

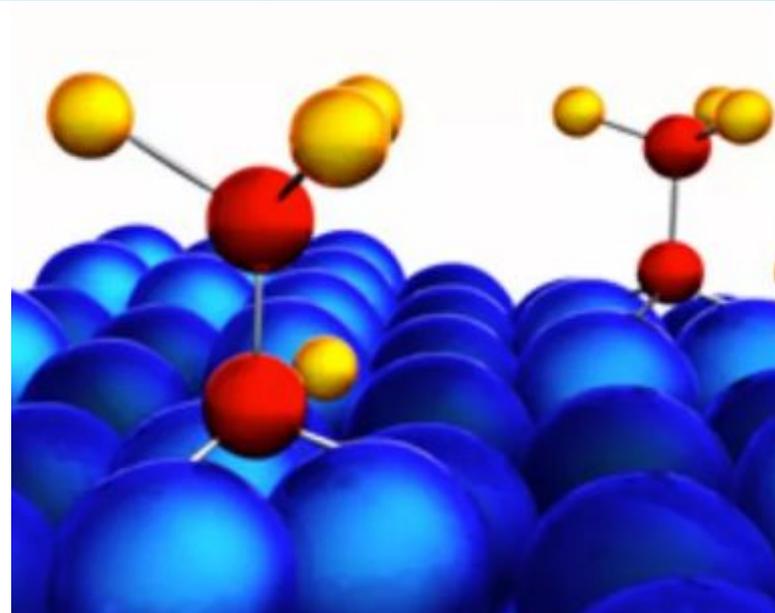


МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ

«Адсорбция»

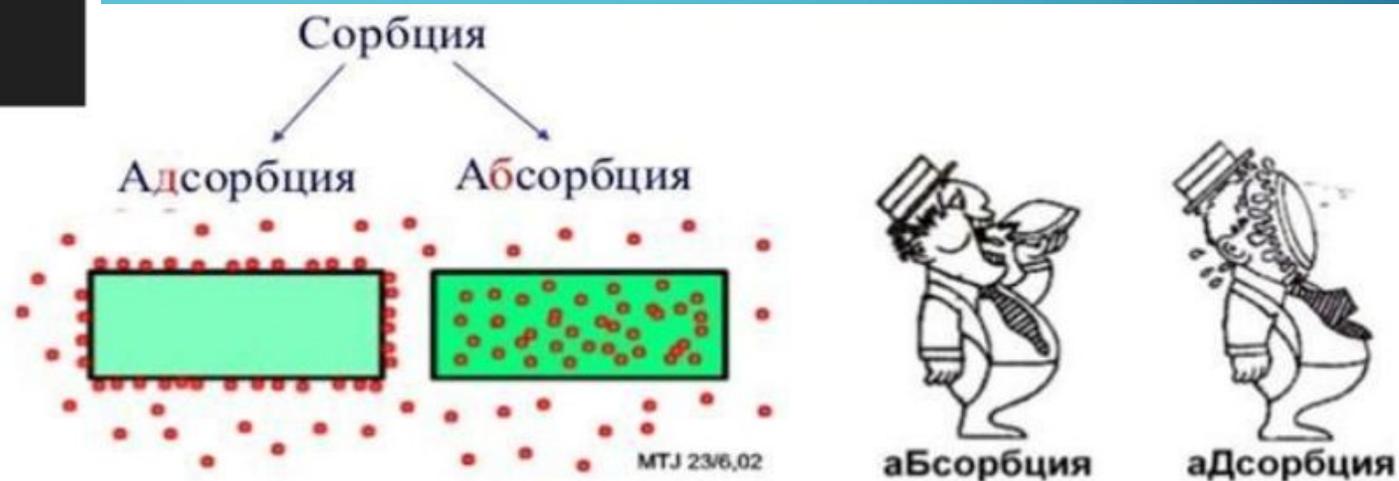
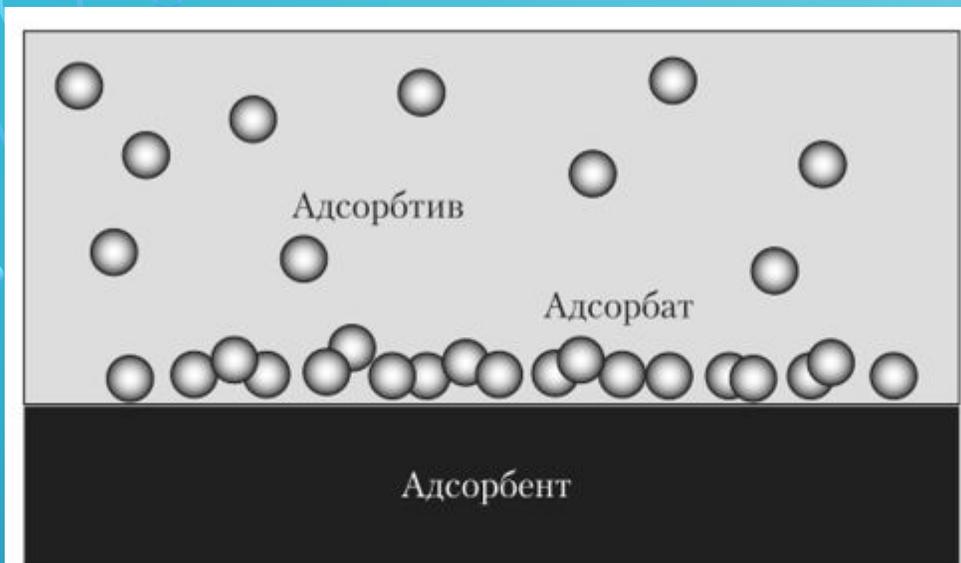
- **Адсорбция** (лат. *ad* — на, при; *sorbeo* — поглощаю) — это, в широком смысле, процесс изменения **концентрации** у поверхности раздела двух **фаз**, а в более узком и употребительном — это повышение концентрации одного вещества (газ, жидкость) у поверхности другого вещества (жидкость, **твёрдое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



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

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

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



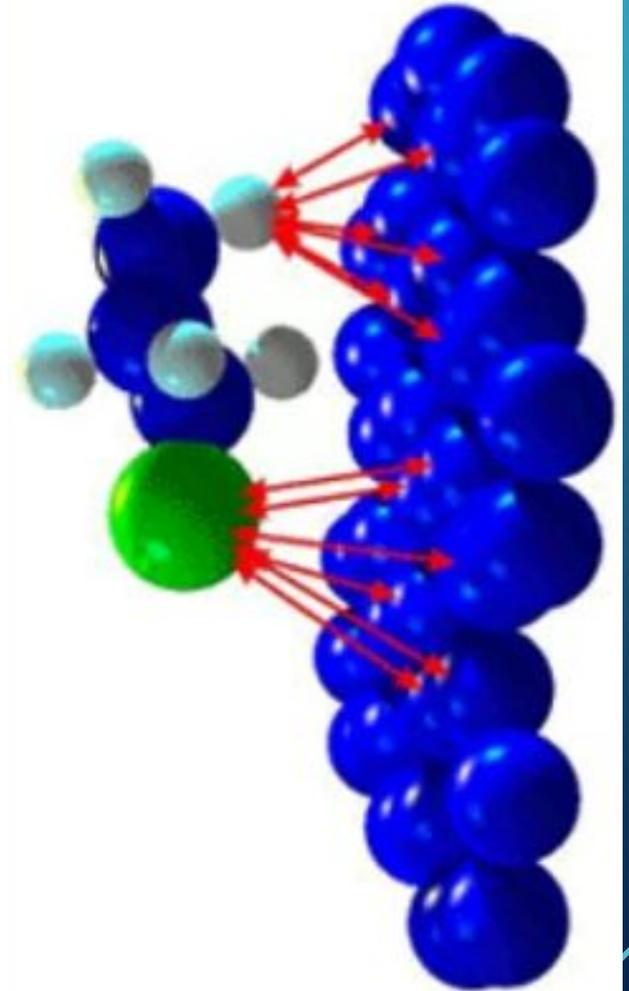
Сорбент (адсорбент, абсорбент) – поглощающее вещество

