

На правах рукописи

Баркова Марина Ивановна

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

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель:

Исаева Вера Ильинична

кандидат химических наук, с.н.с.,
ФГБУН Институт органической химии
имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Волощук Альберт Михайлович

доктор химических наук, заведующий лабораторией
кинетики и динамики адсорбции,
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н.Фрумкина Российской академии наук

Алехина Марина Борисовна

доктор химических наук, профессор кафедры
технологии неорганических веществ,
ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

ФГБУН Институт химической физики
имени Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 10 октября 2014 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте химического факультета www.chem.msu.ru

Автореферат разослан 2 сентября 2014 г.

И. о. ученого секретаря
диссертационного совета Д 501.001.90,
доктор химических наук, профессор



Годунов И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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.

Можно полагать, что гибридные мембраны на основе полимерной матрицы с добавкой MOF способны сочетать в себе производительность полимерных мембран и высокую селективность неорганических материалов.

Целью работы является разработка методов получения и исследование газоразделительных свойств новых композитных мембранных материалов на основе MOF, включая мембраны с нанесенным селективным слоем и мембран со смешанной матрицей (МСМ) на основе полимерных материалов с металл-органическими каркасными соединениями, предназначенных для селективного разделения газов.

Основными направлениями диссертационной работы являлись:

1. Разработка новых методов получения композиционных мембран принципиально различных типов: а) мембраны с газоселективным слоем, или нанесенные мембраны, т.е. металл-органические каркасные соединения на пористых подложках из различных материалов - керамических или полимерных; б) мембраны со смешанной матрицей, представляющие собой полимерные композиты с внедренными наночастицами металл-органического каркасного соединения ZIF-8.
2. Исследование полученных мембран и мембранных материалов физико-химическими методами (РФА, ИКС, СЭМ).
3. Измерение газопроницаемости полученных мембран и оценка их селективности в разделении ряда газов.

Научная новизна

- Разработаны способы получения MOF-199, ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, BTC = 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) и ZIF-8, ($\text{Zn}(\text{mim})_2$, mim = 2-метилимидазолят) металл-органических координационных полимеров путем кристаллизации на пористых подложках из различных материалов: керамической (оксид алюминия), металлокерамической (керамика на сетке из нержавеющей стали) и полимерной (полиакрилонитрил).
- Для получения сплошного покрытия поверхности композитной мембраны разработан метод постадийного темплатного синтеза металл-органического координационного полимера на предварительно сформированных центрах кристаллизации.
- Показано, что регулярная структура ультрамикропористого полимерного носителя на основе полиакрилонитрила способствует созданию более компактного и однородного слоя металл-органического полимера на его поверхности, в отличие от металлокерамической подложки, представляющей собой металлическую сетку с керамическим слоем, что приводит к повышению эффективности газоразделения при использовании композиционных мембран на основе полиакрилонитрила.
- Для получения композитных мембран со смешанной полимерной матрицей исследованы условия формирования наночастиц ZIF-8 в полимерных матрицах различной природы:

а) высокопроницаемого и низкоселективного полимера с внутренней микропористостью PIM-1 и б) низкопроницаемого и высокоселективного стеклообразного полиимида 6FDA-ODA.

- Проведенное с помощью ИК-спектроскопии исследование композитных мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA, полученных методом *in situ*, показало наличие химического взаимодействия между синтезируемым металл-органическим координационным соединением ZIF-8 и полимерами PIM-1 и 6FDA-ODA.

Практическая значимость работы

- Разработаны новые методы получения металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, ориентированные на создание композитных мембранных материалов для композиционных мембран и мембран типа MCM, применяемых в селективном газоразделении.
- Осуществлен подбор подложки из неорганических (оксид алюминия, металлокерамика) и полимерного (полиакрилонитрил) материалов для нанесения металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8.
- Разработаны методы получения мембранных материалов путем кристаллизации *in situ* металл-органического координационного полимера ZIF-8 на поверхности пористых неорганических и полимерных носителей.
- Предложены способы формирования центров кристаллизации металл-органических координационных полимеров на поверхности керамической подложки, основанные на двух подходах: а) - механическое нанесение и б) - предварительное создание «зародышей».
- Получены новые мембраны с селективным слоем на основе металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8, нанесенных на металлокерамику и полимерную подложку (полиакрилонитрил), характеризующиеся повышенной селективностью при газоразделении и механической прочностью в условиях эксплуатации.
- Разработан синтез *in situ* металл-органического координационного полимера ZIF-8 в растворе полимеров PIM-1 и 6FDA-ODA. Получены композитные мембранные материалы с равномерным распределением наночастиц металл-органического координационного соединения в матрице полимеров.
- Получены мембраны в виде пленок из композитных материалов со смешанной матрицей и измерена их газопроницаемость и селективность с использованием ряда стандартных газов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены в докладах на российских и международных конференциях: XIV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2010); Международной конференции EUROMEMBRANE-2012 (Лондон, 2012); 12th International Conference on Inorganic Membranes (Нидерланды, 2012); 17th International Zeolite Conference (Moscow, 2013); XX Всероссийской конференции «Синтез, структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2013); Всероссийской научной конференции «Мембраны – 2013» (Владимир, 2013).

Публикации

По теме диссертации опубликовано две статьи в отечественных журналах, одна статья в зарубежном журнале и 7 тезисов докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных по исследуемой научной тематике, постановке задач, планировании, подготовке и проведении экспериментов, обработке и систематизации экспериментальных данных, подготовке публикаций и докладов по теме диссертационной работы. Автором получены все металл-органические координационные полимеры, исследованные в настоящей работе. Разработаны условия синтеза металл-органических каркасных соединений ZIF-8 и MOF-199 на поверхности пористых неорганических и полимерных подложек, а также получены методом *in situ* композитные мембраны со смешанной матрицей. Автором проведены измерения удельной поверхности образцов металл-органических каркасных структур.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), результатов и обсуждения (Глава 3), выводов и списка литературы (119 наименований). Работа изложена на 114 страницах печатного текста и содержит 52 рисунка и 11 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулированы цели проведенных исследований.

