

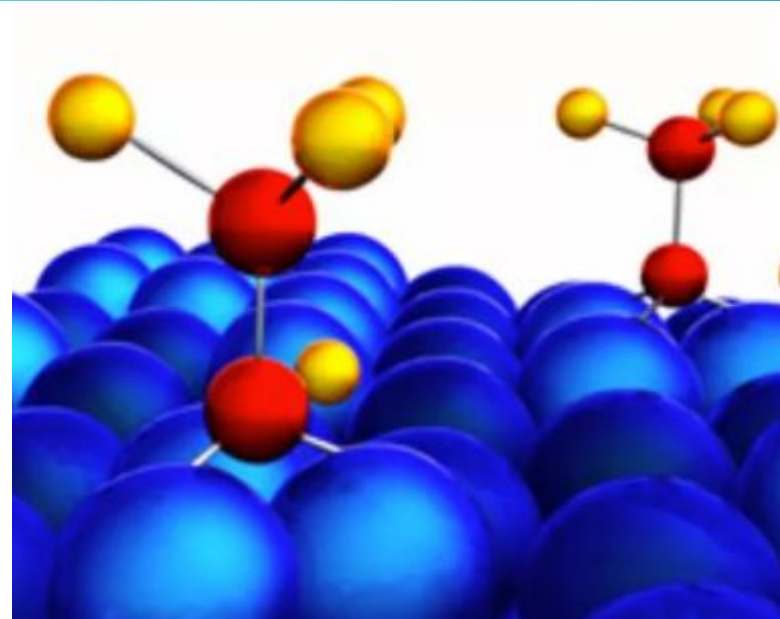


# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ

## «Адсорбция»

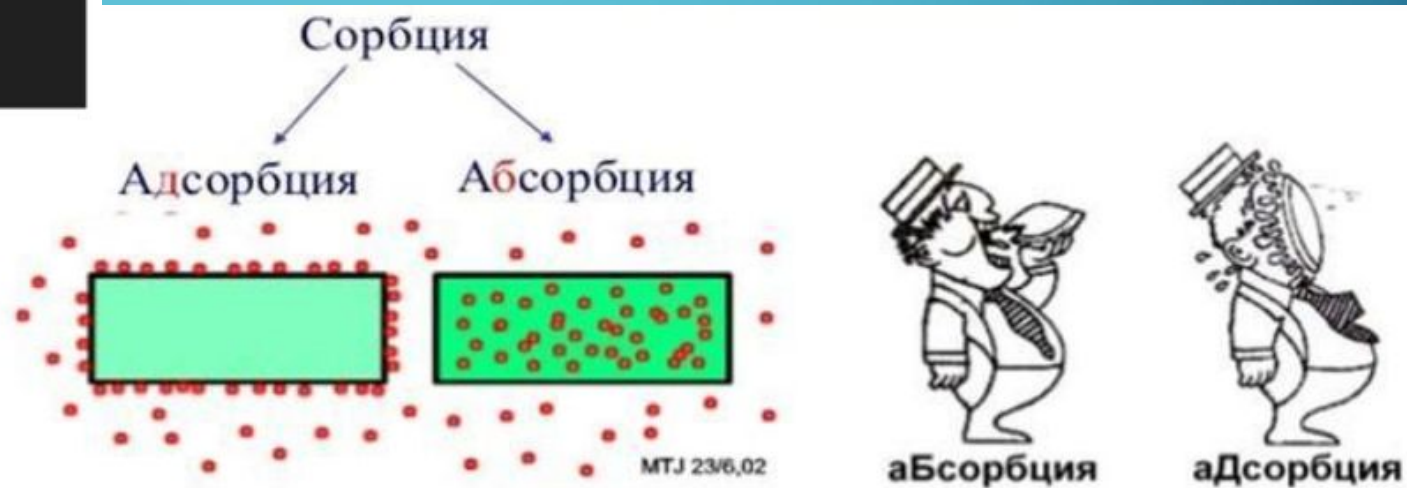
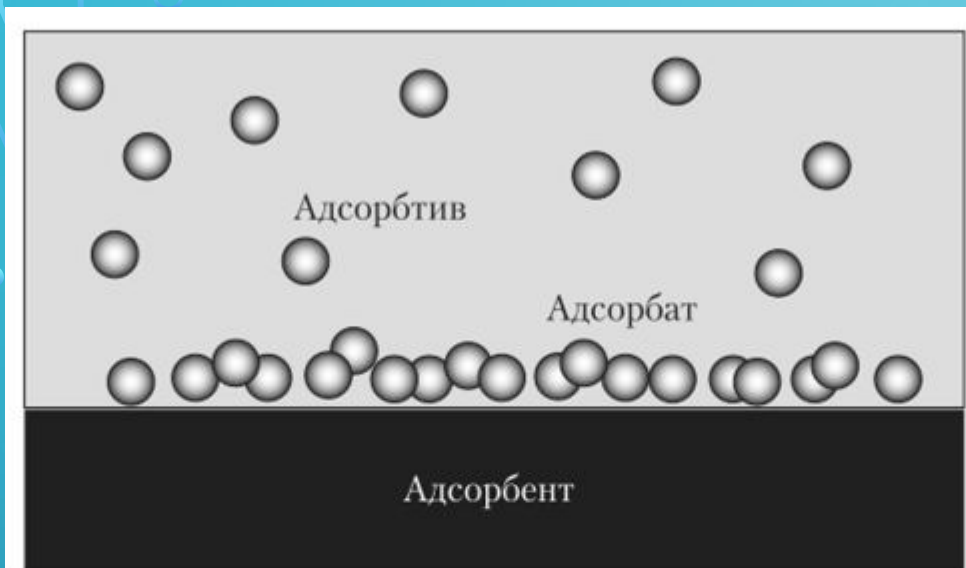
- **Адсорбция** (лат. *ad* — на, при; *sorbeo* — поглощаю) — это, в широком смысле, процесс изменения **концентрации** у поверхности раздела двух **фаз**, а в более узком и употребительном — это повышение концентрации одного вещества (газ, жидкость) у поверхности другого вещества (жидкость, **твёрдое тело**).



$$\Gamma = \frac{v^s - v}{S}, \text{МОЛЬ} / \text{ДМ}^2$$

$$\alpha = \frac{v^s}{m}, \text{МОЛЬ} / \text{КГ}$$

$$\alpha = \frac{m^s}{m}, \text{КГ} / \text{КГ}$$



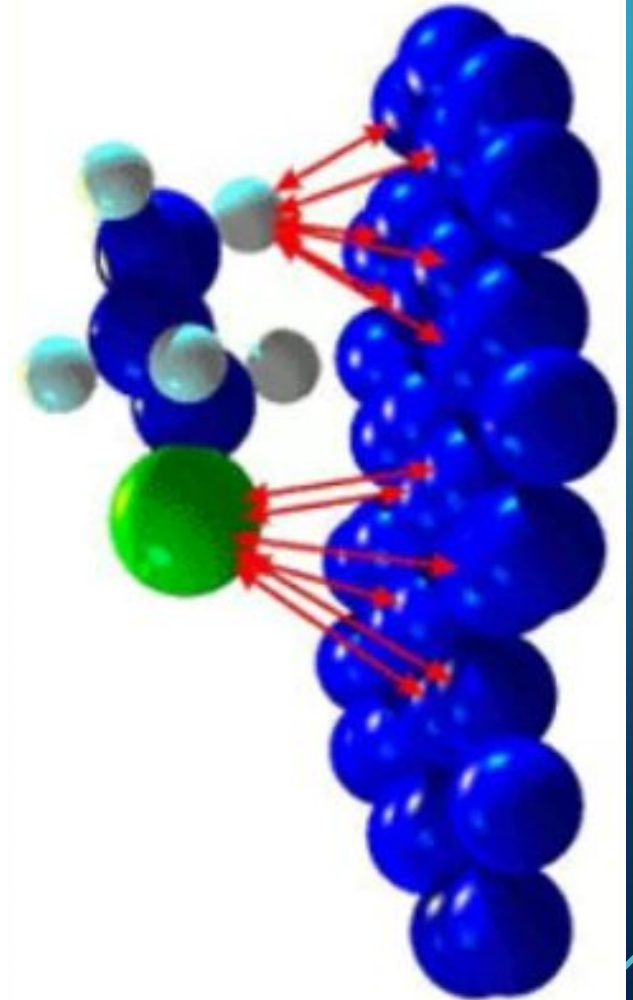
**Сорбент (адсорбент, абсорбент)** – поглощающее вещество

**Сорбат (адсорбат, абсорбат)** – вещество, которое поглотилось

**Сорбтив (адсорбтив, абсорбтив)** – вещество, которое поглощается

## Факторы, влияющие на скорость адсорбции газов и паров

- Природа веществ
- Смачивание поверхности
- Величина удельной поверхности
- Температура
- Концентрация и давление пара или газа



## Природа веществ

- Неполярные адсорбенты хорошо адсорбируют неполярные вещества
- Полярные адсорбенты хорошо адсорбируют полярные вещества
- Чем больше величина смачиваемости сорбента веществом, тем лучше оно будет адсорбироваться на нем