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



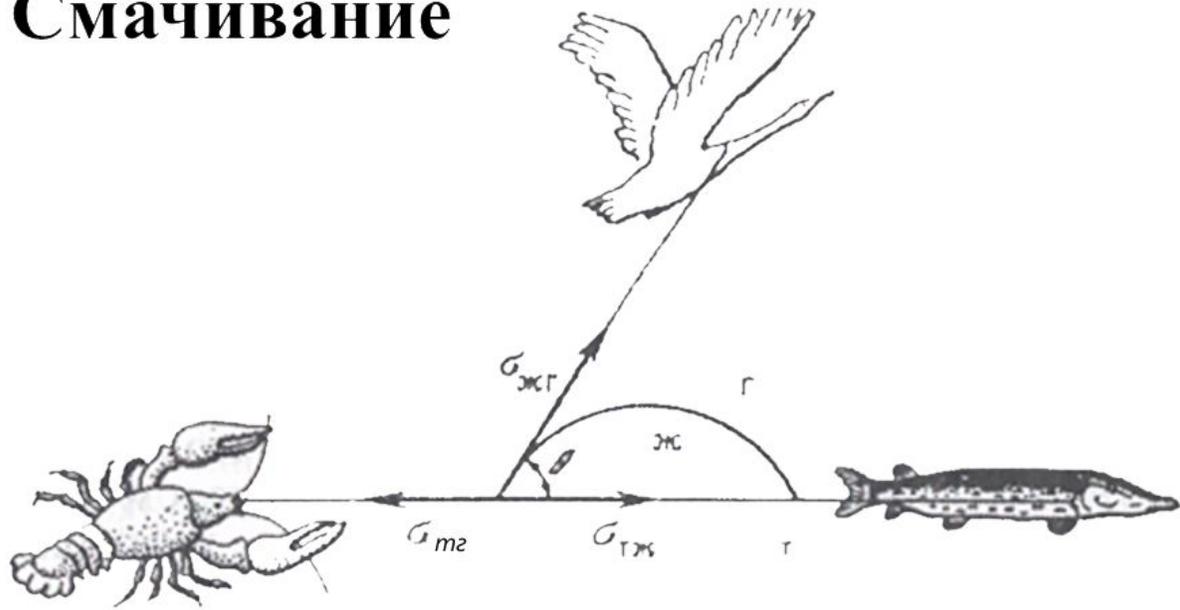
Полярные

- силикагель (SiO_2)_n
- алюмогель (Al_2O_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

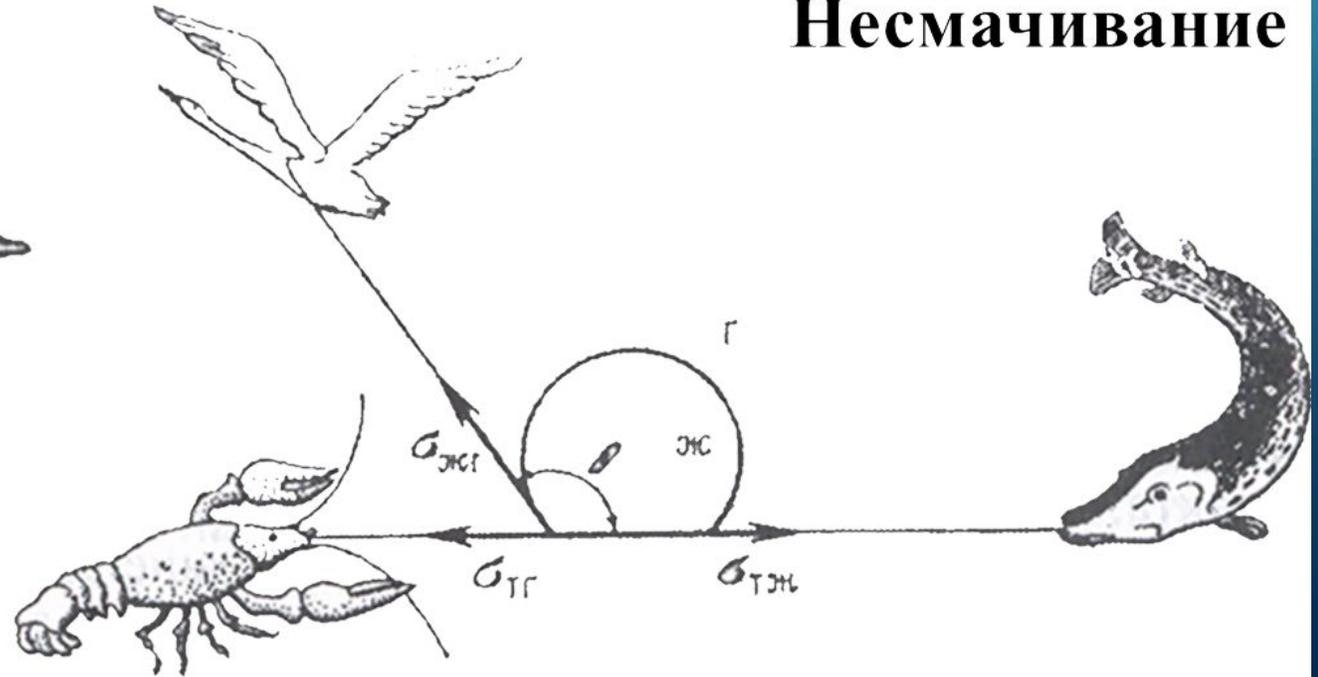
Смачивание



$$\theta \rightarrow 0^{\circ} \quad (\sigma_{тв/г} - \sigma_{тв/ж}) > \sigma_{ж/г}$$

$\theta < 90^{\circ}$ гидрофильная

Несмачивание



$$\sigma_{тв/г} < \sigma_{тв/ж}$$

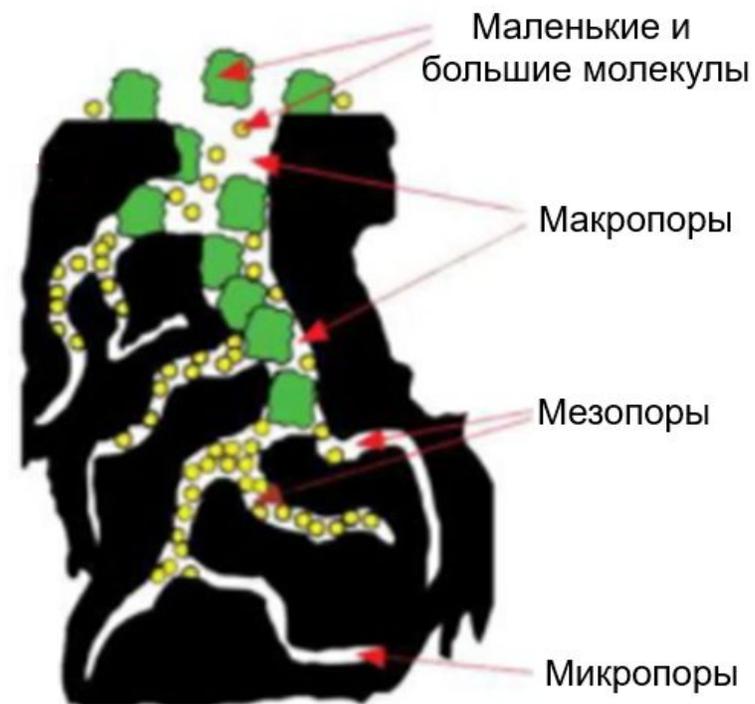
$\theta > 90^{\circ}$ гидрофобная

θ – 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

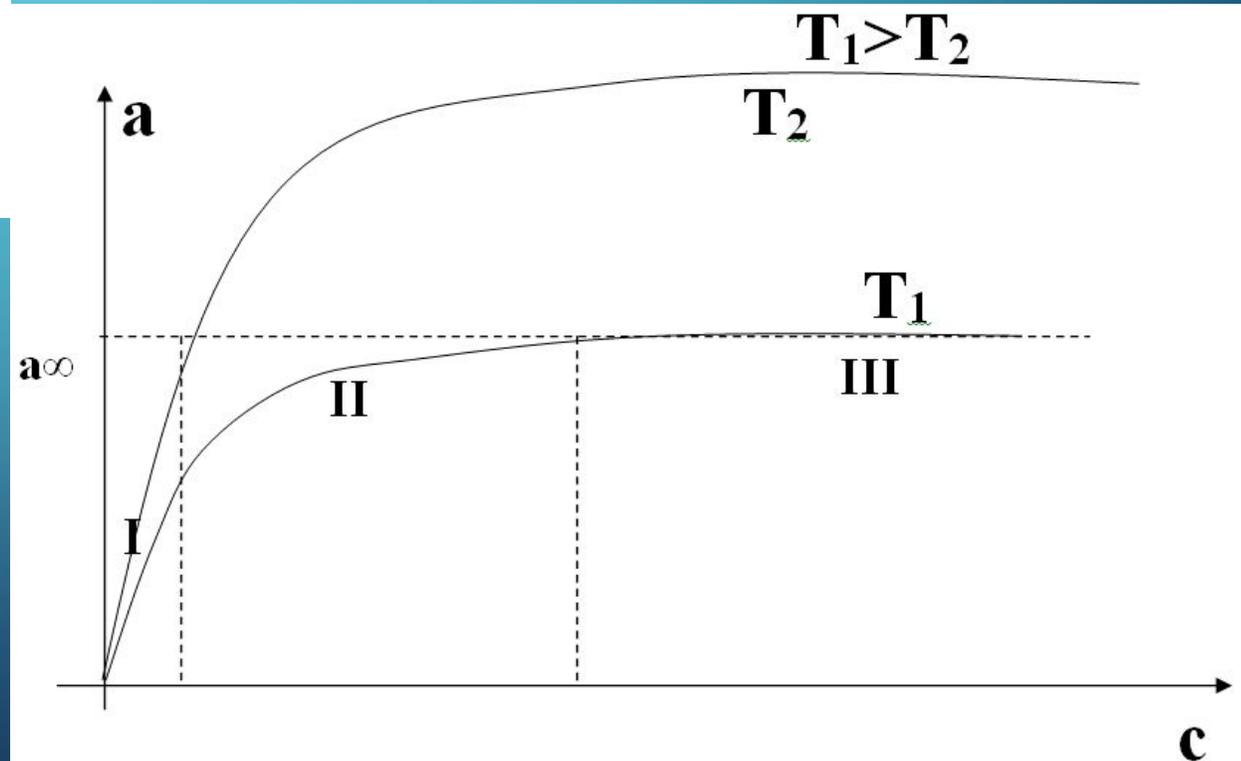
Непористые
 TiO_2 SiO_2
 BaSO_4
 ZnSO_4

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
($r 0,5-1,5 \text{ нм}$, $S 500-1000 \text{ м}^2/\text{г}$)