В **первой главе** (Литературный обзор) изложены основные понятия и закономерности мембранного газоразделения. Систематизированы и обобщены представления о металл-органических координационных полимерах (МОСР), их строении и свойствах. Представлены основные способы получения МОСР. Рассмотрены современные материалы, перспективные

для использования в качестве композитных мембран и способы приготовления мембранных материалов различного типа.

Во **второй главе** (Экспериментальная часть) описаны методики приготовления мембран с тонким селективным слоем металл-органических координационных полимеров MOF-199 и ZIF-8 на различных типах подложек, а также метод синтеза *in situ* в полимерной матрице металл-органического координационного полимера ZIF-8. Описаны методики измерения газопроницаемости мембран с нанесенным селективным слоем и композитных мембран со смешанной матрицей.

В **третьей главе** представлены полученные в работе экспериментальные результаты и дается их обсуждение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Для приготовления мембранных материалов были выбраны металл-органические координационные полимеры ZIF-8 и MOF-199. Они были использованы как материалы для создания селективного слоя композиционных мембран, так и в качестве наполнителя полимерных матриц для получения композитных мембран со смешанной матрицей. Важной особенностью этих структур является их высокая термическая устойчивость (до 400°C), а также стабильность в гидротермальных условиях.

MOF-199 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ характеризуется высокой удельной поверхностью (до 1500 м²/г), объемом пор 0.62 см³/г, и представляет собой нейтральную микропористую фениленкарбоксилатную каркасную структуру, образованную парами ионов меди (II), связанными бензол-1,3,5-трикарбоксилатными мостиковыми лигандами (Рис. 1). В соответствие с данными [1], в MOF-199 имеется три типа ячеек **A**, **B** и **C** с диаметром пор 1.2 нм, 1.0 нм и 0.7 нм, соответственно. В то же время полагают [2], что в MOF-199 имеется два типа пор: 1) большие кубические полости с диаметром полостей 0.9-1.2 нм, соединенные «окнами» диаметром 0.7-0.83 нм, 2) тетраэдральные боковые «карманы» размером 0.5 нм, а также «окна» диаметром 0.35 нм. Структура MOF-199 содержит доступные для молекул адсорбатов координационно-ненасыщенные центры (ионы Cu^{2+}).

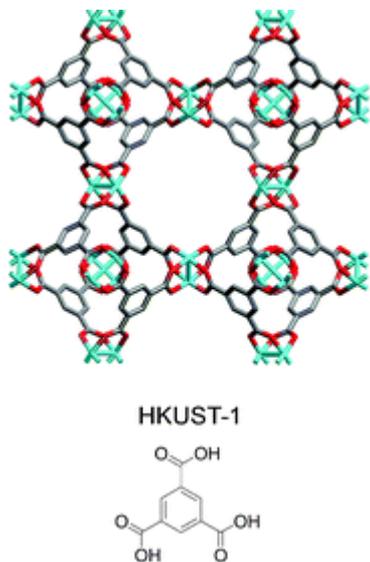


Рис. 1. Структура MOF-199 (HKUST-1) [3]

Данный металл-органический координационный полимер проявляет повышенную селективность при адсорбции CO_2 . Считают, что MOF-199 можно применять как в качестве ловушки для CO_2 , так и для разделения газовых смесей CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 .

Цеолитоподобный координационный полимер ZIF-8 имеет высокую удельную поверхность - до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. В его основе лежит трехмерная тетраэдральная каркасная структура с топологией, близкой к цеолиту типа содалит [3]. Угол, образованный связью метилимидазолят – катион металла, равен 145° , как и угол между связями Si–O–Si в большинстве цеолитов (рис. 2). Однако, в отличие от содалита, в котором нет доступных пор, ZIF-8 имеет «окна» диаметром 3.4 \AA , что

позволяет этой каркасной структуре легко адсорбировать малые молекулы газа, в частности, H_2 , CO , CO_2 , диаметр полостей составляет 11.1 \AA . Для ZIF-8 характерна высокая эффективность при разделении газовых смесей, содержащих оксиды углерода, которая проявляется даже при комнатной температуре и низких давлениях. Таким образом, исследуемые в настоящей работе координационные полимеры MOF-199 и ZIF-8 можно рассматривать как перспективные материалы для получения мембран, используемых в процессах селективного газоразделения.

Существуют два принципиально различных типа композитных мембран для процессов газоразделения: 1) мембраны с селективным слоем на пористом носителе и 2) композитные мембраны со смешанной матрицей МСМ, представляющие собой композиты с металл-органическими каркасными соединениями, равномерно распределенными в полимерной матрице.

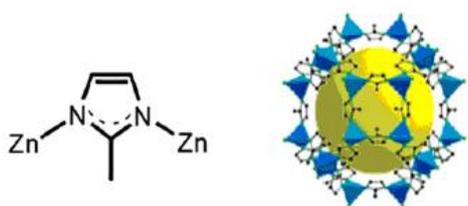


Рис. 2. Структура ZIF-8 [2].

В настоящей работе металл-органические каркасные соединения ZIF-8 и MOF-199 были использованы в качестве материалов для получения селективных слоев композиционных мембран и как наполнители для получения мембран типа МСМ.

Получение селективного слоя металл-органического координационного полимера MOF-199 на поверхности керамической мембраны на основе Al_2O_3 .

Настоящее исследование направлено на получение композиционных мембран, представляющих собой селективные слои металл-органического координационного полимера MOF-199 на трубчатой керамической подложке Al_2O_3 . В качестве подложек использовали керамические асимметрические мембраны в виде трубки из Al_2O_3 с внешним диаметром 10 мм, толщиной стенки 1 мм и длиной 125 мм, средний диаметр пор 0.4 мкм.

Для достижения равномерного покрытия керамической мембраны слоем MOF-199 исследовали два способа создания центров кристаллизации MOF-199 на поверхности подложки:

- механическое нанесение на подложку суспензии предварительно полученного металл-органического координационного полимера MOF-199;
- предварительный синтез металл-органического координационного полимера MOF-199 на поверхности самого пористого носителя.

Формирование слоя из металл-органического координационного полимера MOF-199 на поверхности пористой керамической мембраны было проведено двумя методами: **А** - получение мембраны осуществляли путем одностадийного синтеза металл-органического координационного полимера MOF-199 на поверхности подложки; **В** - получение мембраны включало двухстадийный темплатный синтез MOF-199 на поверхности керамической мембраны.