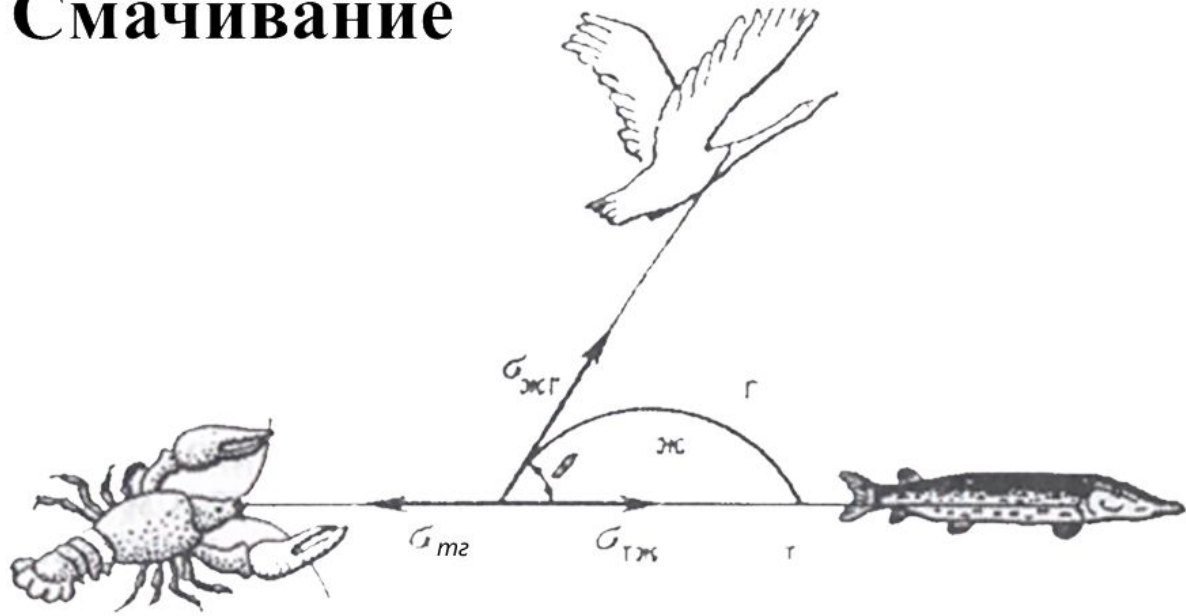
## Полярные

- силикагель ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>
- алюмогель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- глины,
- оксиды
- карбонаты

## Неполярные

- сажу (аморфный углерод),
- активированный уголь,
- тальк ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),
- фторопласты

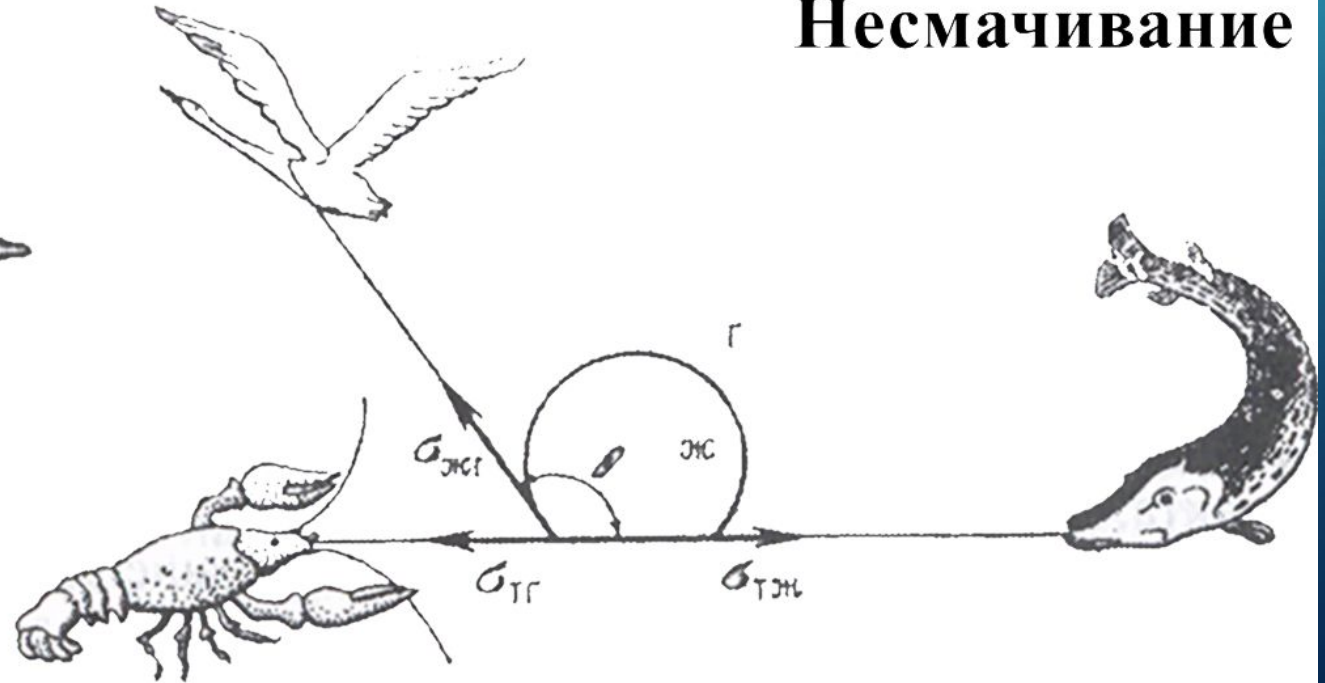
# Смачивание



$$\theta \rightarrow 0^\circ \quad (\sigma_{ТВ/\Gamma} - \sigma_{ТВ/Ж}) > \sigma_{Ж/\Gamma}$$

$\theta < 90^\circ$  гидрофильная

# Несмачивание



$$\sigma_{ТВ/\Gamma} < \sigma_{ТВ/Ж}$$

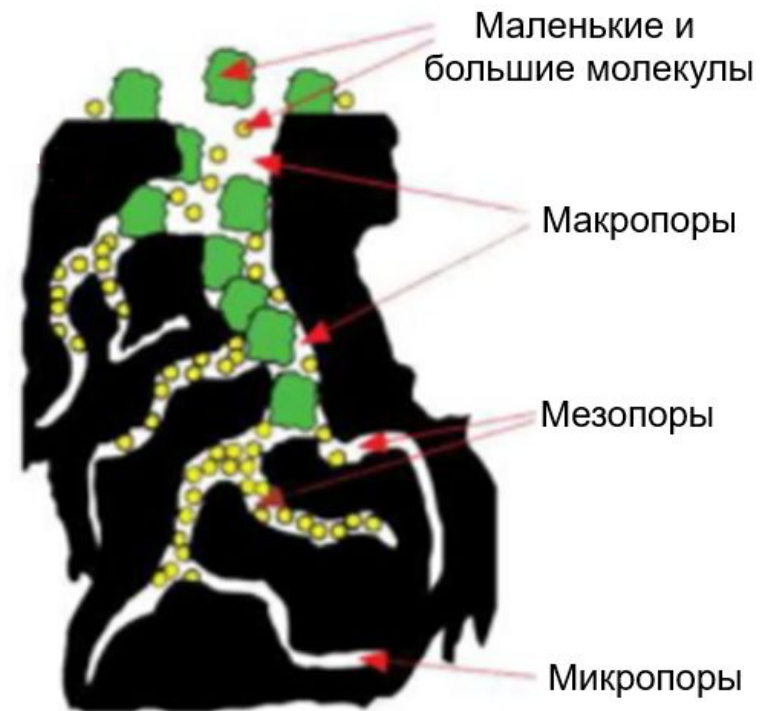
$\theta > 90^\circ$  гидрофобная

$\theta$  – определяется экспериментально

## Величина удельной поверхности

$$S_{\text{удель}} = \frac{S}{m}$$

- Чем выше величина удельной поверхности, тем лучше идет адсорбция (активированный уголь, высокодисперсные металлы и их оксиды, силикагель)



### Адсорбенты

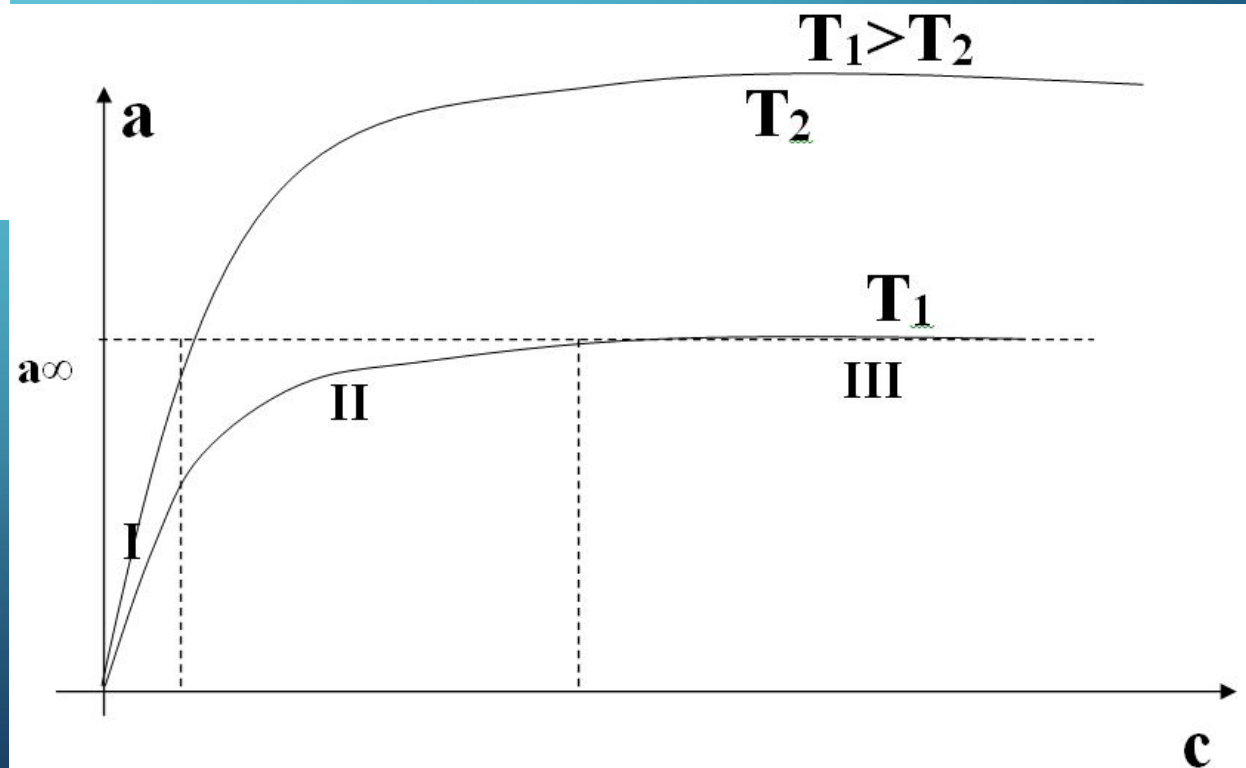
Непористые  
 $\text{TiO}_2$   $\text{SiO}_2$   
 $\text{BaSO}_4$   
 $\text{ZnSO}_4$