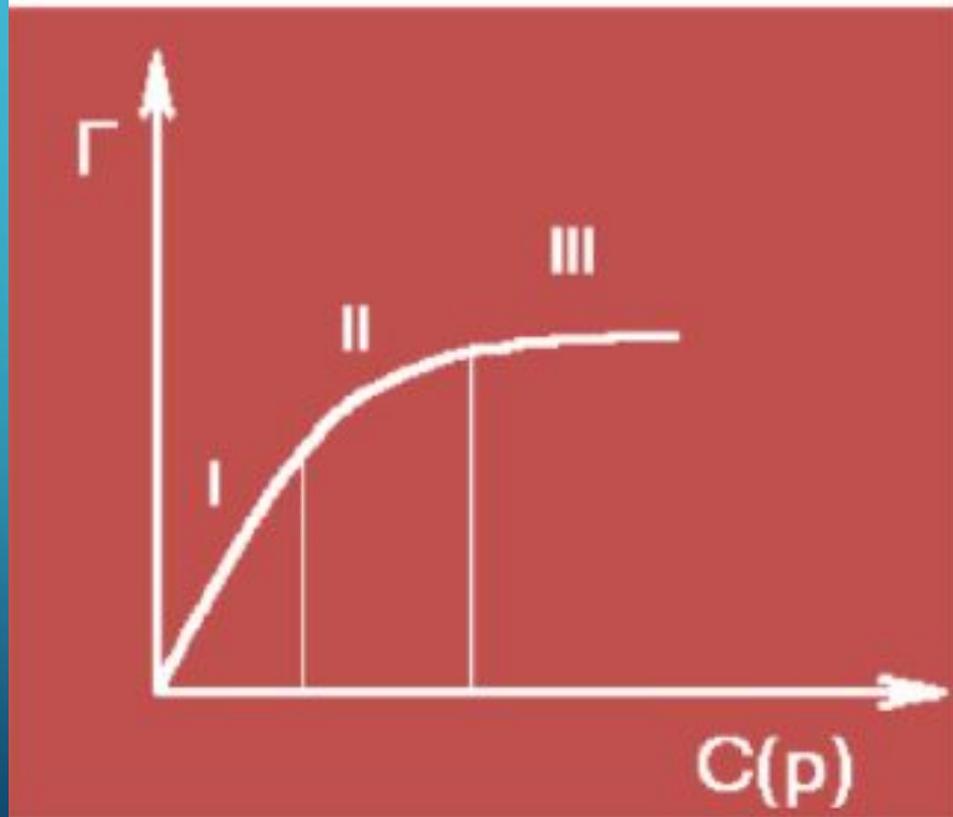
Сахарная пудра $500 \text{ м}^2/\text{кг}$,
Акт. уголь $500000 \text{ м}^2/\text{кг}$, 1 таб. 125 м^2 .

Температура и давление

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

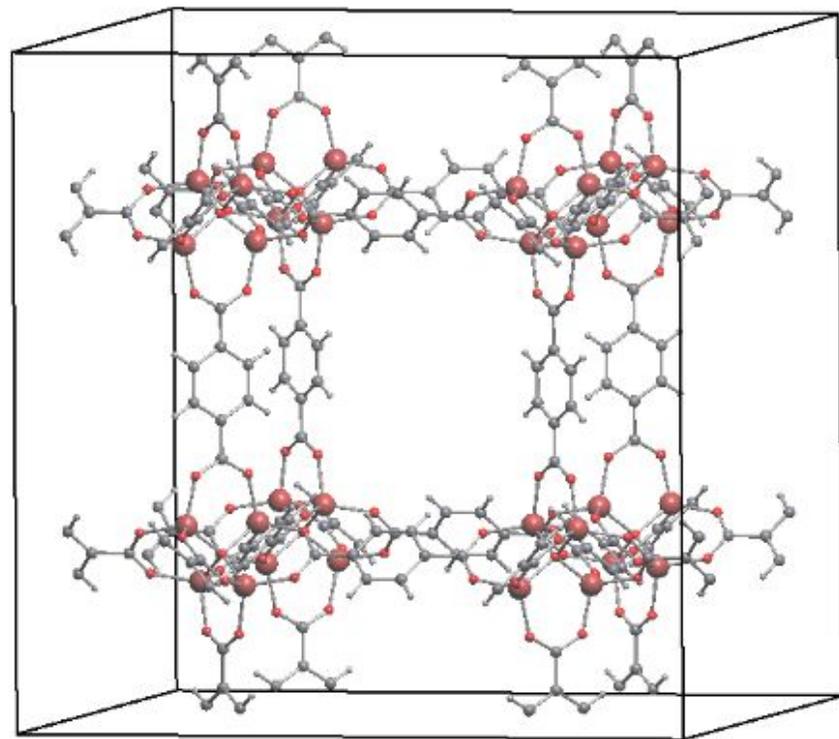


Изотерма адсорбции



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

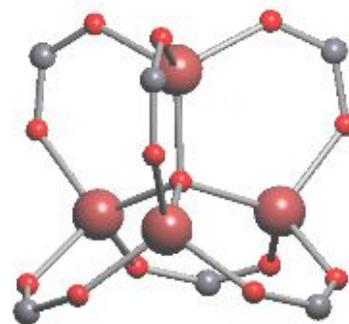
Металл-органические каркасы – потенциально пористые сшитые периодичные координационные полимеры, построенные из органических лигандов и катионов металлов.



