

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Хіміко - технологічний факультет

Технологія неорганічних речовин та загальної хімічної технології

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 – хімічні технології неорганічних речовин

на тему: Гібридні матеріали на основі фтороцинкатів

Виконав : студент 6 курсу, групи ХН-51м

Жадан Антоній Миколайович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник ст. викл. Обушенко Т.І.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант експерт доц. Толстопалова Н.М.

(назва розділу)

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент ст. н. спів. від. катал. син. к.х.н. ІБОНХ Охріменко М.В

(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2017 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»**

Хіміко – технологічний факультет

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – магістерський

Спеціальність 8.05130101 – хімічні технології неорганічних речовин

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. Завідувача кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«__» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Жадану Антонію Миколайовичу**

1. Тема дисертації _____

_____ ,

науковий керівник дисертації _____ ,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «__» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження _____

4. Предмет дослідження _____

5. Перелік завдань, які потрібно розробити _____

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу _____

7. Орієнтовний перелік публікацій _____

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка

Студент

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

(ініціали, прізвище)

ВСТУП

В даний час, виникають дуже великі проблеми з забрудненням навколишнього середовища, що є небезпечним для життя людини. Для вирішення цих проблем людство починає переходити на альтернативні джерела енергії одним з цих джерел є використання водню замість традиційних видів палива. Проте його зберігання вимагає високих технологічних рішень. Одним з цих рішень є створення пористих матеріалів, які здатні адсорбувати газ, такі як MOF « Metal Organique Framework ». Вони являють собою пористу тверду структуру, яка отримується за допомогою органічних та неорганічних речовин. Росповсюдженою пористою структурою є MIL-53 (оксид на основі хрому та бензендікарбоксилату), яка має виняткову газоадсорбційну здатність. На даний момент цікавим напрямком є синтез гібридних сполук на основі фтору, який є дуже електронегативним елементом і здатний збільшити адсорбційну ємність речовини.

Метою магістерської дисертаційної роботи було отримання нових гібридних фторидів за допомогою синтезу « solvothermal » і характеризувати їх за допомогою різних інструментів аналізу. Вивчені хімічні системи складаються з ZnF_2 , HF і триазолу, який використовують в якості органічного ліганду. Ацетонітрил і діметилформамід використовували в якості розчинників.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У даному огляді описані теоретичні відомості щодо пористих твердих тіл. Детально розглянуто їх властивості, з метою визначення більш конкретної галузі застосування пористих тіл. Тому що, на даний момент пористі тверді тіла дуже широко використовуються в промисловості, для адсорбції різних газів, і тому потребують постійного удосконалення властивостей, а також відкриття нових пористих тіл. Також розглянуто уже існуючі типи гібридних сполук.

1.1 Пористі тверді тіла

Пористі тверді частинки являють собою сполуки, що мають тривимірну періодичну структуру атомів, які утворюють структури, також розподілені періодично [1,2]. Ці матеріали складаються з трьох частин: тривимірний каркас - називається скелет, порожнини - пори і внутрішня поверхня (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Схематичне зображення пористого твердого тіла

Історія твердих пористих речовини почалася в Швеції в 1756 році з мінералога Акселя Фредеріка Кроншtedта під час вивчення природних мінералів, алюмосилікату кальцію та натрію, які називаються стібітами. Він зазначав, що при нагріванні мінералу до 150°C почали з'являтися бульбашки, як би ніби це було кип'ятіння. Всі ці гідратовані алюмосилікати називаються цеолітами (рисунок 1.2), від латинського zeolithus (Zeo: кипіти,

Lithos: камінь). Структура цих матеріалів результат з'єднання аніонних тетраедрів $(\text{SiO}_4)^{4-}$ і $(\text{AlO}_4)^{5-}$ за допомогою атомів кисню. Ці "будівельні блоки" чотиригранної форми називаються SBU (Secondary Building Units).

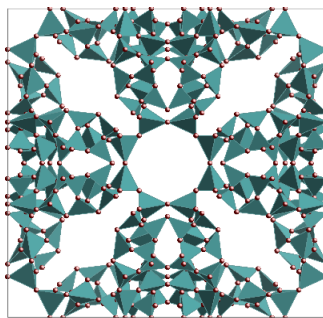


Рисунок 1.2 – Приклад неорганічного скелету в цеолітах

Взагалі, як мінерал, тверді гібриди з'явилися в 1980-і роки. Ці сполуки не тільки побудовані з неорганічних складових. Від неорганічного SBU відокремлюють ще й органічний SBU: термін гібрид означає поєднання органічних та неорганічних частин. Ця нова концепція відкриває нову еру матеріалів. Справді, зміна типу неорганічних поліедрів, а також форми органічного ліганду допоможе модулювати розмір або форму пір (рисунок 1.3), [3]. Таким чином, можливо отримувати пористі структури в залежності від необхідного застосування. Називаються ці матеріали Metal Organique Framework – «MOF».