Пористые:  
1. Макропористые  
( $r > 100-200 \text{ нм}$ ,  $S 0,5-2 \text{ м}^2/\text{г}$ )  
Ленгмюр  
2. Переходнорпористые  
( $r 1,5 - 100 \text{ нм}$ ,  $S 10-500 \text{ м}^2/\text{г}$ )  
3. Микропористые  
( $r 0,5-1,5 \text{ нм}$ ,  $S 500-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Сахарная пудра  $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  
Акт. уголь  $500000 \text{ м}^2/\text{кг}$ , 1 таб.  $125 \text{ м}^2$ .

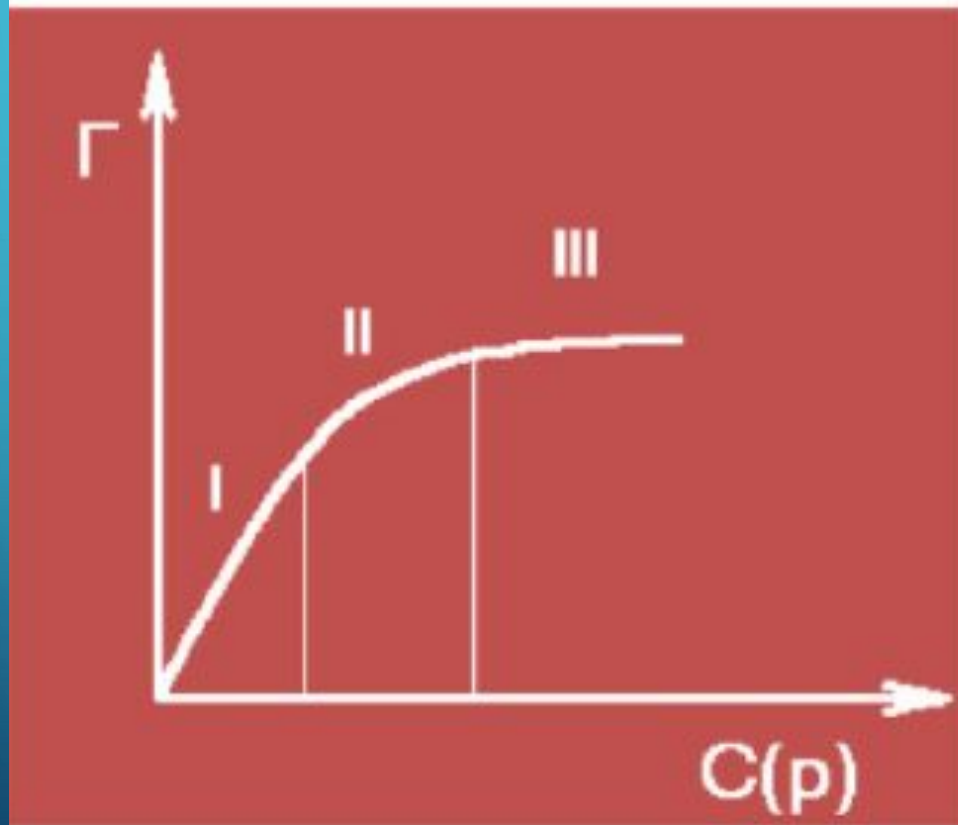
## Температура и давление

- Адсорбция – процесс экзотермический; повышение температуры снижает величину адсорбции
- При повышении концентрации, давления пара или газа, величина адсорбции увеличивается



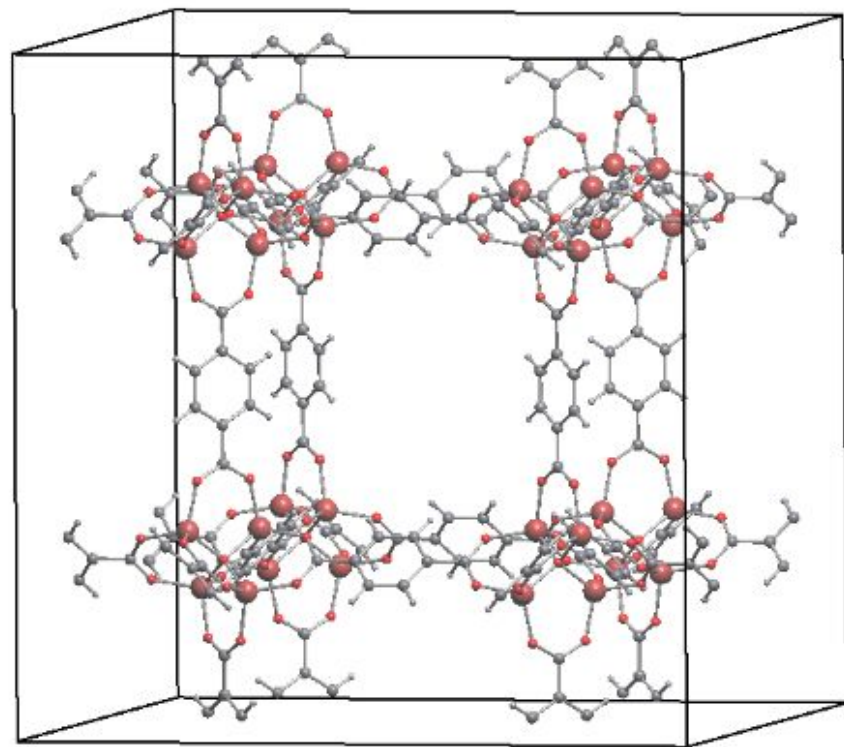


# Изотерма адсорбции



- I – адсорбция прямо пропорциональна концентрации
- II – скорость адсорбции уменьшается, зависимость теряет прямопропорциональный характер
- III – скорость адсорбции не увеличивается, величина адсорбции максимальна

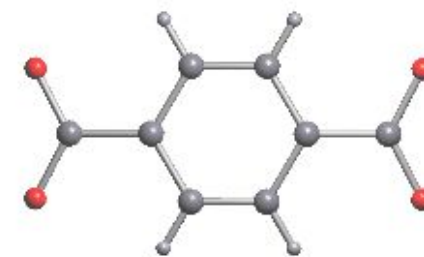
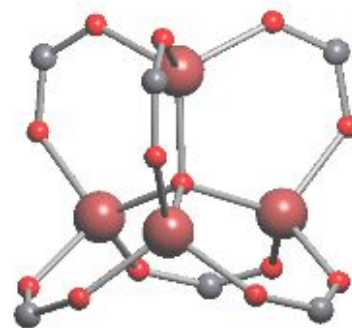
Металл-органические каркасы – потенциально пористые сшитые периодичные координационные полимеры, построенные из органических лигандов и катионов металлов.