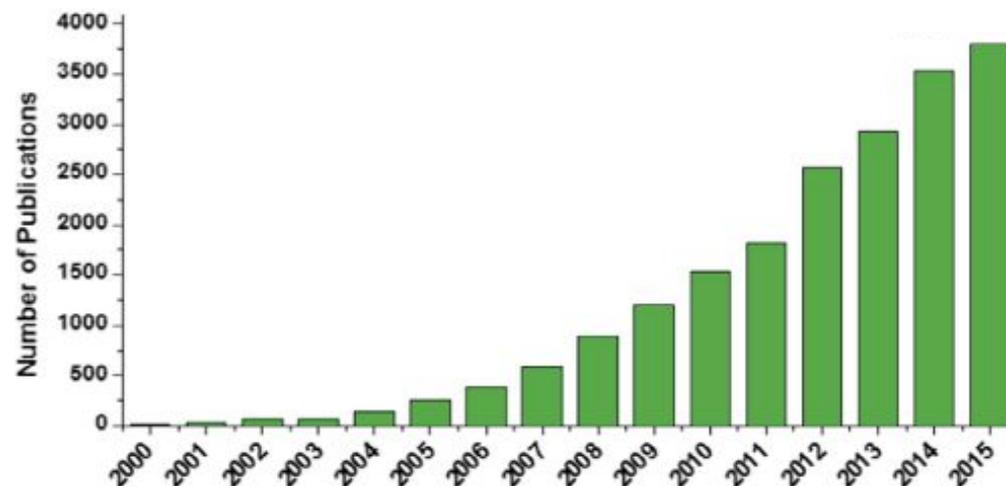
MOF-5



Комплексная группировка

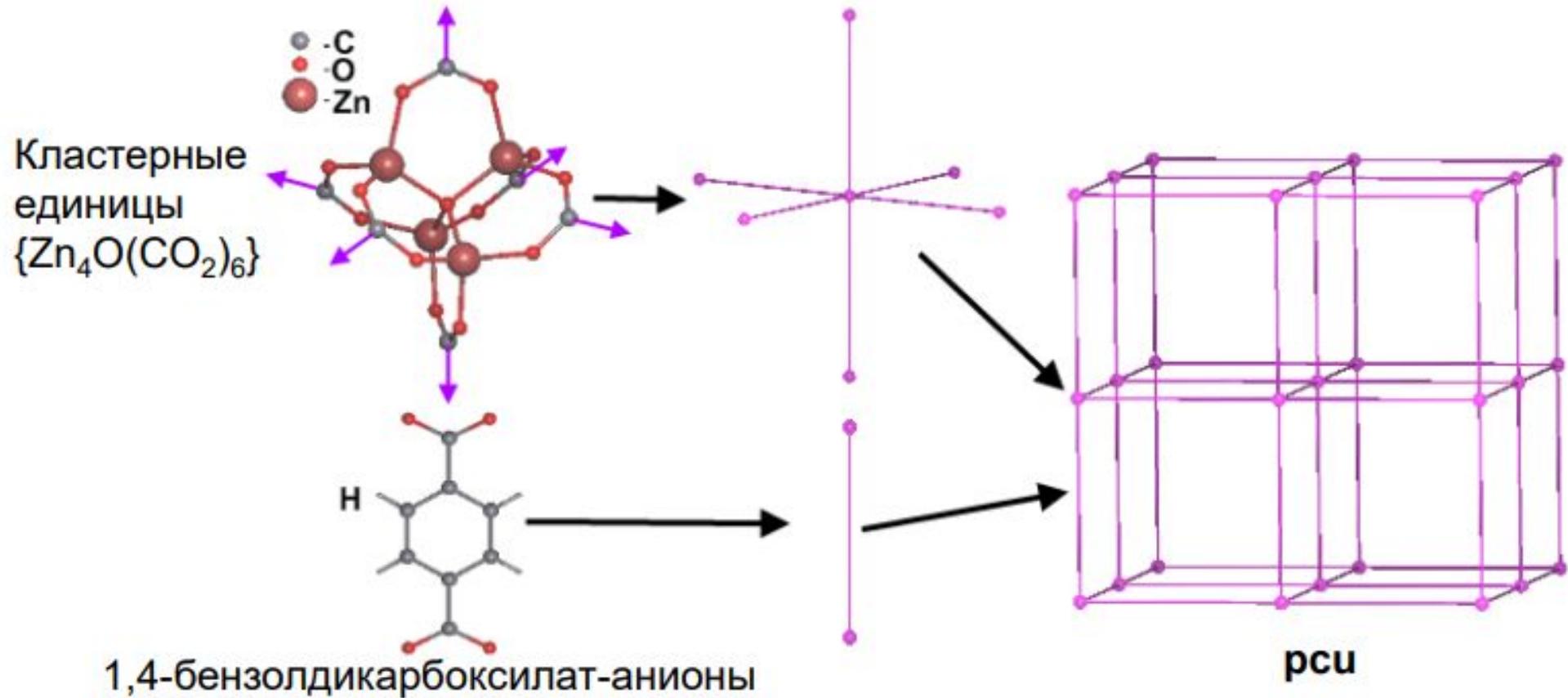


Линкер

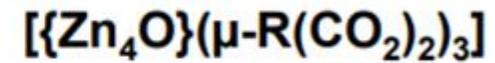
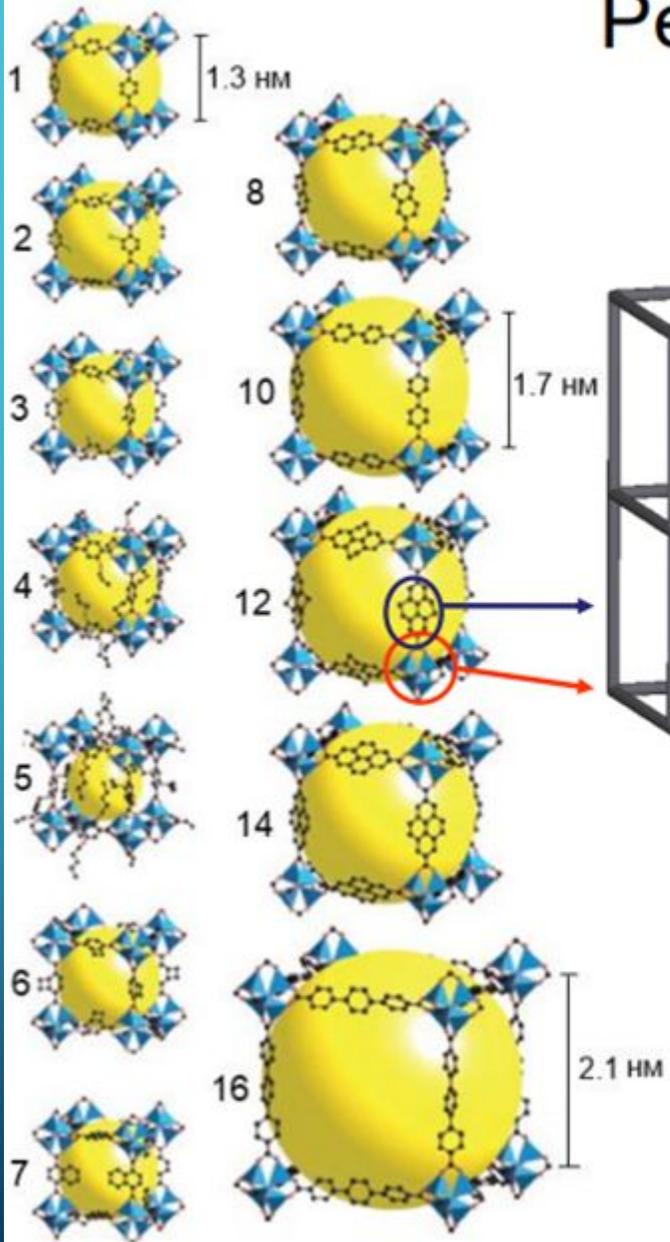


Топология каркаса

Координация вторичных строительных единиц



Ретикулярная химия



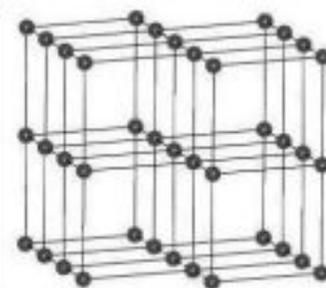
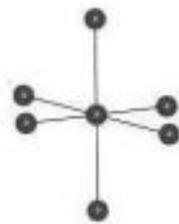
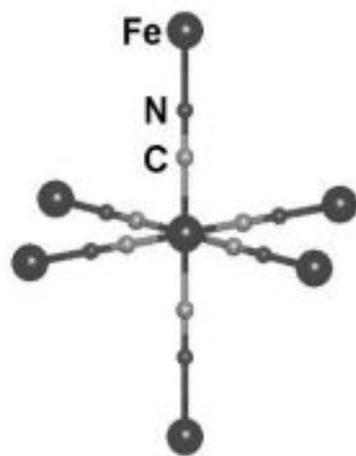
Одинаковая топология связывания строительных единиц в каркас;
топологический тип – сетка **рси** (примитивная кубическая решетка)

Геометрико-топологические корреляции

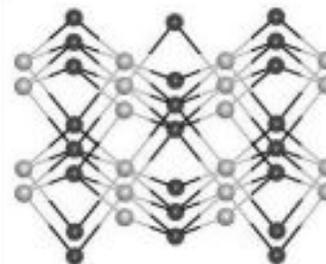
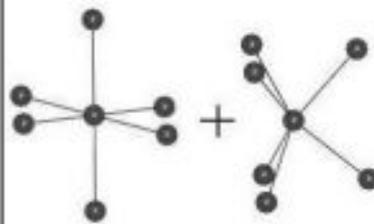
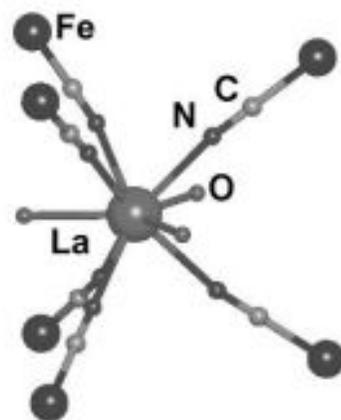
Комплексная группировка