Получение мембраны А. Для создания центров кристаллизации на мембране **А** на поверхность керамической подложки предварительно наносили суспензию (~ 10 мг) синтезированного MOF-199. Затем следовало формирование металл-органического координационного полимера путем контакта поверхности подложки и раствора реагентов (1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и ацетата меди).

Получение мембраны В. Предварительное создание центров кристаллизации на мембране **В** (1^{ая} стадия темплатного синтеза) осуществляли путем контакта поверхности подложки с раствором реагентов (1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и ацетата меди (II)). При этом происходило образование тонкого слоя (по данным СЭМ ~ 10 мкм) металл-органического координационного полимера MOF-199. Вторая стадия формирования металл-органического координационного полимера включала ковалентную прививку органического линкера - 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты - к свободным гидроксильным группам оксида алюминия, не задействованным на первой стадии темплатного синтеза (стадия вторичного роста). Имобилизованная таким образом органическая кислота на поверхности подложки

взаимодействовала с ионами Cu^{2+} с образованием металл-органического координационного полимера MOF-199.

Следует отметить, что в случае применения двухстадийного темплатного синтеза на керамическую подложку наносится почти в два раза больше металл-органического координационного полимера MOF-199 (по данным СЭМ ~ 40 мкм), по сравнению с получением композитной мембраны при одностадийном синтезе, когда осуществляют предварительное нанесение сформированного MOF-199. При этом наблюдается достаточно равномерное покрытие поверхности композиционной мембраны слоем MOF-199.

Исследование полученных мембранных материалов физико-химическими методами.

Для подтверждения структуры MOF-199 исследовали кристаллы, образованные при формировании МОСР на поверхности подложек. Данные рентгенофазового анализа кристаллов указывают на формирование кристаллической фазы металл-органического координационного полимера MOF-199 (Рис. 3). Величина удельной поверхности полученных образцов, измеренная по адсорбции азота (БЭТ), составляет $860 \text{ м}^2/\text{г}$.

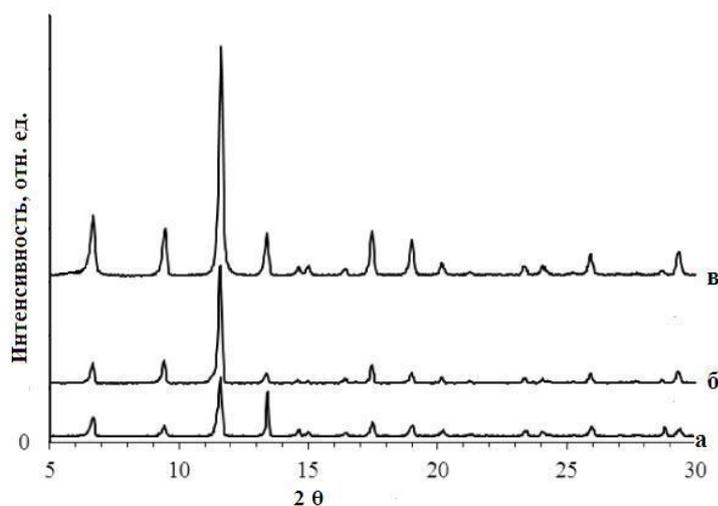


Рис. 3. Рентгенограммы: а) кристаллов MOF-199, б) – кристаллов, синтезированных при получении мембраны **A**, в) – кристаллов, синтезированных при получении мембраны **B**.

Микрофотографии СЭМ, приведенные на рис. 4, показывают микроструктуру мембраны **B**, приготовленной путем образования на поверхности керамической подложки центров кристаллизации металл-органического координационного полимера с последующей ковалентной прививкой органического линкера (1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты) металл-органической каркасной структуры MOF-199, до измерения газопроницаемости. Как видно,

поверхность полученной композитной мембраны покрыта плотным слоем кристаллитов металл-органического координационного полимера MOF-199.

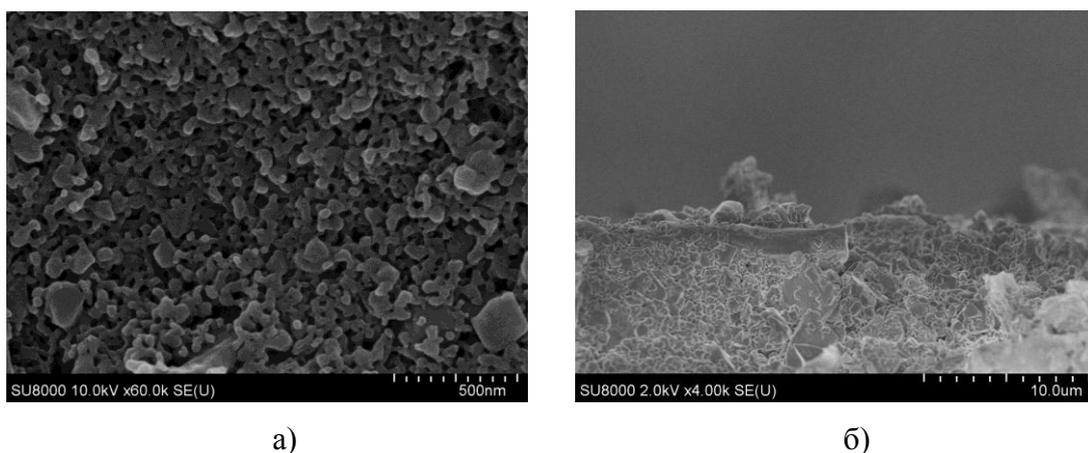


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ поверхности (а) и среза (б) образца композиционной мембраны **В** с селективным слоем MOF-199.

Важно отметить, что такое сплошное покрытие сохраняется и после измерения газопроницаемости мембраны (Рис. 5).