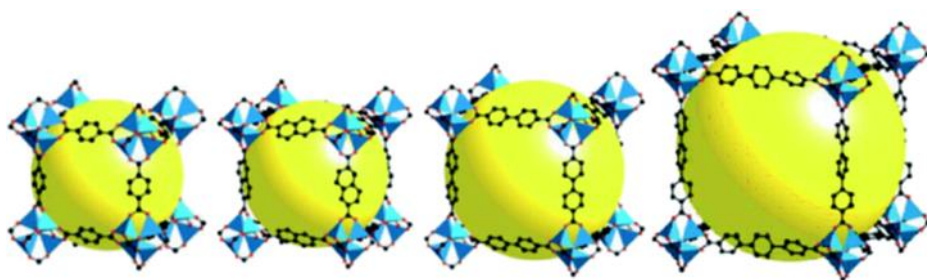


Рисунок 1.3 – Приклад зміни органічних лігандів типу IRMOF-4

1.1.1 Класифікація пористих твердих тіл

Пористі тверді речовини поділяються на три групи в залежності від розміру пір: нанопористі $\varnothing \leq 20 \text{ \AA}$, мезопористі $20 \leq \varnothing \leq 500 \text{ \AA}$ і для макропористих $500 \text{ \AA} \leq \varnothing$. Ці групи зображені на рисунку 1.4.

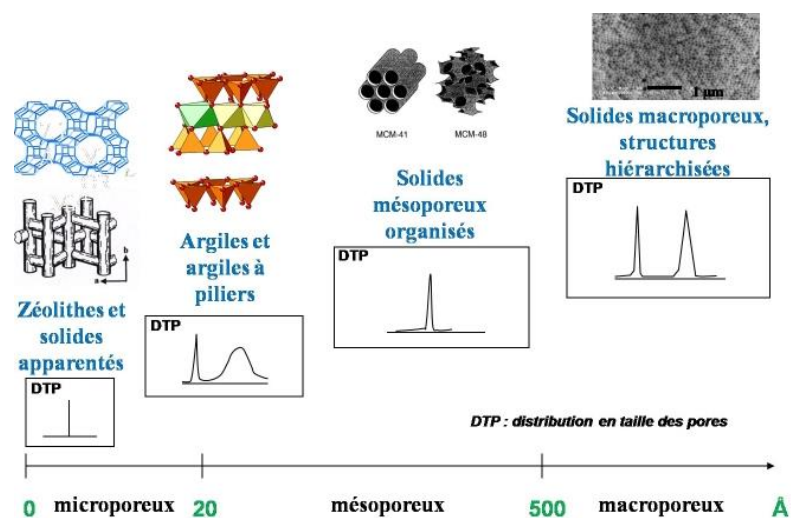


Рисунок 1.4 – Класифікація пористих речовин [3]

1.1.2 Области застосування пористих твердих тіл

Перший напрям стосується зберігання водню для заміни традиційних видів палива. Незважаючи на те, що водень має сильний гравіметричний вміст енергії, його об'ємний вміст енергії при атмосферному тиску низький. Незважаючи на значний прогрес в останні роки, використання MOF [5,6] залишається скромним. Це не завадило промисловості BASF у співпраці з Férey (рисунок 1.5) розробити кілька прототипів автомобілів, бак яких заповнений MOF[7]. Проте, через низьку автономію, ця технологія ще удосконалюється.

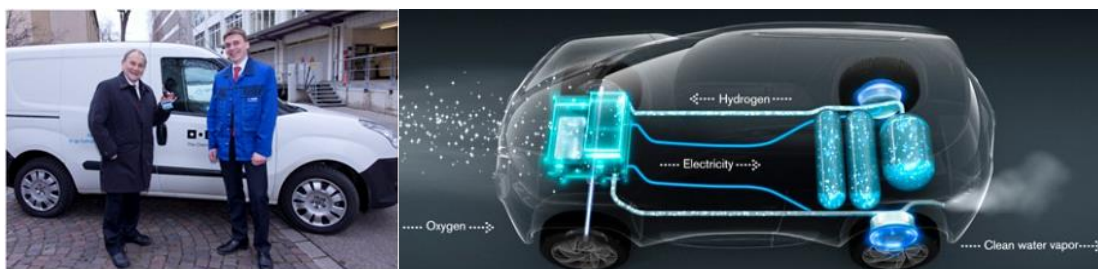


Рисунок 1.5 – Прототип водневої машини

Другий напрям ілюструє сполуки, чії порожнини можуть зберігати велику кількість CO_2 , що дозволило б зменшити парниковий ефект, за допомогою селективної адсорбції CO_2 з повітря (рисунок 1.6). На відміну від

H_2 , значна ємкість для зберігання CO_2 досягається навіть за кімнатної температури, в разі використання Mg-MOF-74 і MOF-177[8].