Координационная фигура

Базовая сетка



pcu



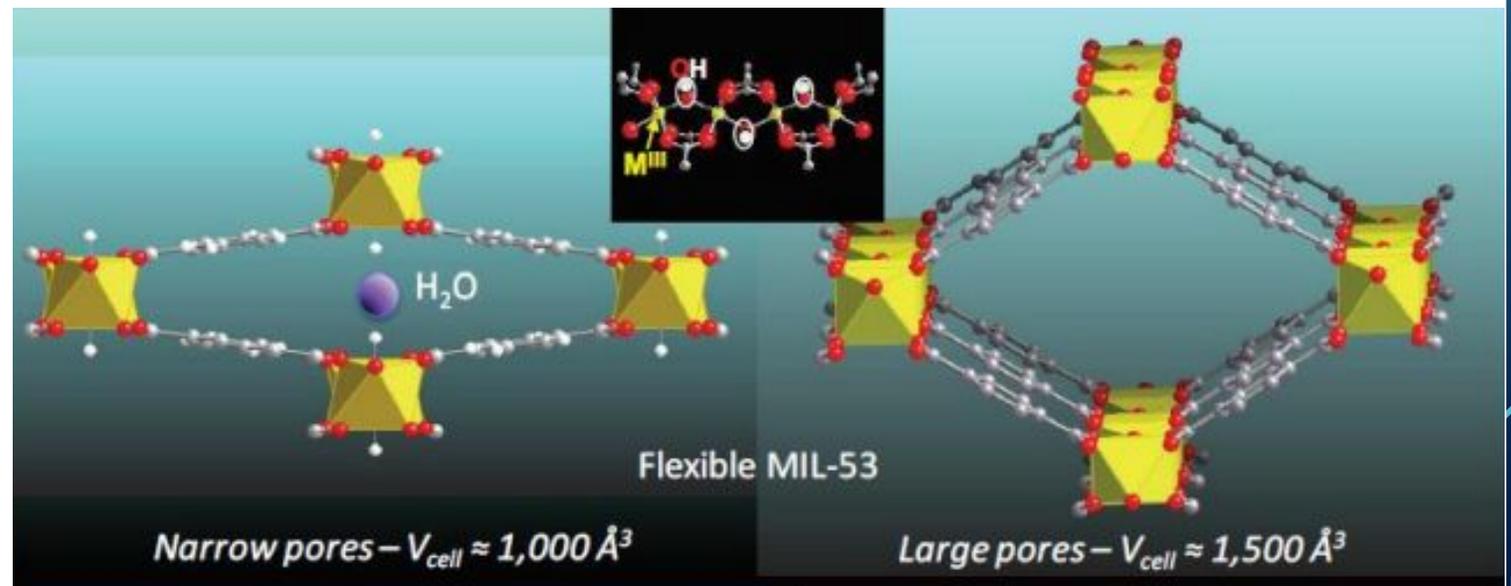
nia



acs

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

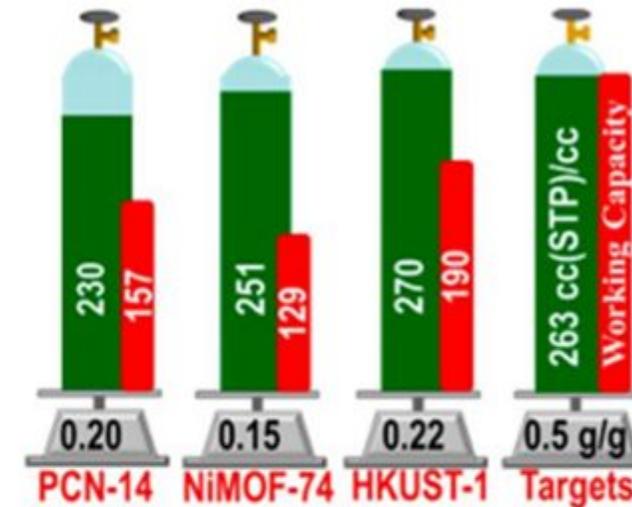
3. Адсорбция газа

600 м³/м³ при сжижении 110 К

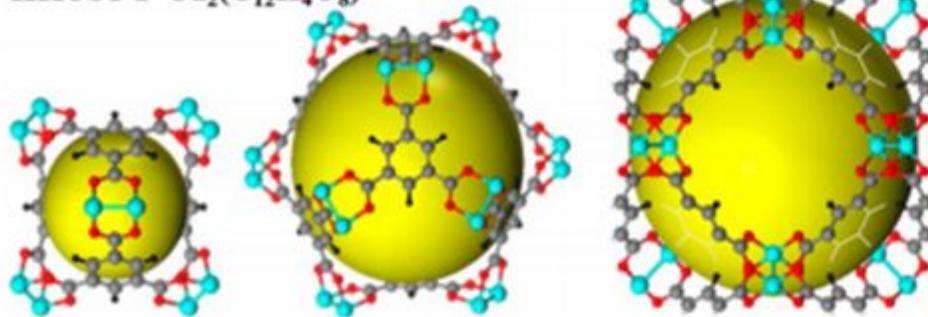
250 м³/м³ при сжатии 250 атм и 298 К

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

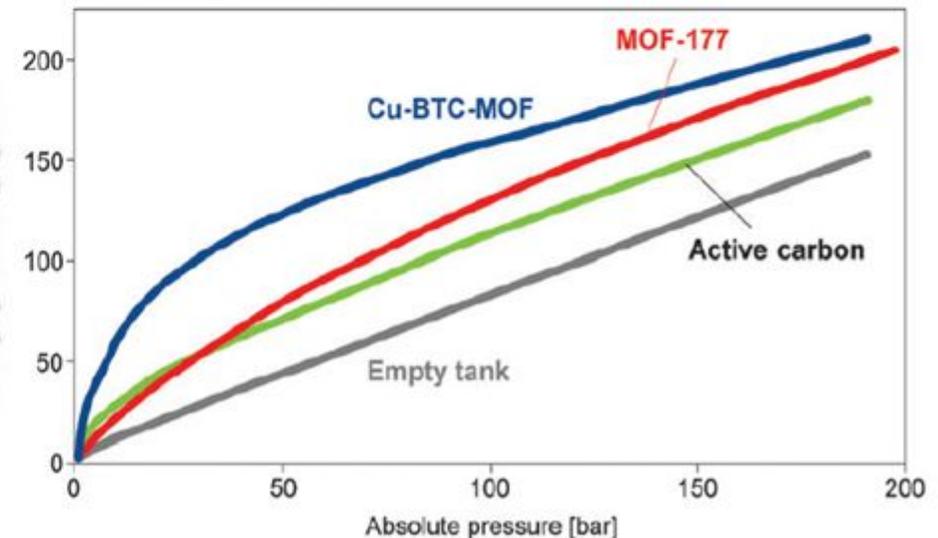
225 м³/м³ при 35 атм и 25 °С



HKUST-1 Cu₂(C₁₂H₄O₆)



CH₄ uptake [g_{CH₄}/L_{material}]



Хранение водорода

Температура кипения 20 К
Критическая температура 38 К
Плотность 70.8 кг/м³ при 20 К и 1 атм
1–2 кг на 100 км пути

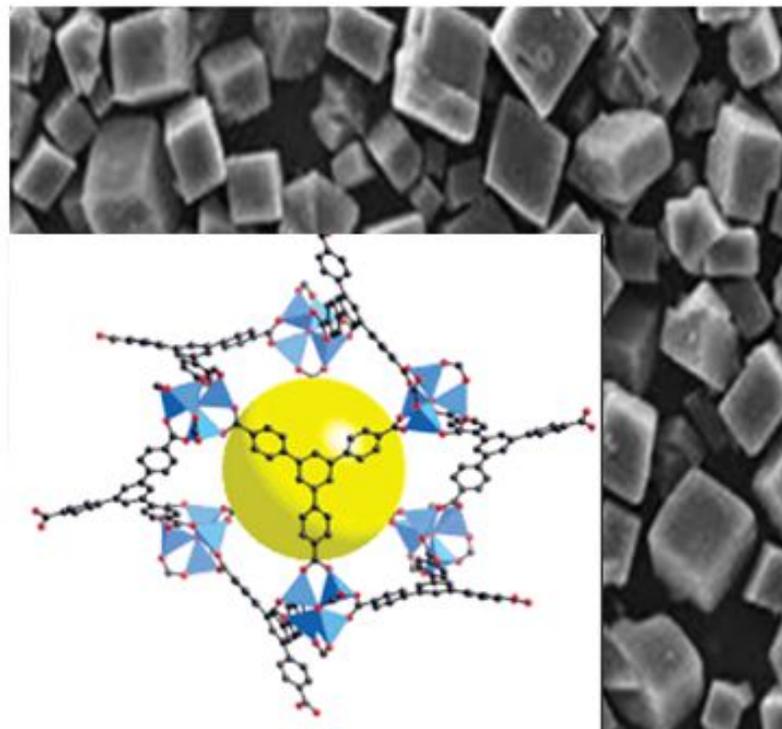
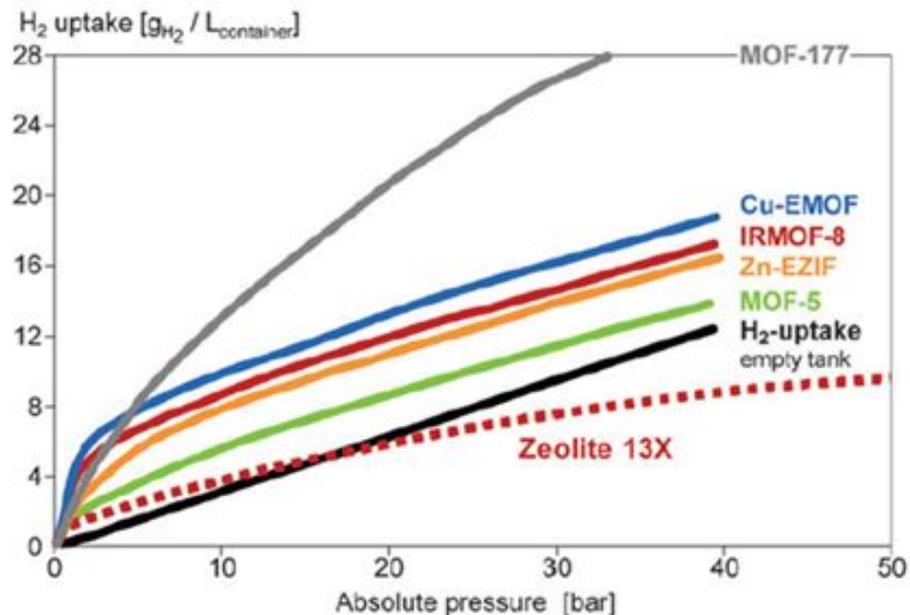
Емкость существующих танкеров