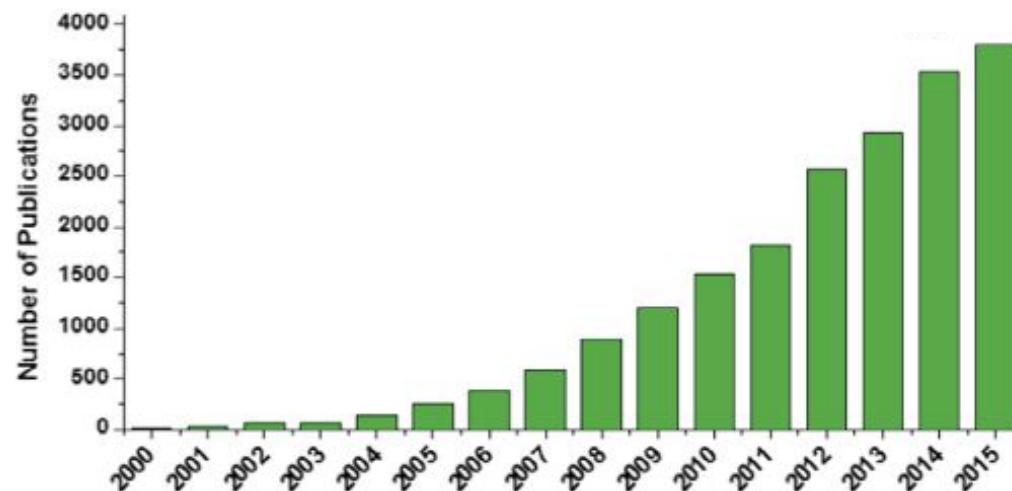
MOF-5



Комплексная группировка

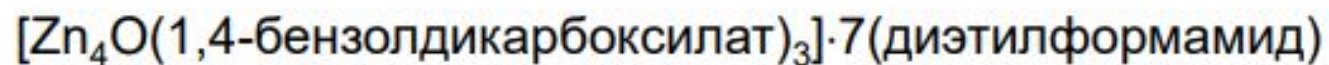
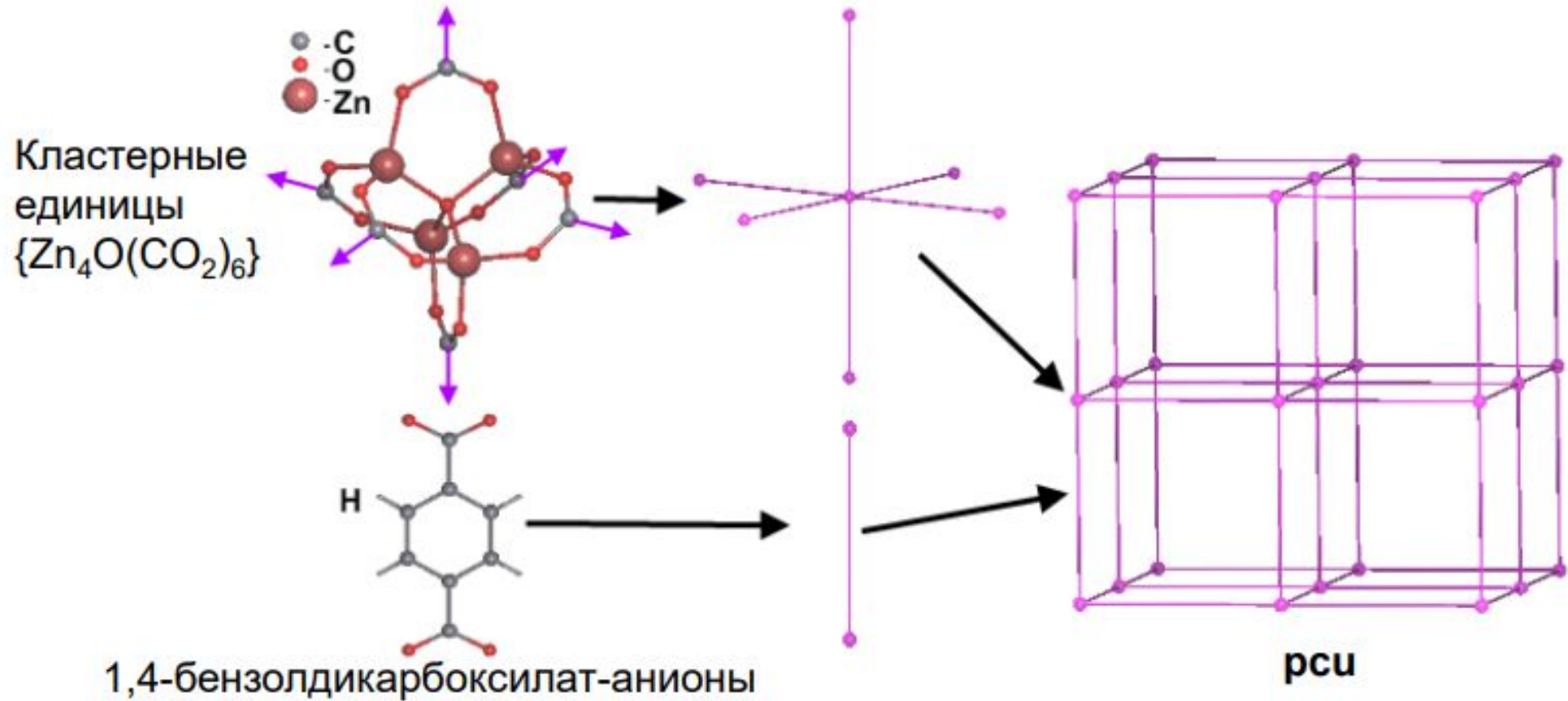


Линкер

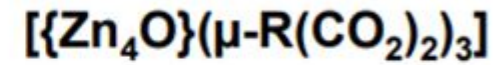
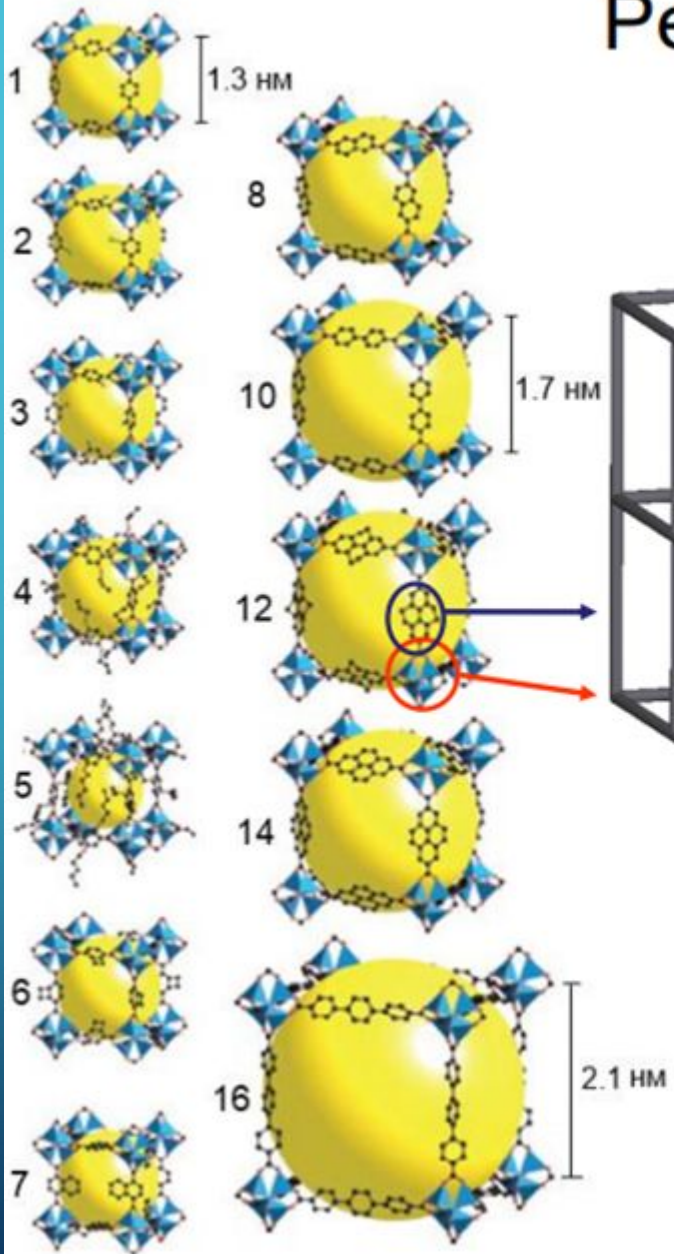


# Топология каркаса

## Координация вторичных строительных единиц



# Ретикулярная химия



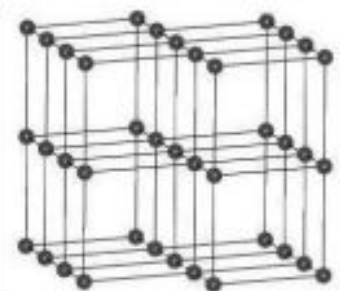
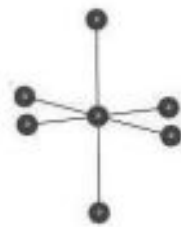
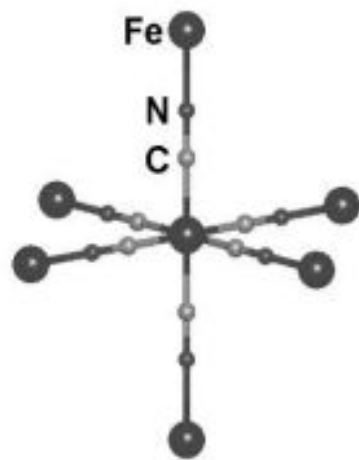
Одинаковая топология связывания строительных единиц в каркас;  
*топологический тип* – сетка **рси** (примитивная кубическая решетка)

# Геометрико-топологические корреляции

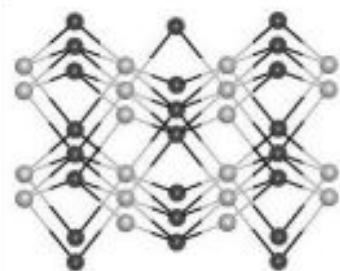
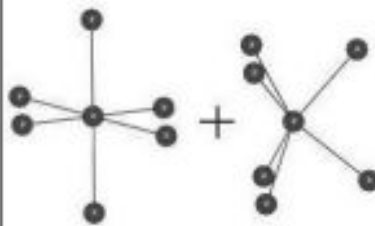
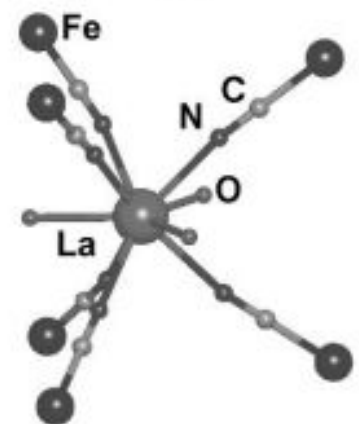
Комплексная группировка

