H., Forster P. M., Ferey G., Cheetham A. K., Chang J.-S. Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic porous materials: Phase-selective and rapid crystallization // *Chemistry – A European Journal*.— 2006.— Vol. 12, № 30.— P. 7899–7905.
 67. Ni Z., Masel R. I. Rapid production of metal–organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis // *Journal of the American Chemical Society*.— 2006.— Vol. 128, № 38.— P. 12394–12395.
 68. Jung S., Lee J., Yoon J., Serre C., Ferey G., Chang J. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability // *Advanced Materials*.— 2007.— Vol. 19, № 1.— P. 121–124.
 69. Choi J.-S., Son W.-J., Kim J., Ahn W.-S. Metal–organic framework mof-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2008.— Vol. 116, № 1–3.— P. 727 – 731.
 70. Khan N. A., Haque E., Jung S. H. Rapid syntheses of a metal-organic framework material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses // *Phys. Chem. Chem. Phys.*— 2010.— Vol. 12.— P. 2625–2631.
 71. Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications // *J. Mater. Chem.*— 2006.— Vol. 16.— P. 626–636.
 72. Hartmann M., Kunz S., Himsl D., Tangermann O., Ernst S., Wagener A. Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ // *Langmuir*.— 2008.— Vol. 24, № 16.— P. 8634–8642.

73. Pichon A., Lazuen-Garay A., James S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework // *CrystEngComm*.— 2006.— Vol. 8. — P. 211–214.
74. Klimakow M., Klobes P., Thunemann A. F., Rademann K., Emmerling F. Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas // *Chemistry of Materials*.— 2010.— Vol. 22, № 18.— P. 5216–5221.
75. Fujii K., Garay A. L., Hill J., Sbircea E., Pan Z., Xu M., Apperley D. C., James S. L., Harris K. D. M. Direct structure elucidation by powder x-ray diffraction of a metal-organic framework material prepared by solvent-free grinding // *Chem. Commun.*— 2010.— Vol. 46.— P. 7572–7574.
76. Schlesinger M., Schulze S., Hietschold M., Mehring M. Evaluation of synthetic methods for microporous metal–organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2010.— Vol. 132, № 1–2.— P. 121 – 127.
77. Yang H., Orefuwa S., Goudy A. Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ for hydrogen storage // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2011.— Vol. 143, № 1. — P. 37 – 45.
78. Yuan W., O'Connor J., James S. L. Mechanochemical synthesis of homoand hetero-rare-earth(III) metal-organic frameworks by ball milling // *CrystEngComm*.— 2010.— Vol. 12.— P. 3515–3517.
79. Tong M.-L., Kitagawa S., Chang H.-C., Ohba M. Temperature-controlled hydrothermal synthesis of a 2D ferromagnetic coordination bilayered polymer and a novel 3D network with inorganic $\text{Co}_3(\text{OH})_2$ ferrimagnetic chains // *Chem. Commun.*— 2004.— P. 418–419.
80. Zhang J., Bu X. Temperature dependent charge distribution in three-dimensional homochiral cadmium camphorates // *Chem. Commun.*— 2008. — P. 444–446.