3.4–4.7 масс.% и 14–28 кг/м³

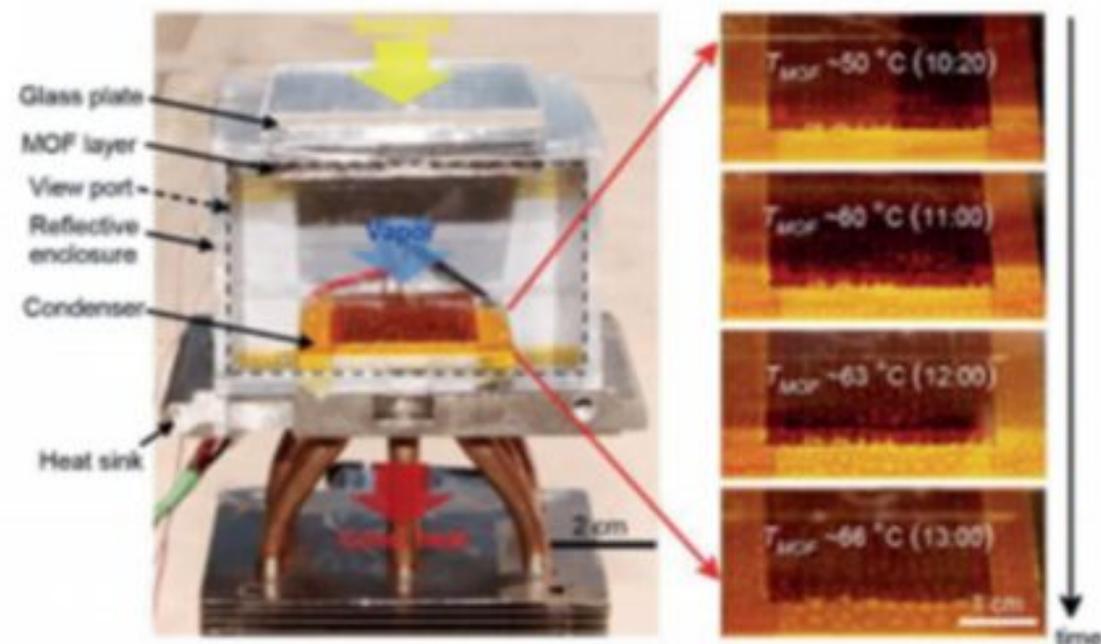
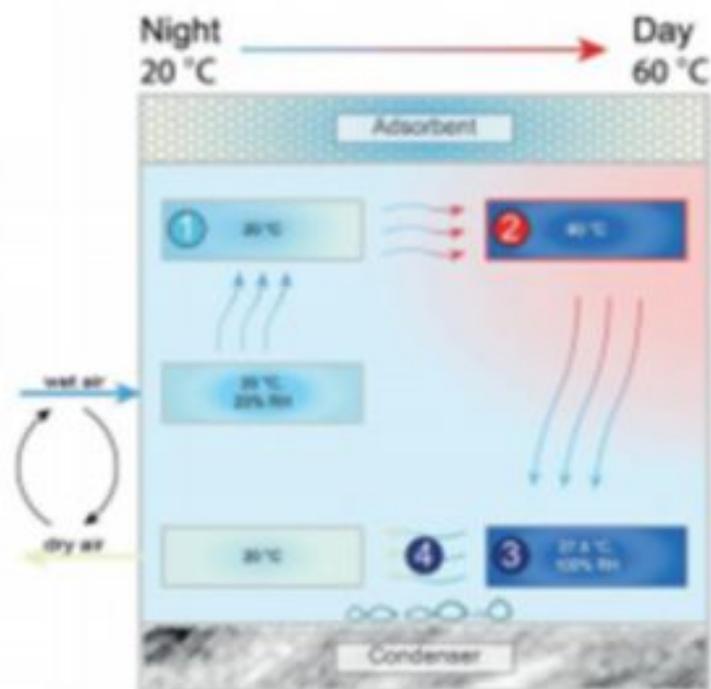
Цель: 81 кг/м³

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

MOF-177 ZnO₄(BTB)₂ BTB - 1, 3, 5-трибензоатбензол

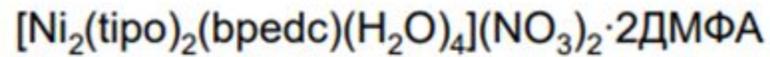


Извлечение воды из воздуха в пустыне



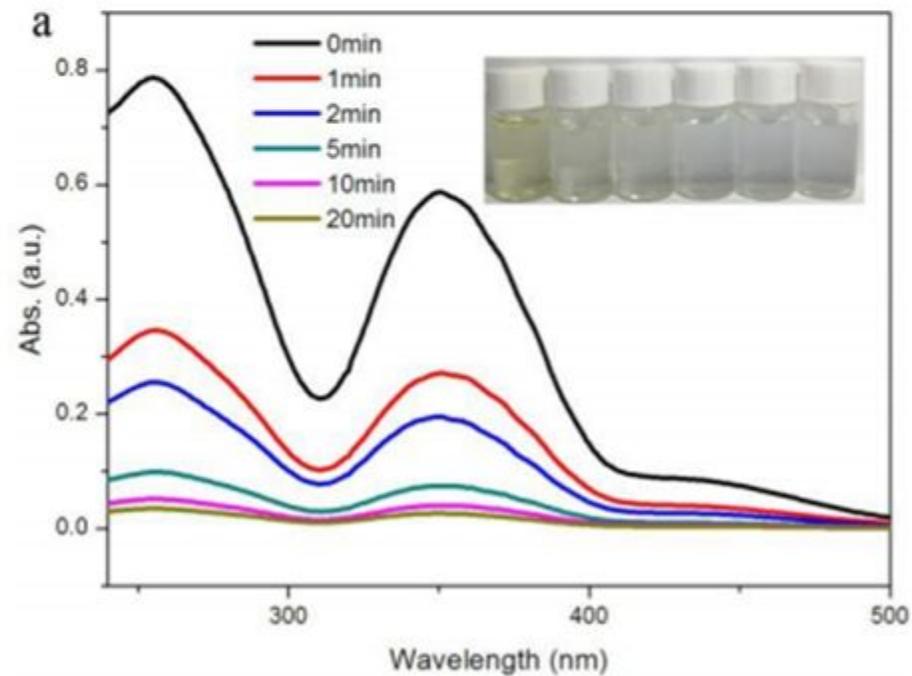
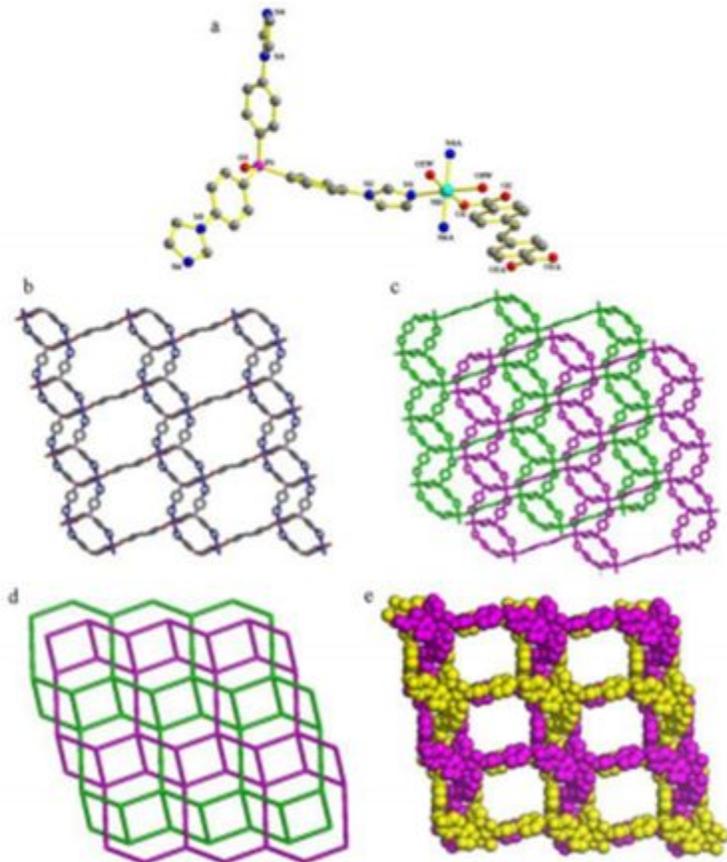
<https://www.youtube.com/watch?v=-6T3ICXWqjc> *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704304
<https://www.youtube.com/watch?v=dvwmZKqPgKQ>