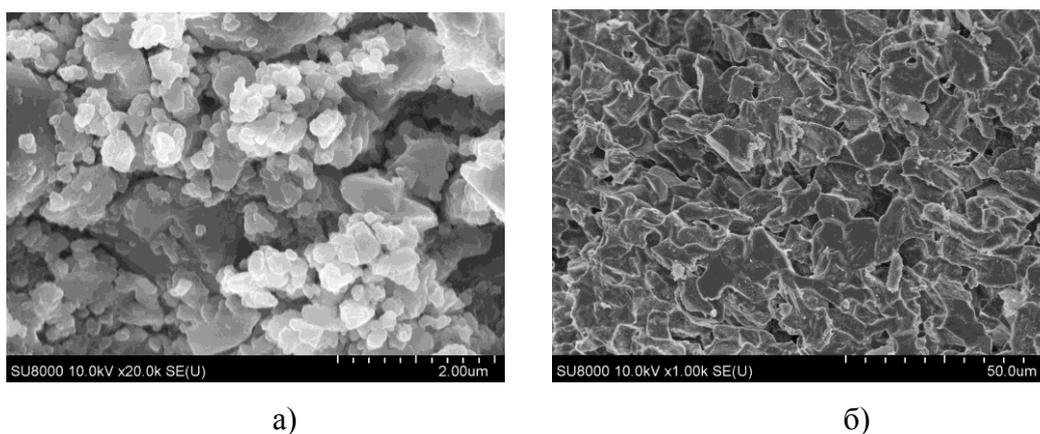


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ - поверхности (а) и среза (б) образца композитной мембраны с селективным слоем MOF-199 после измерения газопроницаемости.

*Измерение газопроницаемости композитных мембран из Al_2O_3 с нанесенным MOF-199**

Газопроницаемость полученных мембран с селективным слоем из металл-органического координационного полимера MOF-199 была измерена волюмометрическим методом при комнатной температуре (22-23 °С).

* Автор выражает благодарность к.х.н. М.М. Ермиловой (ИНХС РАН) за исследование газопроницаемости образцов.

Таблица 1. 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 А	280	180	110	1.5	1.6	2.6
Мембрана В	15	9	5	1.7	1.8	3

Селективность мембран определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{Q_1}{Q_2},$$

где Q_1 и Q_2 – проницаемости первого и второго газа, соответственно.

Как видно из табл. 1, с увеличением селективного слоя MOF-199 (мембрана В > мембрана А) наблюдается снижение газопроницаемости и увеличение селективности.

1. Композитные мембраны на плоских подложках из пористых материалов различной природы.

Для приготовления плоских композиционных мембран использовали два вида подложек - органической и неорганической природы.

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

- *неорганическая подложка* представляет собой металлокерамическую (МК) ультрафильтрационную мембрану (“АСПЕКТ”, Россия), изготовленную в виде сетки из нержавеющей стали со слоем Al₂O₃, на который нанесен слой из TiO₂, ZrO₂, размер пор составляет 0,12 мкм.

Получение мембран на плоских подложках композитных материалов осуществляли путем формирования кристаллов металл-органических каркасных структур на поверхности носителя. С этой целью были разработаны методы синтеза для получения структур ZIF-8 и MOF-199, не требующие применения повышенных температур и давления, и найдены оптимальные условия, обеспечивающие равномерное нанесение указанных металл-органических каркасных структур на поверхность пористых подложек.

Синтез MOF-199 на поверхности полимерной подложки ПАН

Для получения композиционных мембран с селективным слоем из MOF-199 на подложках ПАН и МК реакцию проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Таблица 2. Условия синтеза MOF-199 с 1,3,5-трикарбоксилатными лигандами на поверхности подложек ПАН и МК (в нормальных условиях).

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

Сначала рабочую поверхность подложек ПАН и МК обрабатывали раствором Cu(OAc)₂·H₂O в деионизированной воде. Затем подложку ставили в стакан, на дне которого находился раствор кислоты в метаноле. За счет капиллярного эффекта раствор кислоты поднимался по поверхности подложки, подобно продвижению элюента в тонкослойной хроматографии. В итоге происходило равномерное образование металл-органической каркасной структуры MOF-199 на всей поверхности подложки ПАН или МК. Данный метод позволял избежать неконтролируемого роста кристаллов и давал возможность нанести на подложку от 1 до 5 равномерных слоев MOF-199.

Результаты исследований показали, что при однократном проведении синтеза MOF-199 на поверхности подложки (в одних и тех же условиях), образующийся селективный слой металл-органического координационного полимера имеет примерно одинаковую толщину: около 30 нм на полимерной подложке и около 40 нм на металлокерамической подложке.

Важно отметить, что с использованием предлагаемого метода синтеза на поверхности пористой подложки можно осуществить многослойное покрытие указанной подложки металл-органического координационного полимера, при последовательном нанесении слоев один за другим.

Синтез ZIF-8 на поверхности подложек ПАН и МК

Синтез металл-органического координационного полимера ZIF-8, как правило, осуществляется в сольвотермальных условиях при температурах выше 100°C [2]. Ввиду низкой термической стабильности подложки ПАН, для получения селективного слоя из

координационного полимера ZIF-8 на поверхности данного носителя, была разработана специальная методика, которая не требует повышенной температуры и автогенного давления. В ее основе лежит постепенное удаление растворителя в ходе синтеза, в результате чего обеспечивается сплошное покрытие поверхности подложки слоем ZIF-8. В оптимальных условиях синтеза ZIF-8 на поверхности носителя температура не превышает 80°C, а время составляет не более 24 ч, при этом обеспечивается высокий выход металл-органического координационного полимера (Табл. 3).

Таблица 3. Условия синтеза ZIF-8 с 2-метилимидазолатными лигандами на подложках ПАН и МК.

Источник ионов Zn^{2+}	Растворитель MeOH, мл	Температура, °C	Выход, %
ZnCl ₂	20	60	30
Zn(OAc) ₂ ·H ₂ O	50	60	40
Zn(OAc) ₂ ·H ₂ O	100	60	20
Zn(OAc) ₂ ·H ₂ O	48	80	98

Исследование полученных мембранных материалов физико-химическими методами

Анализ кристаллов синтезированного материала методом РФА и сопоставление с расчетными рентгенограммами указывает на образование чистых фаз MOF-199 (рис. 6) и ZIF-8 (рис. 7).