- 81 Mahata P., Prabu M., Natarajan S. Role of temperature and time in the formation of infinite -M-O-M- linkages and isolated clusters in MOFs: A few illustrative examples // *Inorganic Chemistry*.— 2008.— Vol. 47, № 19.— P. 8451–8463.
82. Bauer S., Serre C., Devic T., Horcajada P., Marrot J., F'erey G., Stock N. High-throughput assisted rationalization of the formation of metal organic frameworks in the iron(III) aminoterephthalate solvothermal system // *Inorganic Chemistry*.— 2008.— Vol. 47, № 17.— P. 7568–7576.
83. Sonnauer A., Hoffmann F., Froba M., Kienle L., Duppel V., Thommes M., Serre C., F'erey G., Stock N. Giant pores in a chromium 2,6-naphthalenedicarboxylate open-framework structure with MIL-101 topology // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2009.— Vol. 48, № 21.— P. 3791–3794.
84. Decker R. B., Krimigis S. M., Roelof E. C., Hill M. E., Armstrong T. P., Gloeckler G., Hamilton D. C., Lanzerotti L. J. Voyager 1 in the foreshock, termination shock, and heliosheath // *Science*.— 2005.— Vol. 309, № 5743.— P. 2020–2024.
85. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Louer D., Ferey G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or // *Journal of the American Chemical Society*.— 2002.— Vol. 124, № 45.— P. 13519–13526.
86. Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ // *Science*.— 1999.— Vol. 283, № 5405.— P. 1148–1150.
87. Gu Z.-Y., Yan X.-P. Metal–organic framework MIL-101 for high-resolution gas-chromatographic separation of xylene isomers and ethylbenzene // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2010.— Vol. 49, № 8.— P. 1477–1480.
88. Barea E., Navarro J. A. R., Salas J. M., Masciocchi N., Galli S., Sironi A.

- Mineralomimetic sodalite- and muscovite-type coordination frameworks. dynamic crystal-to-crystal interconversion processes sensitive to ion pair recognition // *Journal of the American Chemical Society*.— 2004.— Vol. 126, № 10.— P. 3014–3015.
89. Yampolskii Y. Polymeric gas separation membranes // *Macromolecules*.— 2012.— Vol. 45, № 8.— P. 3298–3311.
90. Yampolskii Y. Permeation and sorption of hydrocarbons on polyvinyltrimethylsilane, *Synthetic polymers membranes* / Ed. by Sedlacek B. & Kahovec J. & Gruyter Walter de.— Berlin, 1987.— P. 327.
91. Nan J., Dong X., Wang W., Jin W., Xu N. Step-by-step seeding procedure for preparing HKUST-1 membrane on porous alumina support // *Langmuir*.— 2011.— Vol. 27, № 8.— P. 4309–4312.
92. Klein N., Henschel A., Kaskel S. n-butane adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and MIL-101 // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2010.— Vol. 129, № 1–2.— P. 238 – 242.
93. Yampolskii Y., Alentiev A., Bondarenko G., Kostina Y., Heuchel M. Intermolecular interactions: New way to govern transport properties of membrane materials // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.— 2010.— Vol. 49, № 23.— P. 12031–12037.
94. Yoo Y., Jeong H.-K. Rapid fabrication of metal organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition // *Chem. Commun.*— 2008.— Vol. 0.— P. 2441–2443.
95. Song Q., Nataraj S. K., Roussenova M. V., Tan J. C., Hughes D. J., Li W., Bourgoin P., Alam M. A., Cheetham A. K., Al-Muhtaseb S. A., Sivaniah E. Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation // *Energy Environ. Sci.*— 2012.— Vol. 5.— P. 8359–8369.
96. Zornoza B., Tullez C., Coronas J. Mixed matrix membranes comprising

- glassy polymers and dispersed mesoporous silica spheres for gas separation // *Journal of Membrane Science*.— 2011.— Vol. 368, № 1–2.— P. 100 – 109.
97. Askari M., Chung T.-S. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes // *Journal of Membrane Science*.— 2013.— Vol. 444, № 0.— P. 173 – 183.
98. Mahajan R., Burns R., Schaeffer M., Koros W. J. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials // *Journal of Applied Polymer Science*.— 2002.— Vol. 86, № 4.— P. 881–890.
99. Wang Q. M., Shen D., Bulow M., Lau M. L., Deng S., Fitch F. R., Lemcoff N. O., Semanscin J. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2002.— Vol. 55, № 2.— P. 217 – 230.
100. Gascon J., Aguado S., Kapteijn F. Manufacture of dense coatings of Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1) on α -alumina // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 2008.— Vol. 113, № 1–3.— P. 132 – 138.
101. Bae T.-H., Lee J. S., Qiu W., Koros W. J., Jones C. W., Nair S. A high-performance gas separation membrane containing submicrometer-sized metal–organic framework crystals // *Angewandte Chemie International Edition*.— 2010.— Vol. 49, № 51.— P. 9863–9866.
102. Sorribas S., Zornoza B., Tullez C., Coronas J. (ZIF-8)-based materials for the preparation of mixed matrix membranes // *Procedia Engineering*.— 2012.— Vol. 44, № 0.— P. 136 – 139.
103. Zornoza B., Esekile O., Koros W. J., Tullez C., Coronas J. Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation // *Separation and Purification Technology*.— 2011.— Vol. 77, № 1.— P. 137 – 145.
104. Zornoza B., Martinez-Joaristi A., Serra-Crespo P., Tellez C., Coronas J.,