Координационная фигура

Базовая сетка



pcu



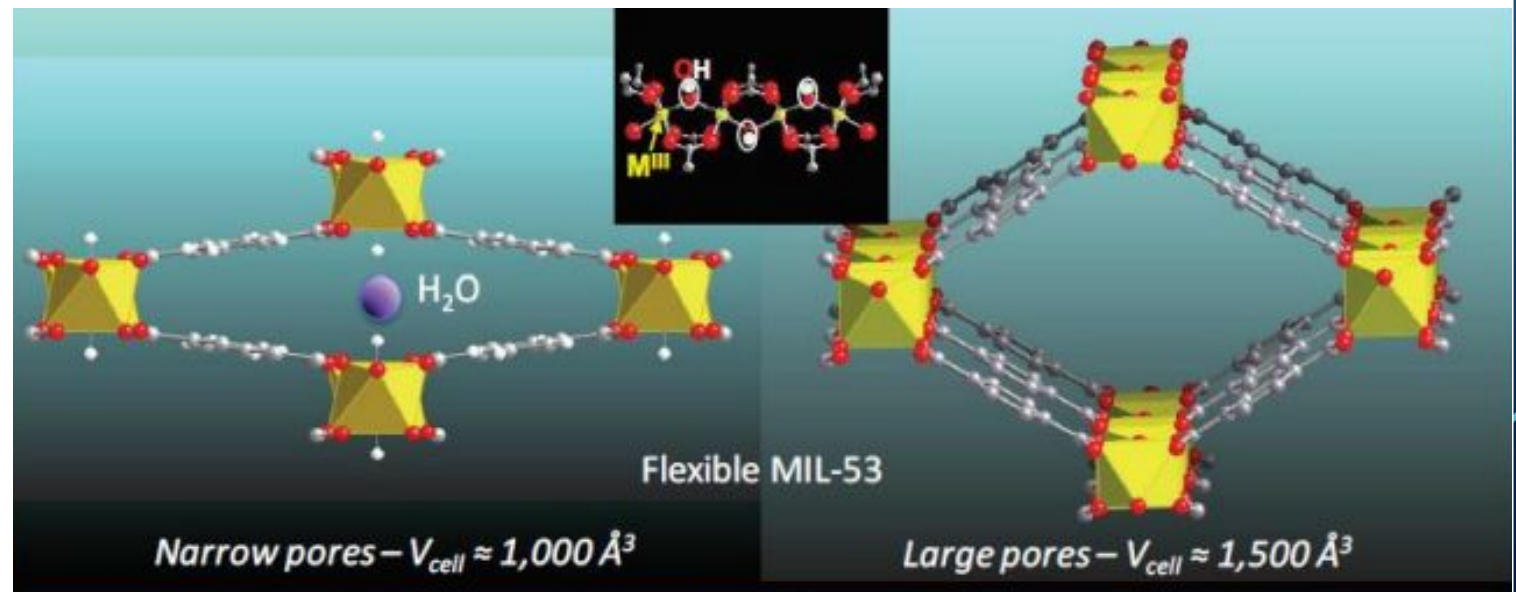
nia



aca

# Особенности металлоорганических соединений

1. Высокая удельная пористость до  $6000 \text{ м}^2/\text{г}$   
(активированный уголь –  $500\text{-}1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , цеолиты  $400\text{-}600 \text{ м}^2/\text{г}$ )
2. Различная форма пор
3. Отсутствует объема, недоступного для поглощаемого вещества
4. Эластичность каркаса
5. Низкая термо- и водостойкость



# Хранение метана

1. Сжижение газа

2. Сжатие газа

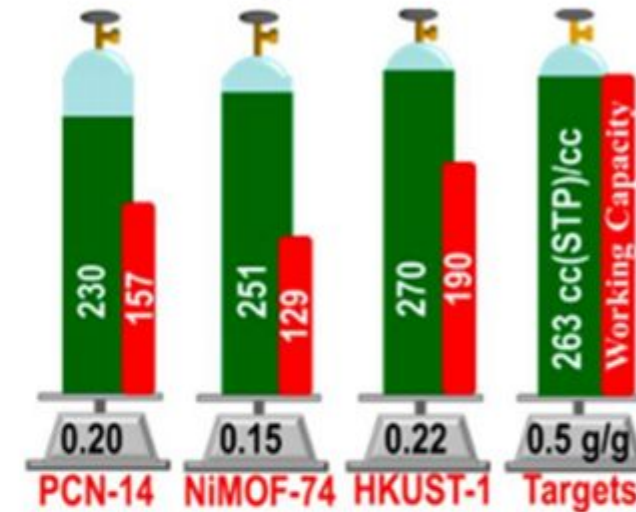
3. Адсорбция газа

600 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> при сжижении 110 К

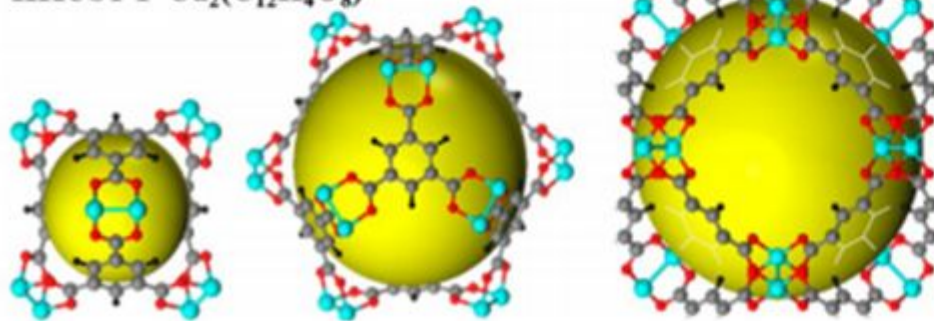
250 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> при сжатии 250 атм и 298 К

Basolite® C 300 (медь бензол-1,3,5-трикарбоксилат, Cu-BTC MOF, HKUST-1)

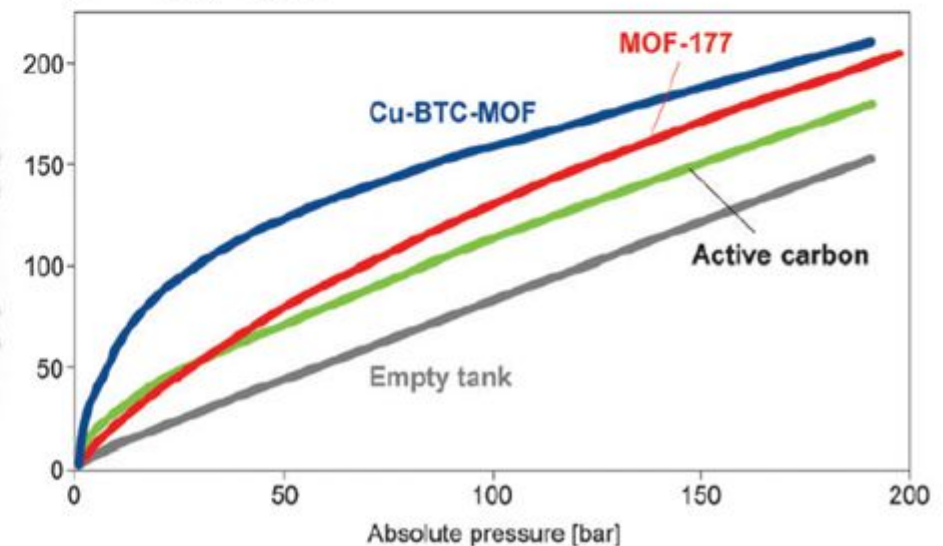
225 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> при 35 атм и 25 °С



HKUST-1 Cu<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)



CH<sub>4</sub> uptake [g<sub>CH<sub>4</sub></sub> / L<sub>material</sub>]



# Хранение водорода

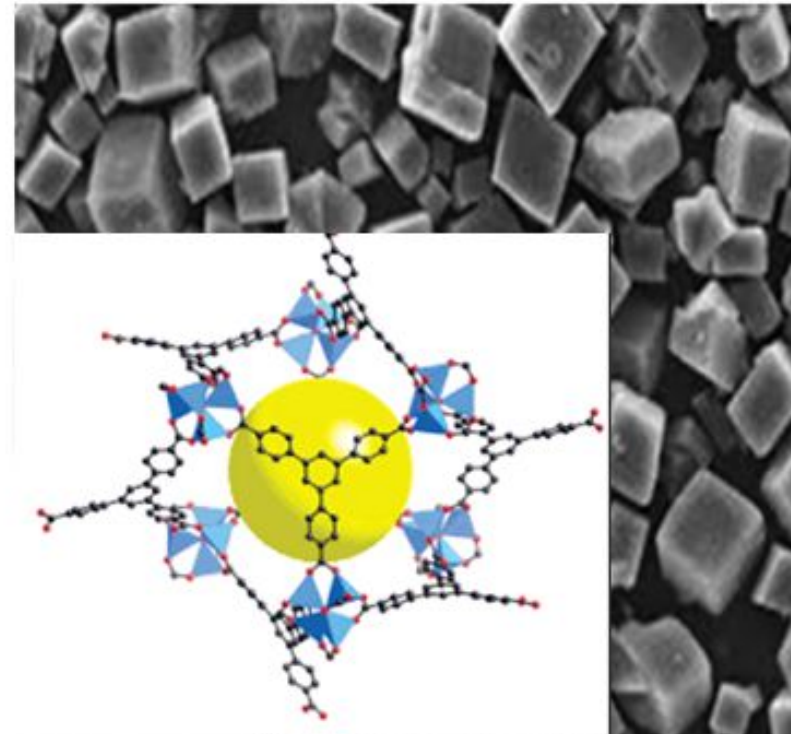
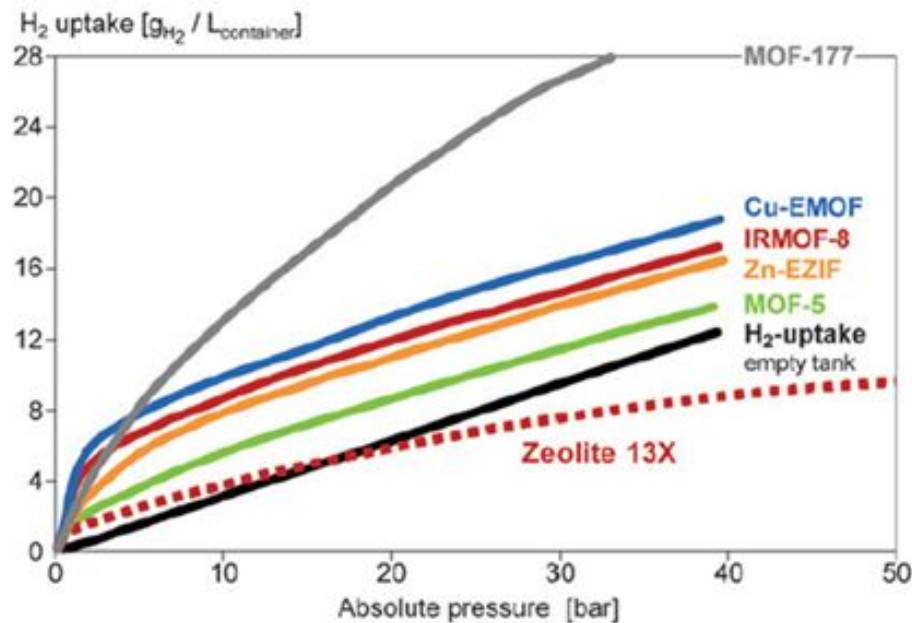
Температура кипения 20 К  
Критическая температура 38 К  
Плотность 70.8 кг/м<sup>3</sup> при 20 К и 1 атм  
1–2 кг на 100 км пути