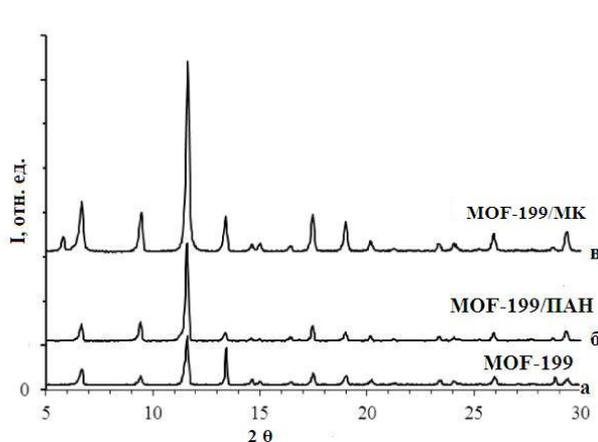


Рис. 6. Рентгенограмма кристаллов MOF-199, образцов: MOF-199/ПАН, MOF-199/МК.

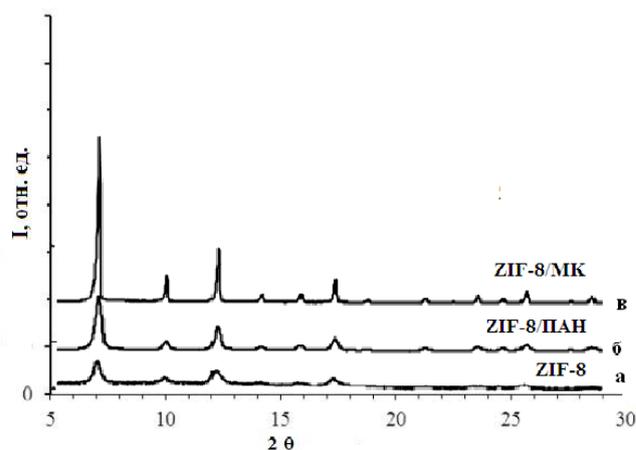
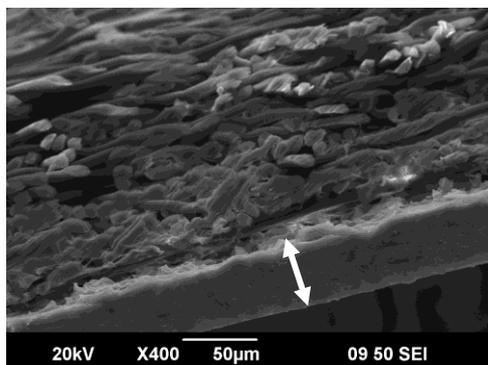
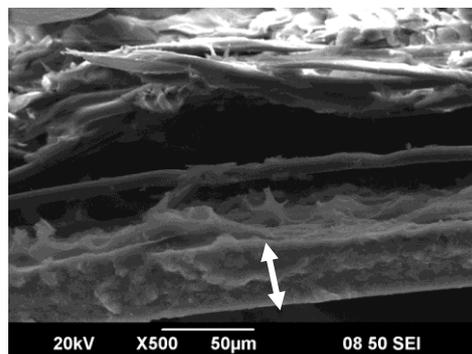


Рис. 7. Рентгенограмма кристаллов ZIF-8, образцов: ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК.



а)



б)

Рис. 8. Микрофотографии СЭМ срезов образцов мембран а) ZIF-8/МК б) ZIF-8/ПАН.

На срезах полученных композиционных мембран, приведенных на рис. 8, видны нанесенные слои ZIF-8.

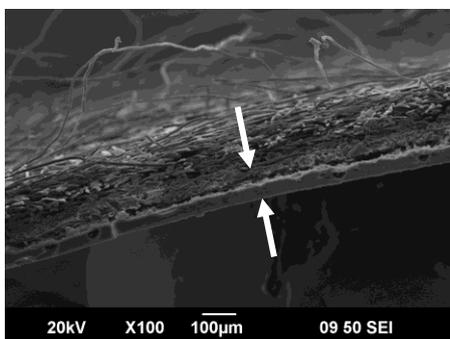


Рис. 9. Микрофотография СЭМ среза образца мембраны с селективным слоем MOF-199 на подложке ПАН.

На срезе композитной мембраны MOF-199/ПАН, представленном на рис. 9, видны подложка и слой металло-органической каркасной структуры MOF-199 толщиной около 30 мкм.

*Измерение газопроницаемости композитных мембран ZIF-8/ПАН, ZIF-8/МК, MOF-199/ПАН, MOF-199/МК**

Газопроницаемость композитных мембран с селективным слоем из металло-органических каркасных структур ZIF-8 и MOF-199 была измерена волюмометрическим методом. Измерения проводили при комнатной температуре (22-23 °С).

Проницаемость индивидуальных газов рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{V}{S \times P},$$

где V – поток газовой смеси на выходе из приемника ячейки, измеренный пенным расходомером, л/с;

S – заданная рабочая площадь мембраны, м²;

P – атмосферное давления, см рт.ст. ;

Автор выражает благодарность к.х.н. Д.А. Сырцовой (ИНХС РАН), к.х.н. Н.А. Белову, к.х.н. Л.Э. Стараниковой (ИНХС РАН) за исследование газопроницаемости образцов.

Как видно из табл. 4, наилучшие результаты были получены для мембран ПАН/MOF-199, содержащих три или пять слоев MOF-199. Согласно полученным данным, оптимальным количеством слоев MOF-199 для мембраны на металлокерамической подложке являются три слоя.

Таблица 4. Газопроницаемость и селективность мембран 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								
Кол-во 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	51	24	38	14	2.1	3.6	1.6	1.7
MOF-199/МК								
1	110	57	60	50	1.9	2.1	1.1	1.1
3	84	30	41	22	2.7	3.7	1.4	1.3
MOF-199/ПАН								
1	0.8	0.3	0.3	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

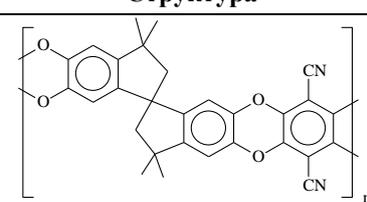
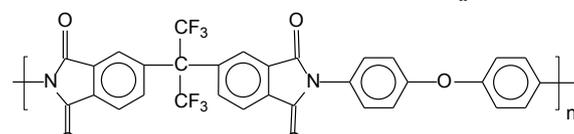
2. Композитные мембраны на основе частиц ZIF-8 в полимерной матрице

В качестве полимерных матриц были выбраны два аморфных полимера:

- 1) высокопроницаемый и относительно низкоселективный материал PIM-1;
- 2) низкопроницаемый и высокоселективный полиимид 6FDA-ODA (табл. 4).