Сорбция ионов Дихромат анион

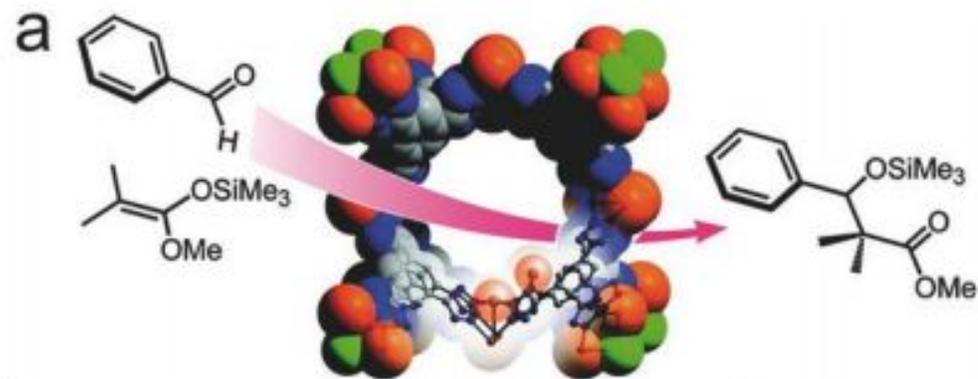


tiro = трис[4-(1H-имидазол-1-ил)фенил]фосфин оксид

H₂bredc = 4,4'-этен-1,2-диилдибензоат

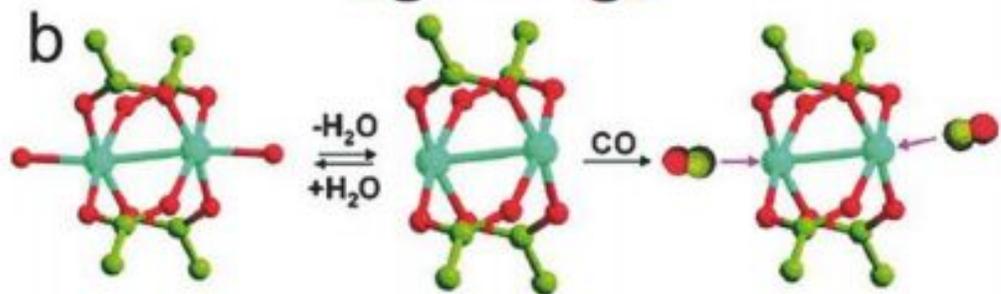


Катализаторы



Органический синтез

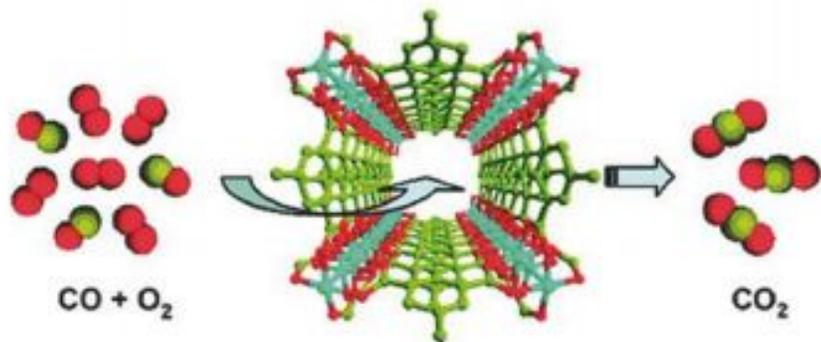
$\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3\text{BTT}_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$
(H_3BTT = 1,3,5-бензолтрис(тетразол-5-ил))
S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 5854



Окисление CO до CO₂

Cu(mipt) (mipt = 5-метилизофталат)