Емкость существующих танкеров  
3.4–4.7 масс.% и 14–28 кг/м<sup>3</sup>

Цель: 81 кг/м<sup>3</sup>

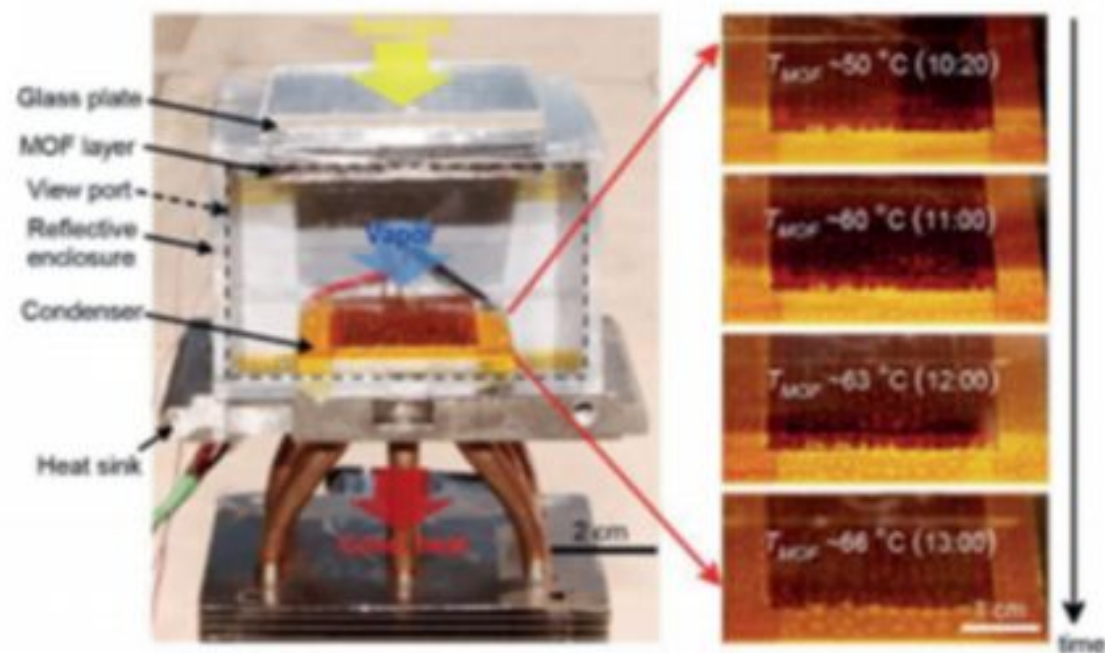
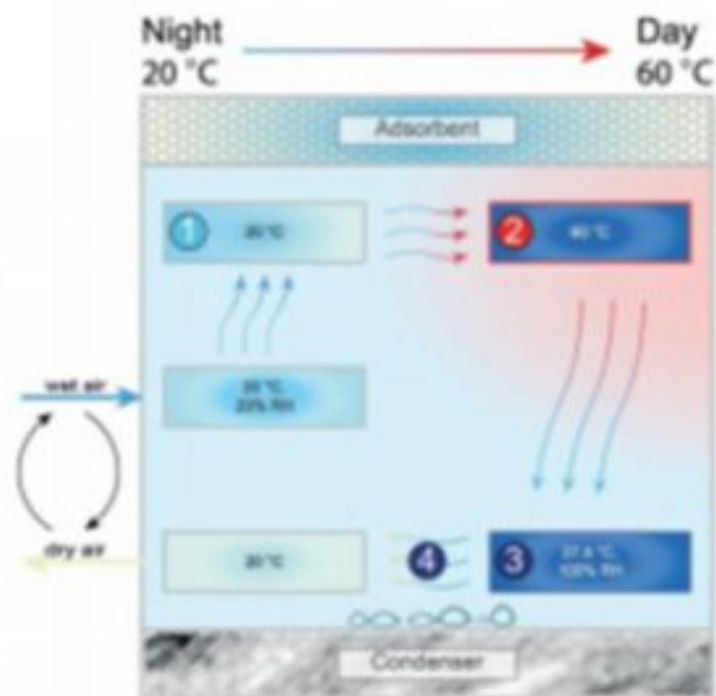
[O. M. Yaghi et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4670]

MOF-177 ZnO<sub>4</sub>(BTB)<sub>2</sub> BTB - 1, 3, 5-трибензоатбензол



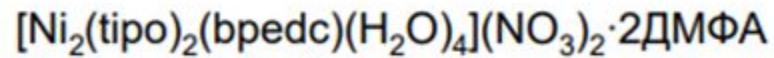


## Извлечение воды из воздуха в пустыне



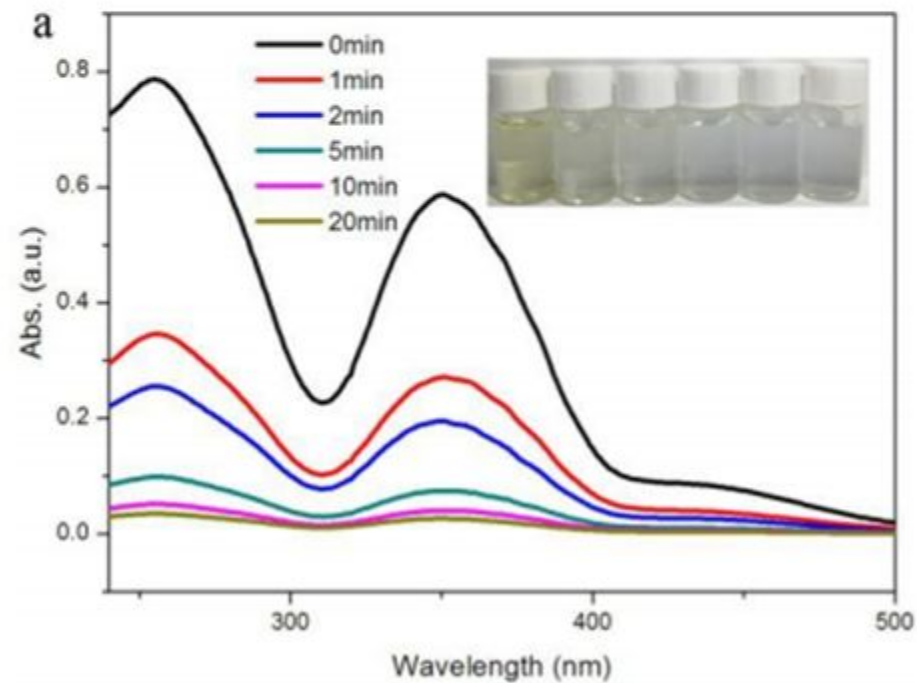
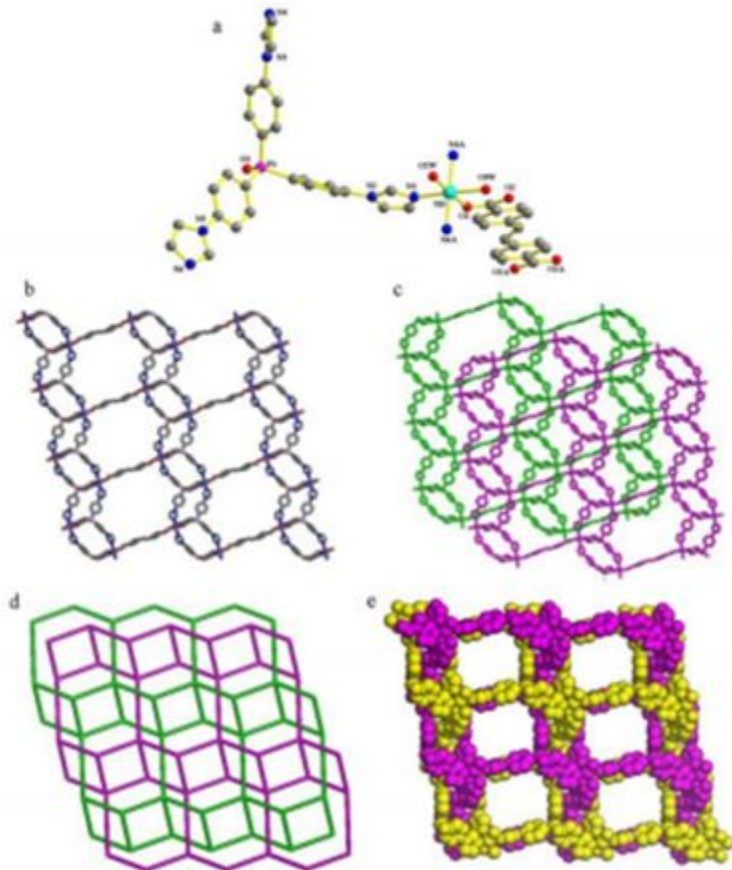
<https://www.youtube.com/watch?v=-6T3ICXWqjc> *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704304  
<https://www.youtube.com/watch?v=dvwmZKqPgKQ>