Оба полимера обладают хорошей растворимостью в хлороформе и высокой термостабильностью. Свойства полимеров (табл. 5) дают возможность проводить необходимую процедуру активации металл-органического координационного полимера, заключающуюся в удалении из пор молекул растворителя, захваченных при синтезе.

Таблица 5. Характеристики использованных полимеров.

Полимер	Структура	T _с , °C	T _{разл.} , °C	P(O ₂), Баррер	(O ₂ /N ₂)	Лит.
PIM-1		-	350	580	3.2	[5]
6FDA-ODA		310	500	3.9	5.3	[6]

В целях приготовления материалов для газоразделительных мембран в виде тонких пленок, был проведен подбор условий для проведения синтеза металл-органического координационного полимера ZIF-8 в растворе полимерной матрицы, таким образом, чтобы образующийся мелкодисперсный ZIF-8 равномерно распределялся по всему объему. Чтобы избежать агломерации частиц образующегося ZIF-8, растворитель частично удаляли в ходе синтеза. Другим способом предотвращения образования крупных частиц наполнителя было использование ультразвуковой обработки реакционного раствора.

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 структурой нано-добавки (рис. 10).

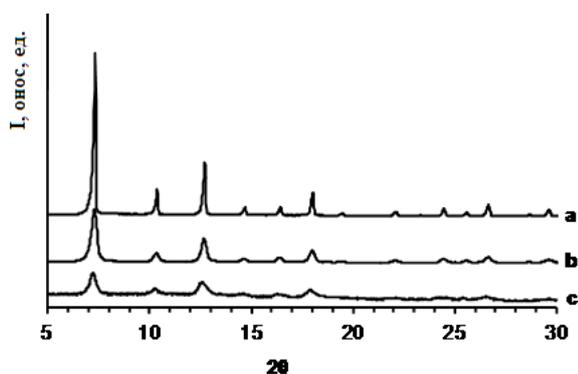


Рис. 10. Рентгенограмма ZIF-8 с размером частиц более 1 мкм (а), ZIF-8 с размером частиц менее 100 нм (б) и композиции ZIF-8/PIM-1(с).

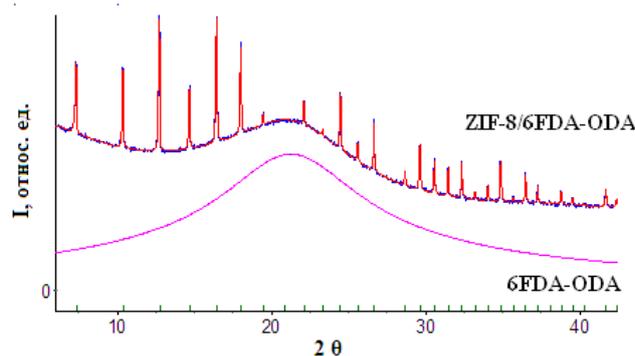


Рис. 11. Рентгенограмма образца ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %).

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. 10).

На рентгенограмме образца ZIF-8/6FDA-ODA (рис. 11) хорошо идентифицируется кристаллическая фаза ZIF-8, наложенная на аморфное гало полимера.

Величина удельной поверхности образца **1**, измеренная по адсорбции азота (БЭТ), близка к значению удельной поверхности ZIF-8 - 1200 м²/г (табл. 6, образец **4**). Величина удельной поверхности образца **2** (табл. 6) практически не отличается от значения этого параметра, измеренного для PIM-1 - 750 м²/г [5]. В то же время высокая удельная поверхность образца **3** (табл. 6) 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. Некоторые характеристики полученных композитных материалов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Новые композитные материалы ZIF-8/полимер, синтезированные *in situ*.

№	Полимерная композиция	Соотношение ZIF-8/полимер, вес. %	Суд., м ² /г	Примечания
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

Порошковые композитные материалы **2** и **3** с помощью ультразвукового воздействия были переведены в устойчивые дисперсии в хлороформе. Из этих суспензий были получены тонкие пленки, механическая прочность которых удовлетворяла проведению дальнейших испытаний их в качестве материалов для газоразделительных мембран.

Полученные методом *in situ* порошковые композитные материалы ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %), ZIF-8/ PIM-1 (80/20 вес. %) и ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) были исследованы методом ИК-спектроскопии.

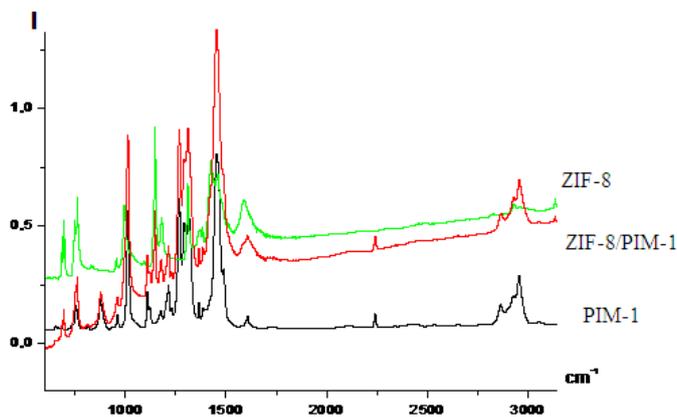


Рис.12. ИК-спектры ZIF-8, PIM-1 и смеси ZIF-8/PIM-1 (50/50 вес. %).

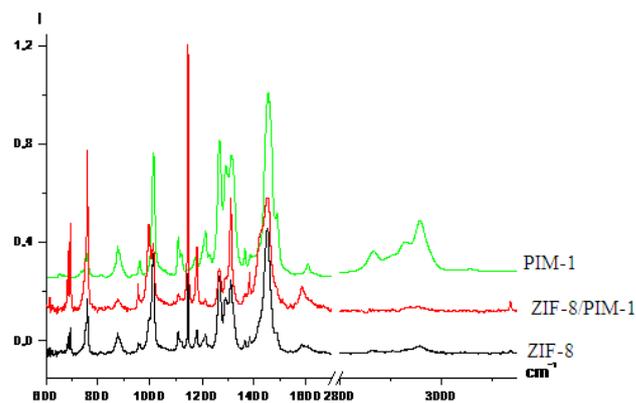


Рис.13. ИК-спектры ZIF-8, PIM-1 и смеси ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %).