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

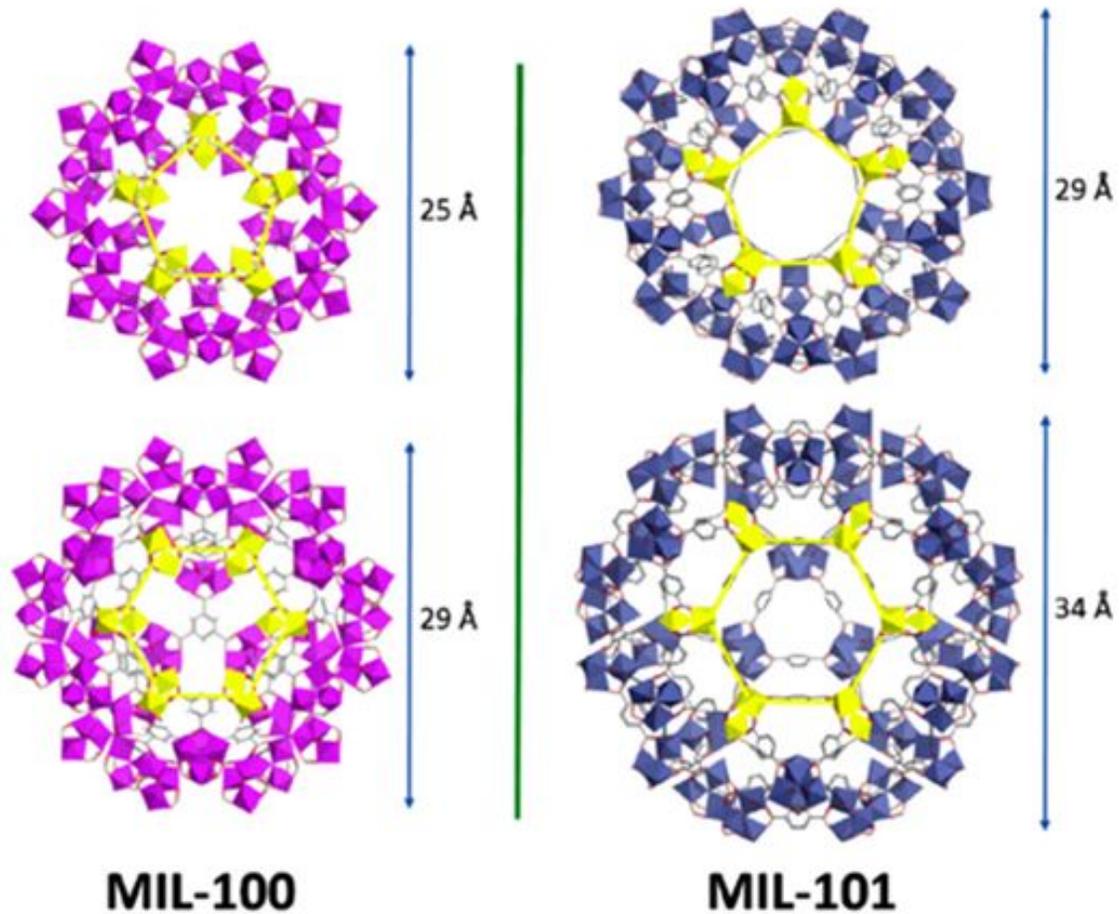


Адресная доставка лекарств

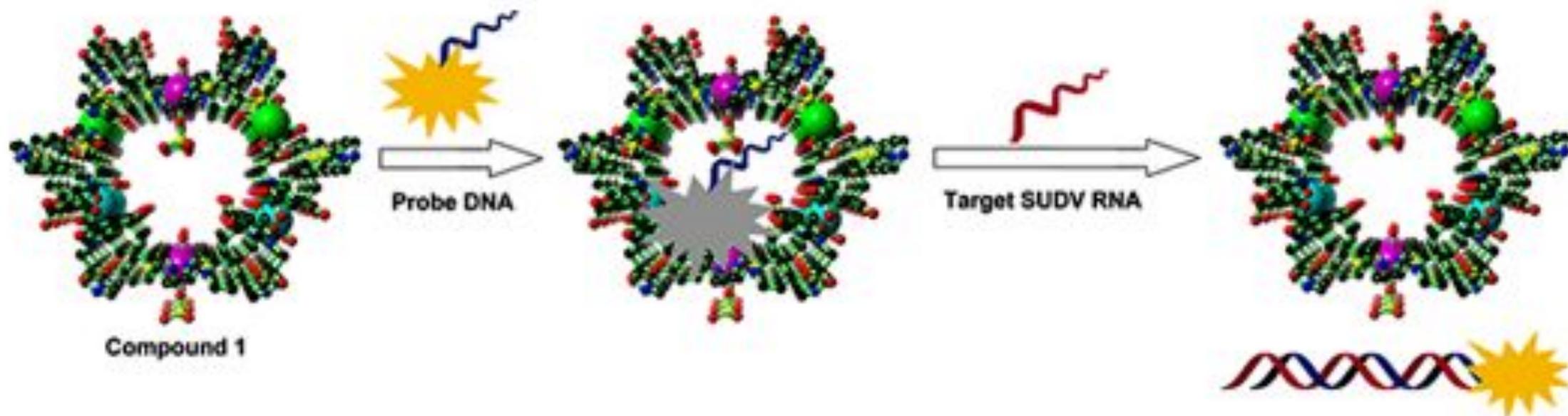
MOF-705: ионы Na, L-аспартам

MIL-100 (Fe) до 25% бисульфат

MIL 101 (Cr) 1,4 г ибупрофена на 1 г

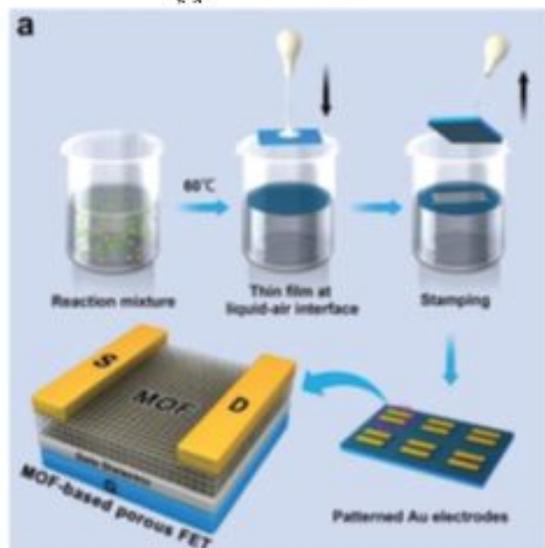
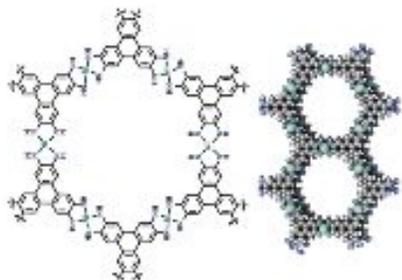


Анализ на ДНК вируса

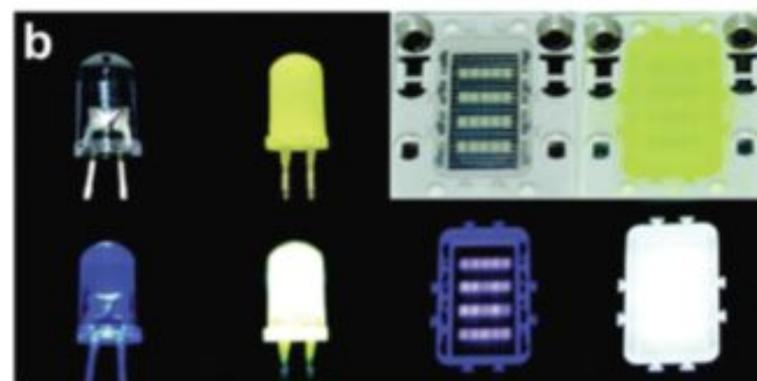
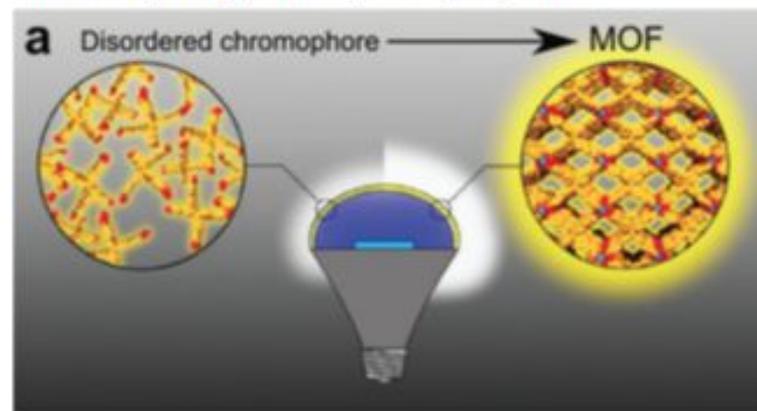


Электрические устройства

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



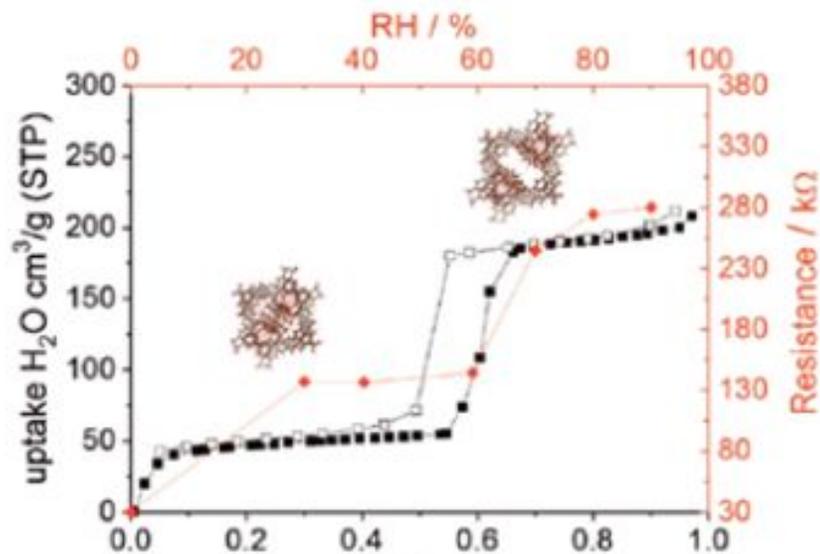
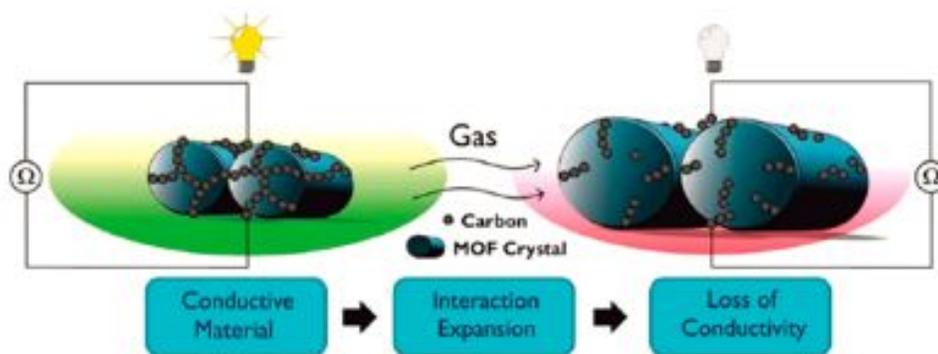
W. P. Lustig, F. Wang, S. J. Teat, Z. Hu, Q. Gong and J. Li, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 7250



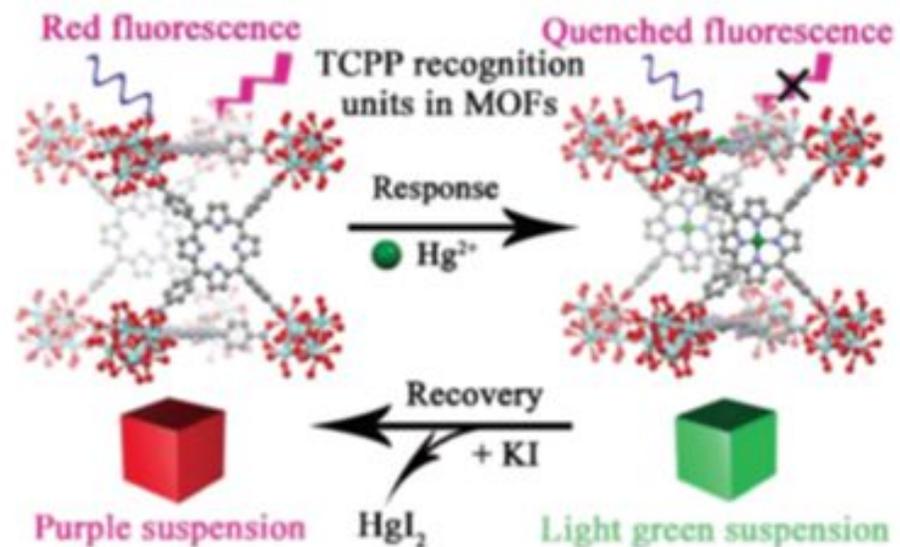
Z. Hu, G. Huang, W. P. Lustig, F. Wang, H. Wang, S. J. Teat, D. Banerjee, D. Zhang and J. Li, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 3045

Сенсоры

Детектирование по потере электропроводимости



Детектирование Hg²⁺ по гашению люминесценции



[Zr₆O₄(OH)₁₀(TCPP)_{1.5}]·xSolv, PCN-224,
(H₄tcpp = тетракис(4-карбоксифенил)-порфирин)

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