# Сорбция ионов Дихромат анион

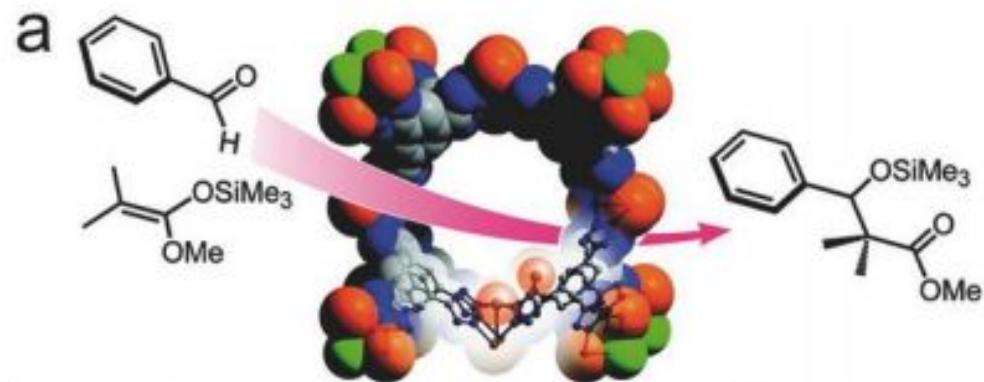


tiro = трис[4-(1H-имидазол-1-ил)фенил]фосфин оксид

H<sub>2</sub>bredc = 4,4'-этен-1,2-диилдибензоат

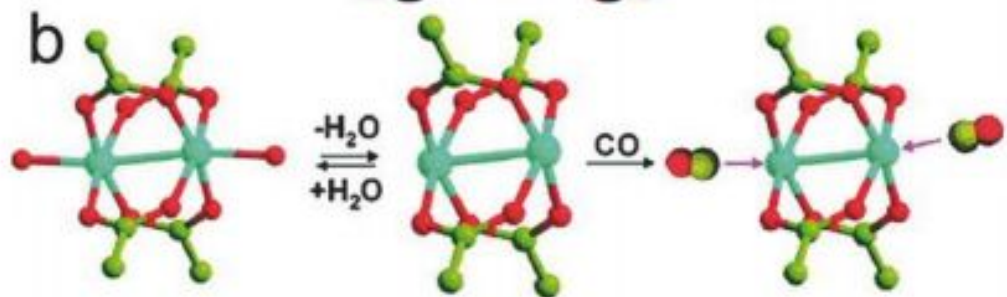


# Катализаторы



Органический синтез

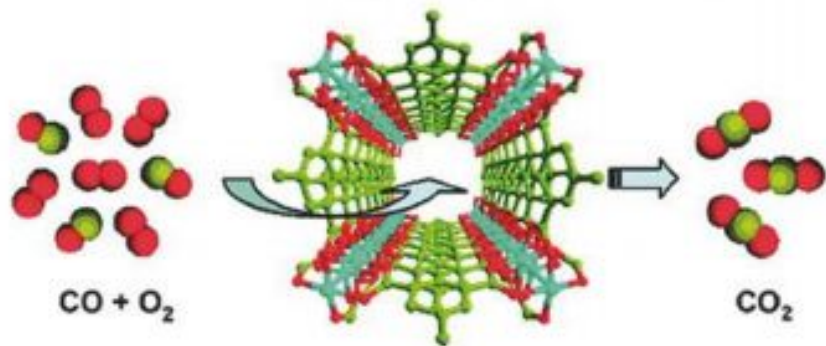
$\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3\text{BTT}_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$   
( $\text{H}_3\text{BTT}$  = 1,3,5-бензолтрис(тетразол-5-ил))  
S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 5854



Окисление CO до CO<sub>2</sub>

Cu(mipt) (mipt = 5-метилизофталат)

R.-Q. Zou, H. Sakurai, S. Han, R.-Q. Zhong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 8402