На рис. 12 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. Как видно, положения основных полос поглощения исходных компонентов практически совпадают, что указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами.

Несколько иная картина наблюдается в ИК-спектре смеси состава ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) (рис. 13). В этом случае ИК-полосы поглощения PIM-1 проявляются очень слабо, а полосы ZIF-8 хорошо видны в ИК-спектре смеси, при этом они увеличиваются по интенсивности и их максимумы сдвигаются. Особенно это проявляется для полос 1583, 1146, 1012-996 cm^{-1} , т.е. в том интервале волновых чисел, которые соответствуют полосам поглощения связей C-C и C-N имидазольных колец. Наиболее интенсивные полосы PIM-1 в области 1100 cm^{-1} в ИК-спектре образца ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) также сдвинуты в длинноволновую область.

Обнаруженное для образца ZIF-8/PIM-1 (80/20 вес. %) перераспределение интенсивностей полос в высокочастотной области (1100 - 900 cm^{-1}), а также резкое возрастание интенсивности полос 1583 и 3134 cm^{-1} может свидетельствовать об изменениях в сопряженных связях PIM-1. Есть основания полагать, что при непосредственном контакте ZIF-8 с PIM-1 происходит взаимодействие электронной пары кислорода диоксольного кольца PIM-1 с катионом металл-органической структуры ZIF-8, что приводит к изменению в сопряженной системе имидазольных колец.

На рис. 14 представлены обзорный ИК-спектр полиимида 6FDA-ODA вместе с ИК-спектрами ZIF-8 и смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %), детализация этих спектров в области волновых чисел 700-1800 cm^{-1} представлена на рис. 15.

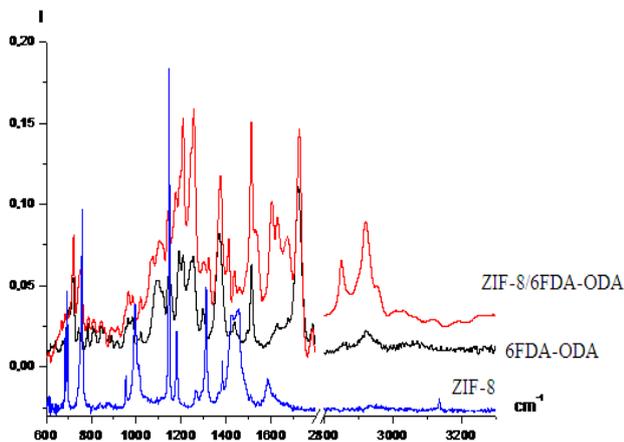


Рис. 14. ИК-спектр ZIF-8, 6FDA-ODA и смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) в области 600-3200 cm^{-1} .

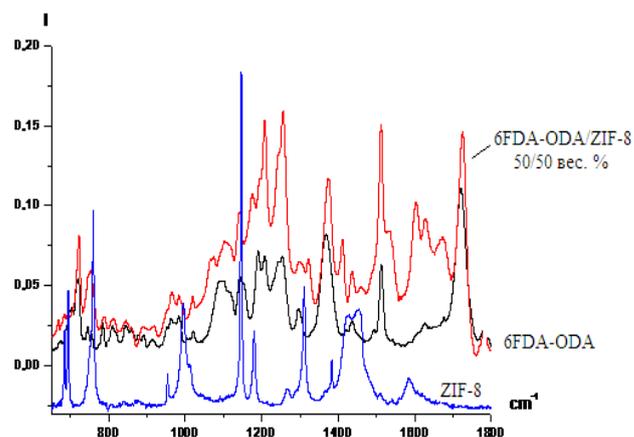


Рис. 15. ИК-спектр ZIF-8, 6FDA-ODA и смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) в области 700-1800 cm^{-1} .

В ИК-спектре смеси наблюдаются сильные изменения спектральных полос как для ZIF-8, так и для 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 увеличивается по интенсивности. В то же время, полоса 1147cm^{-1} (наиболее интенсивная в ИК-спектре ZIF-8) смещается в спектре смеси до 1142cm^{-1} , и ее интенсивность уменьшается. Также резко снижаются по интенсивности и несколько смещаются в длинноволновую область полосы деформационных колебаний имидазольных циклов 694 и 685cm^{-1} . Полосы валентных и деформационных колебаний СН в имидазольном кольце 3134cm^{-1} и 759cm^{-1} заметно уширяются и смещаются до 3125 и 753cm^{-1} , соответственно.

В ИК-спектре смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) наблюдаются существенные изменения в характере полос от полиимида 6FDA-ODA, обусловленные влиянием ZIF-8. В частности, изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения $\nu_{\text{as}}(1784\text{cm}^{-1})/\nu_{\text{s}}(1720\text{cm}^{-1})$ имидного цикла, при этом полоса ν_{s} смещается до 1725cm^{-1} . Полоса деформационных колебаний имидного цикла 1386cm^{-1} в ИК-спектре смеси проявляется при 1374cm^{-1} . Из этого следует, что имидный цикл полиимида 6FDA-ODA участвует во взаимодействии с ZIF-8, при этом снижается электронная плотность на связях C=O, что, возможно, приводит к частичному раскрытию имидного цикла. Заметные изменения в соотношении интенсивностей полос поглощения и сдвиги их максимумов наблюдаются в области $1260\text{-}1180\text{cm}^{-1}$, т.е. в том интервале волновых чисел, 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 , 1190cm^{-1} , в ИК-спектре образца смеси ZIF-8/6FDA-ODA (50/50 вес. %) наблюдаются полосы 1256 , 1207 , 1195cm^{-1} ,

соответственно, причем некоторые из этих полос «расщепляются» и имеют иное соотношение интенсивностей.

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

Наблюдаемые изменения ИК-полос, относящихся к ZIF-8, наблюдающиеся в ИК-спектре смеси ZIF-8/6FDA-ODA, можно связать с взаимодействием катионов ZIF-8 с электронно-донорными атомами полиимида 6FDA-ODA. Это может объясняться перераспределением π -электронной плотности в сопряженных кольцах полиимида 6FDA-ODA.