- Gascon J., Kapteijn F. Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO₂ from CH₄ at elevated pressures // *Chem. Commun.*— 2011.— Vol. 47.— P. 9522–9524.
105. Seoane B., Zamaro J. M., Tellez C., Coronas J. Insight into the crystal synthesis, activation and application of zif-20 // *RSC Adv.*— 2011.— Vol. 1.— P. 917–922.
106. Hu Y., Shiotsuki M., Sanda F., Freeman B. D., Masuda T. Synthesis and properties of indan-based polyacetylenes that feature the highest gas permeability among all the existing polymers // *Macromolecules.*— 2008.— Vol. 41, № 22.— P. 8525–8532.
107. Adams R., Carson C., Ward J., Tannenbaum R., Koros W. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations // *Microporous and Mesoporous Materials.*— 2010.— Vol. 131, № 1.— P. 13–20.
108. Khayet M., Villaluenga J. P., Valentin J. L., Lopez-Manchado M. A., Mengual J. I., Seoane B. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) mixed matrix pervaporation membranes // *Desalination.*— 2006.— Vol. 200, № 1–3.— P. 376 – 378.
109. Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.*— 2009.— Vol. 38.— P. 1477–1504.
110. Park J., Paul D. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method // *Journal of Membrane Science.*— 1997.— Vol. 125, № 1.— P. 23 – 39.
111. Клячко-Гурвич А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха // *Известия академии наук СССР.*— 1961.— Т. 10.— С. 1884–1886.
112. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American Chemical Society.*— 1938.— Vol. 60, № 2.— P. 309–319.

113. Daynes H. A. The process of diffusion through a rubber membrane // Proceedings of the Royal Society of London. Series A.— 1920.— Vol. 97, № 685.— P. 286–307.
114. Syrtsova D., Isaeva V., Barkova M., Teplyakov V., Kustov L. New composite membranes based on ZIF-8 for gas separation // Procedia Engineering.— 2012.— Vol. 44, № 0.— P. 1092 – 1094.
115. Nik O. G., Chen X. Y., Kaliaguine S. Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation // Journal of Membrane Science.— 2012.— Vol. 413–414, № 0.— P. 48 – 61.
116. Baker R. W. Future directions of membrane gas separation technology // Industrial & Engineering Chemistry Research.— 2002.— Vol. 41, № 6.— P. 1393–1411.
117. Budd P. M., McKeown N. B., Ghanem B. S., Msayib K. J., Fritsch D., Starannikova L., Belov N., Sanfirova O., Yampolskii Y., Shantarovich V. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1 // Journal of Membrane Science.— 2008.— Vol. 325, № 2.— P. 851 – 860.
118. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides // Polymer.— 1992.— Vol. 33, № 3.— P. 585 – 592.
119. Yong W., Li F., Xiao Y., Li P., Pramoda K., Tong Y., Chung T. Molecular engineering of PIM-1/ matrimid blend membranes for gas separation // Journal of Membrane Science.— 2012.— Vol. 407–408, № 0.— P. 47 – 57.