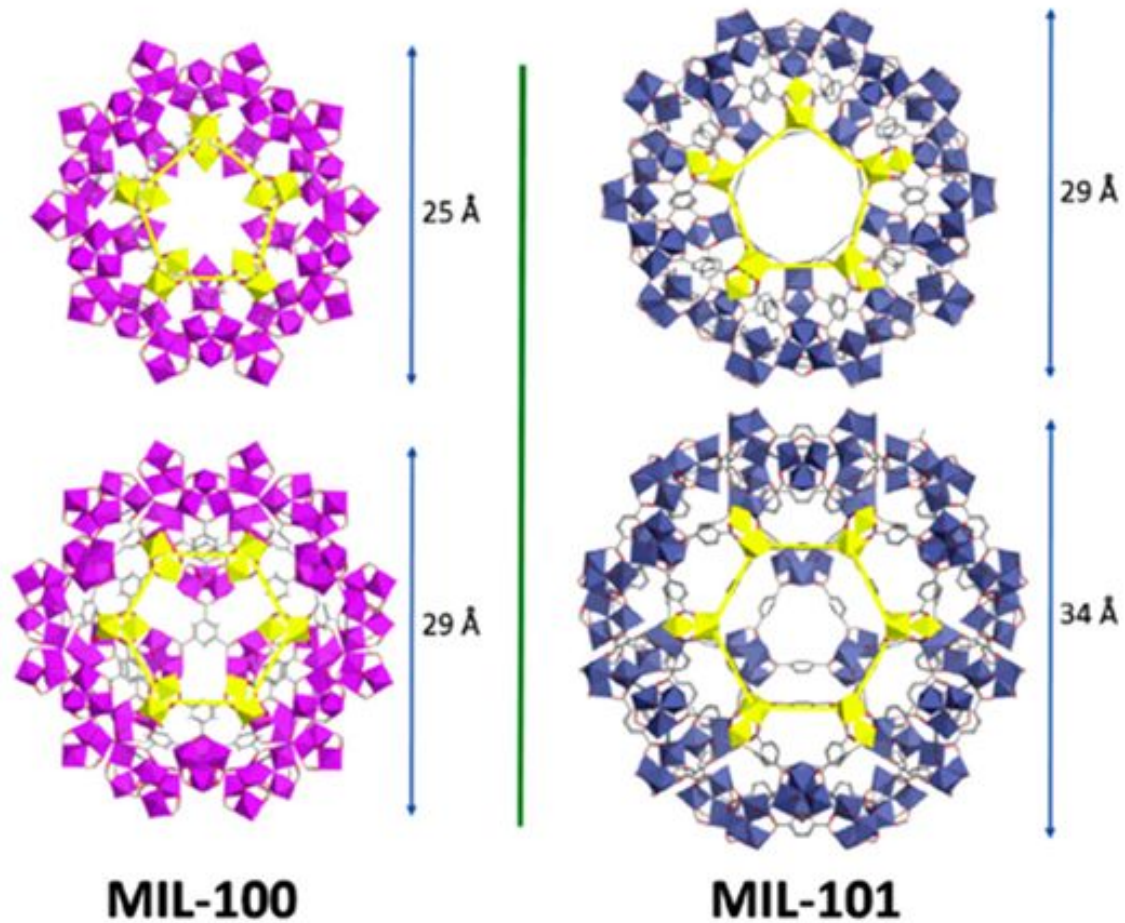


# Адресная доставка лекарств

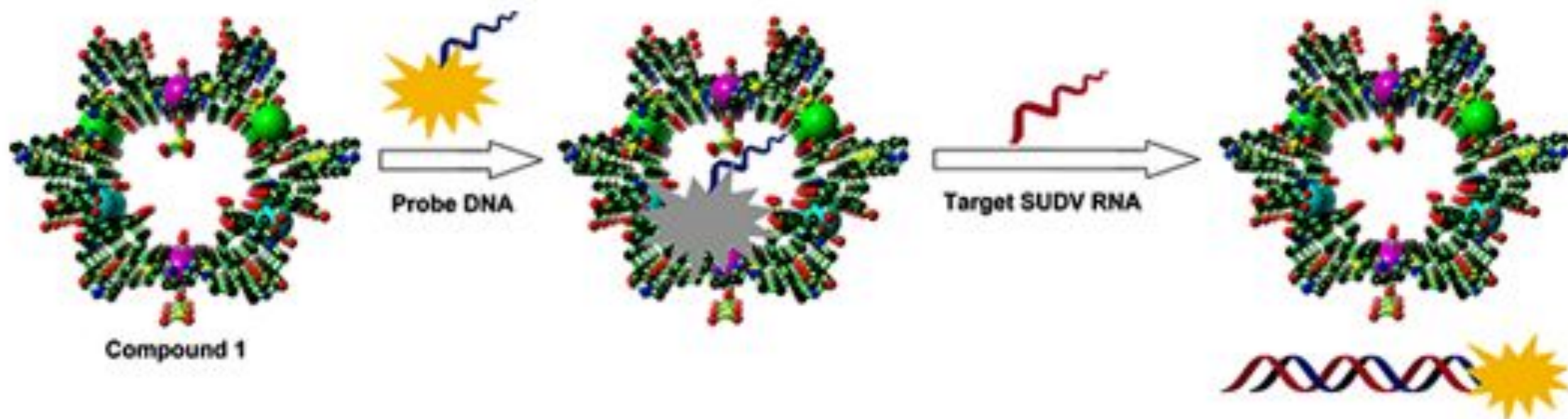
MOF-705: ионы Na, L-аспартам

MIL-100 (Fe) до 25% бисульфат

MIL 101 (Cr) 1,4 г ибупрофена на 1 г

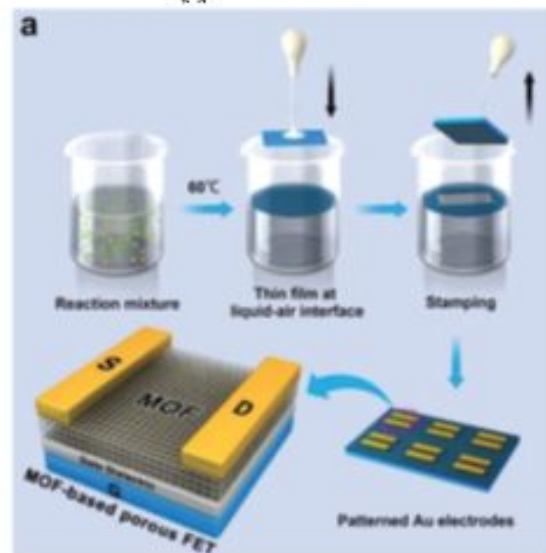
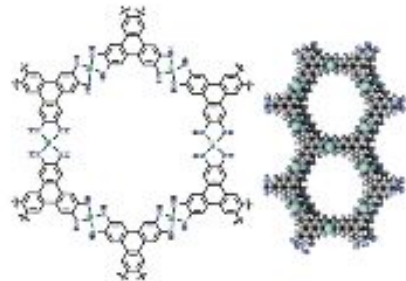


## Анализ на ДНК вируса

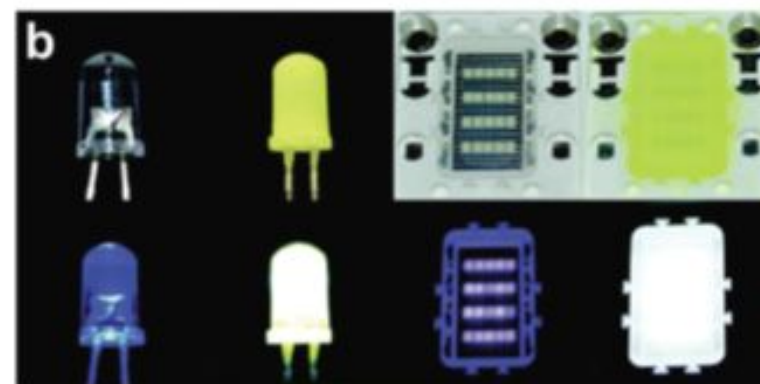
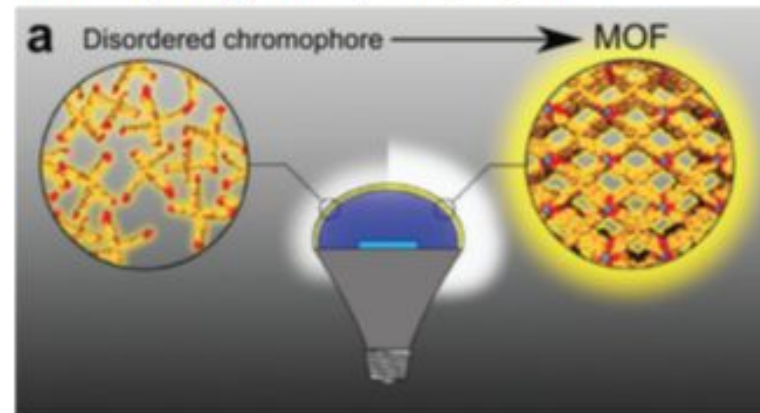


# Электрические устройства

$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  (2,3,6,7,10,11-гексааминотрифенилен)  
Ширина запрещенной зоны 0.1 эВ  
Проводимость 40 См/см



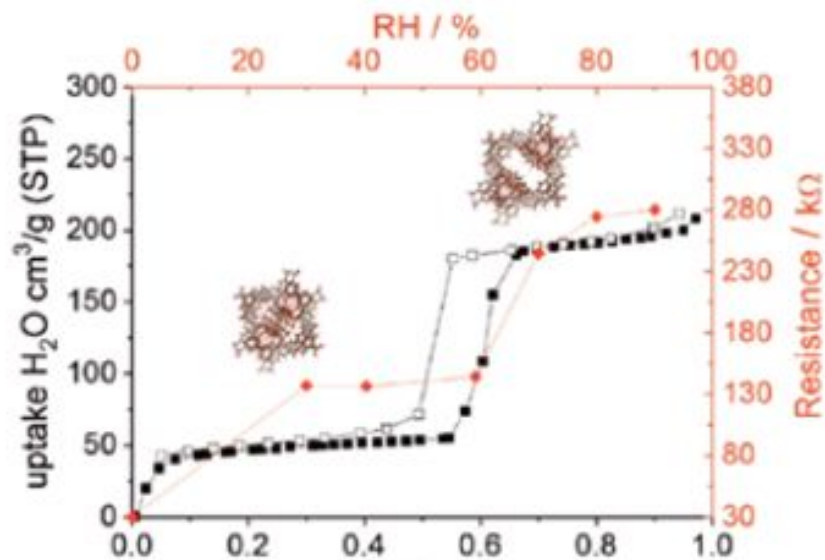
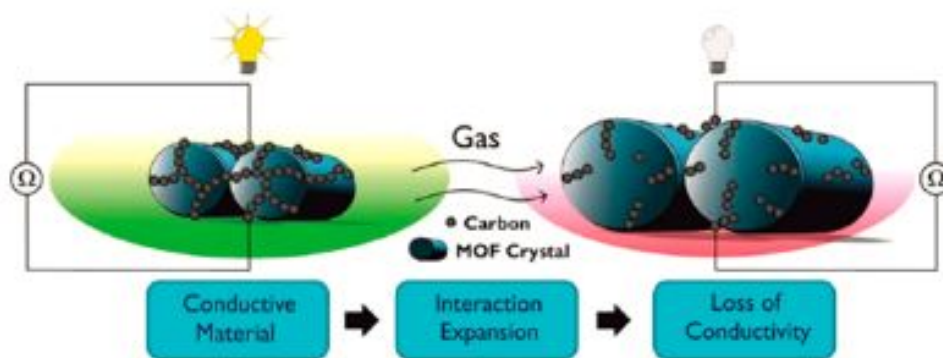
W. P. Lustig, F. Wang, S. J. Teat, Z. Hu, Q. Gong and J. Li, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 7250



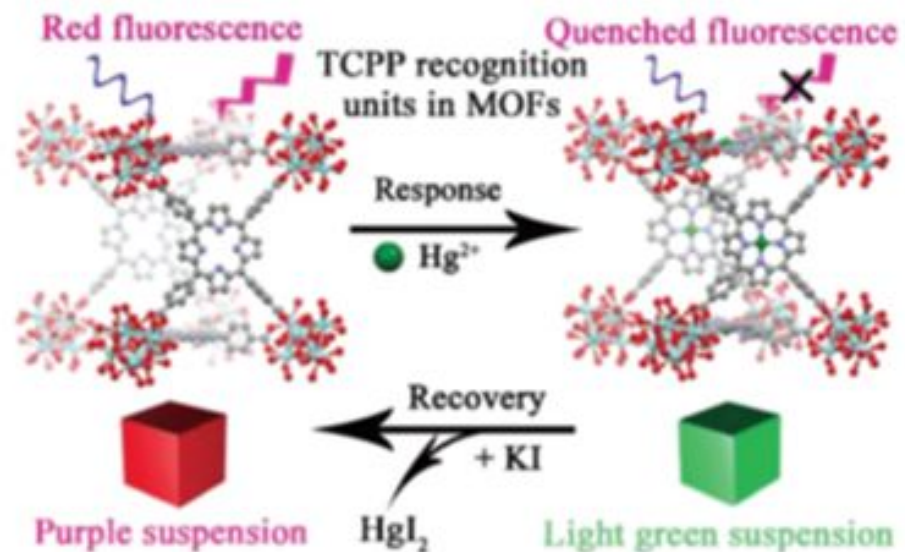
Z. Hu, G. Huang, W. P. Lustig, F. Wang, H. Wang, S. J. Teat, D. Banerjee, D. Zhang and J. Li, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 3045

# Сенсоры

## Детектирование по потере электропроводимости



## Детектирование Hg<sup>2+</sup> по гашению люминесценции



$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_{10}(\text{TCPP})_{1.5}] \cdot x\text{Solv}$ , PCN-224,  
(H<sub>4</sub>tcpp = тетракис(4-карбоксифенил)-порфирин)

J. Yang, Z. Wang, Y. Li, Q. Zhuang, W. Zhao and J. Gu,  
*RSC Adv.*, **2016**, 6, 69807