Таким образом, проведенные с помощью ИК-спектроскопии исследование ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA, полученных методом *in situ*, указывает на химическое взаимодействие синтезируемого металл-органического координационного соединения ZIF-8 с полимерами PIM-1 и 6FDA-ODA.

Результаты измерений газопроницаемости и селективности мембран ZIF-8/PIM-1 и ZIF-8/6FDA-ODA 50/50 вес. %

Из результатов, представленных в табл. 7, следует, что при сравнении чистого полимера PIM-1 с ZIF-8/PIM-1, селективности для 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 7. 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
ZIF-8/PIM-1	P	4620	2080	1620	495	6260	680
	α	9.3	4.2	3.3	--	12.6	1.4
ZIF-8/PIM-1 (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. Высказывают предположение, что спирты, являясь нерастворителями, 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 8. Коэффициенты диффузии и проницаемости, а также селективности газоразделения для 6FDA-ODA.

Газ	P , Баррер*	$D \times 10^8$, см ² /с	Газы	α
O ₂	1.41	1.84	O ₂ /N 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	0.2	0.1	CO ₂ /O ₂	6.2

Таблица 9. Коэффициенты диффузии и проницаемости, а также селективности газоразделения для ZIF-8/6FDA-ODA.

Газ	P , Баррер*	$D \times 10^8$, см ² /с	Газы	α
O ₂	1.13	1.16	O ₂ /N 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	0.1	0.04	CO ₂ /O ₂	4.9

При сравнении чистого полимера 6FDA-ODA с ZIF-8/6FDA-ODA наблюдалось улучшение селективности для пар газов CO₂/CH₄.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения композиционных мембран MOF-199/Al₂O₃, 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 H₂/He.

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

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/CO₂.
3. Для получения газоразделительных мембран со смешанной матрицей (МСМ) 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 H₂, He, O₂ в 3 раза, для CH₄ в 2.5 раза, для CO₂ в 1.5 раза. Для мембран, полученных на основе композиции ZIF-8/6FDA-ODA, увеличивается селективность для газовой пары CO₂/CH₄.
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 образующихся частиц ZIF-8 и улучшить газоразделительные свойства получаемых на их основе мембран.

Список цитируемой литературы

1. Wang, D. Schen, M. Bullock, M.L. Lau, S. Deng, F.R. Fitch, N.Q. Lemcoff, J. J. Semancin. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2002. - V. 55. - P. 217.
2. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – P. 8553-8557.
3. Chmelik, J. Karger, M. Wiebcke, J. Caro, J.M. van Baten, R. Krishna. Adsorption and diffusion of alkanes in CuBTC crystals investigated using infra-red microscopy and molecular simulations // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2009. - V. 117 - P. 22-32.
4. J. Gascon, S. Aguado, F. Kapteijn. Manufacture of dense coatings of Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1) on α -alumina // *Microporous Mesoporous Mater.* - 2008. - V. 113. - P. 132-138.
5. P.M. Budd, N.B. McKeown, B.S. Ghanem, K.J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Yu. Yampolskii, V. Shantarovich. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1// *J. Membr. Sci.* - 2008. - V. 325. - P. 851-860.
6. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, K. Okamoto. Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides // *Polymer.* - 1992. - Vol. 33. - P. 585-592.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Syrtsova D.A., Isaeva V.I., Barkova M.I., Teplyakov V.N, Kustov L.M. New composite membranes based on ZIF-8 for gas separation// Procedia Engineering. – 2012. – V. 44. - P. 1092-1094.
2. Алентьев А.Ю., Исаева В.И., Баркова М.И., Кустов Л.М. Синтез новых перспективных полимерных нанокомпозитных материалов для газоразделительных мембран на основе металл-органических каркасных соединений // Журнал Бутлеровские сообщения – 2013. – Т. 35. - № 7. – С. 45-49.
3. Исаева В.И., Баркова М.И., Кучеров А.В., Ермилова М.М., Орехова Е. В., Кустов Л.М., Ярославцев А.Б. Получение композиционных мембран на керамической основе с нанесенной металл-органической каркасной структурой MOF-199 и изучение их адсорбционных свойств // Российские нанотехнологии. – 2014. - Т. 9. - № 3-4.
4. Афонина Е.В., Исаева В.И., Ткаченко О.П., Капустин Г.И., Мишин И.В., Баркова М.И., Кустов Л.М. Синтез и исследование адсорбционных и структурных свойств металл-органических координационных полимеров основе ионов Zn^{2+} с лигандами различной природы // XIV Всероссийский симпозиум. Москва-Клязьма. - 2010. - с. 198.
5. Syrtsova D.A, Teplyakov V.N, Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. New composite membranes based on ZIF-8 for gas separation // EUROMEMBRANE-2012, London - 2012
6. Syrtsova D.A., Isaeva V.I., Barkova M.I., Teplyakov V.V., Kustov L.M. Gas separation properties of composite membranes with selective layer based on ZIFs // 12th International Conference on Inorganic Membranes, University of Twente, Enschede. -2012.
7. Syrtsova D.A., Isaeva V.I., Barkova M.I., Teplyakov V.V., Kustov L.M. Gas permeability of composite membranes based on ZIF-8. The 6th Membrane conference of Vysegrad Countries Permea 2013. Warsaw, Poland 2013, 15-19 September 2013.
8. Сырцова Д.А., Исаева В.И., Баркова М.И., Тепляков В.В., Кустов Л.М., Ефимова Е.А. Новые композиционные мембраны на основе ZIF-8 для разделения газов. г. Владимир, МЕМБРАНЫ - 2013.
9. Исаева В.И, Сырцова Д.А., Ермилова М.М, Баркова М.И., Тепляков В.В., Кустов Л.М. «Создание тонких слоев нанопористых металл-органических каркасных структур на носителях различной природы». Материалы Всероссийской конференции с международным участием Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности, Москва-Клязьма, 14-18 Апреля 2014
10. Isaeva V. I. Barkova M.I., Ermilova M.M, Mironova E.A., Kucherov A.V., Kustov L.M. “The preparation of the integrated metal-organic framework on ceramic support under mild conditions” Материалы 17^{ой} Международной Цеолитной Конференции (IZC2013), FC-O-06, Москва, 7-12 Июля, 2013. С. 211.