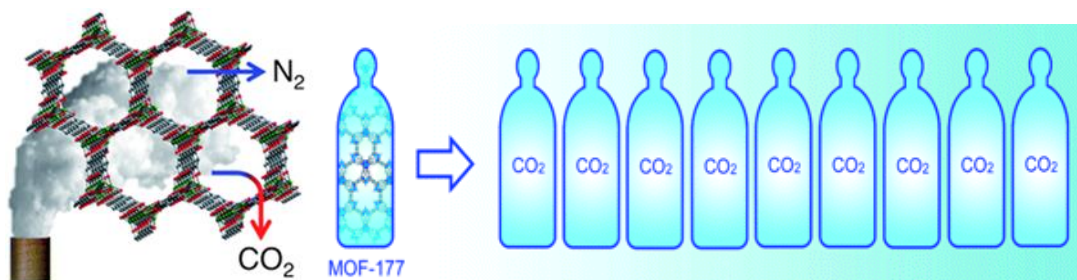
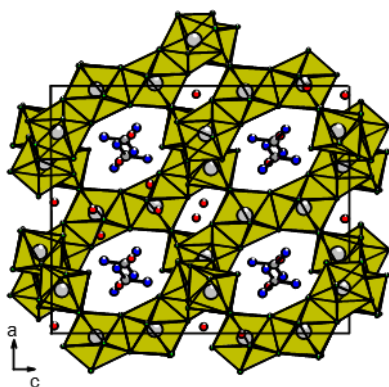


Рисунок 1.6 – Застосування пористих матеріалів для зберігання CO_2

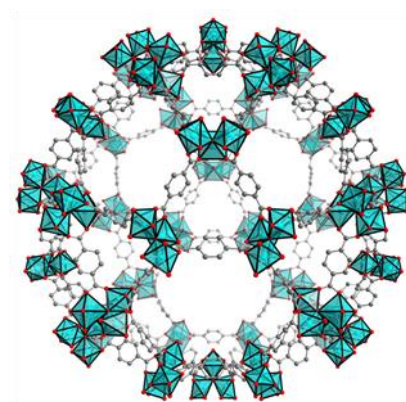
1.2 Гібридні матеріали та їх властивості

Гібридні матеріали складаються з органічної та неорганічної частин, де органічний ліганд взаємодіє з неорганічною частиною, яка містить метал і гетероатоми (F, N, O, ...). Два класи гібридних сполук розрізняються залежно від характеру хімічного зв'язку між двома частинами [9].

До першого гібридного класу I, відносять ті речовини, де неорганічна частина зв'язана з органічною частиною слабкими зв'язками Ван-дер-Ваальса або водневими (рисунок 1.7.а). Якщо ці частини з'єднані сильними зв'язками, ковалентним або іонним, де метал безпосередньо пов'язаний з органічною молекулою, це є другий гібридний клас II (рисунок 1.7.б).



а - $(\text{H}_3\text{O}) \cdot [\text{CN}_3\text{H}_6]_5 \cdot (\text{ZrF}_5)_6$



б - MIL-101, $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{bdc})_3$

Рисунок 1.7 – Приклад гібридних матеріалів першого та другого класі

1.2.1 Розмірність з'єднання

Неорганічний зв'язок спостерігається у гібридів першого класу і органічно-неорганічний для другого класу. Для того, щоб розрізнити конкретно гібридні сполуки в одному і тому ж класі використовують розмірність з'єднання. Гібридні сполуки мають розмірність 0D, коли структура складається лише з ізольованих кластерів. Коли кластери формують ланцюжки в одному напрямку простору – сполука має розмірність 1D. При формуванні пластів з ланцюжків в двох напрямках простору, гібридна сполука має розмірність 2D. Коли структура розвиває з'єднання у трьох напрямках за допомогою різних кластерів, ланцюжків та пластів, сполука має розмірність 3D. Гібридні матеріали з розмірністю з'єднання 2D або 3D називаються (MOFs). На рисунку 1.8 зображені різні мережі розмірністю для гібридів класу II.

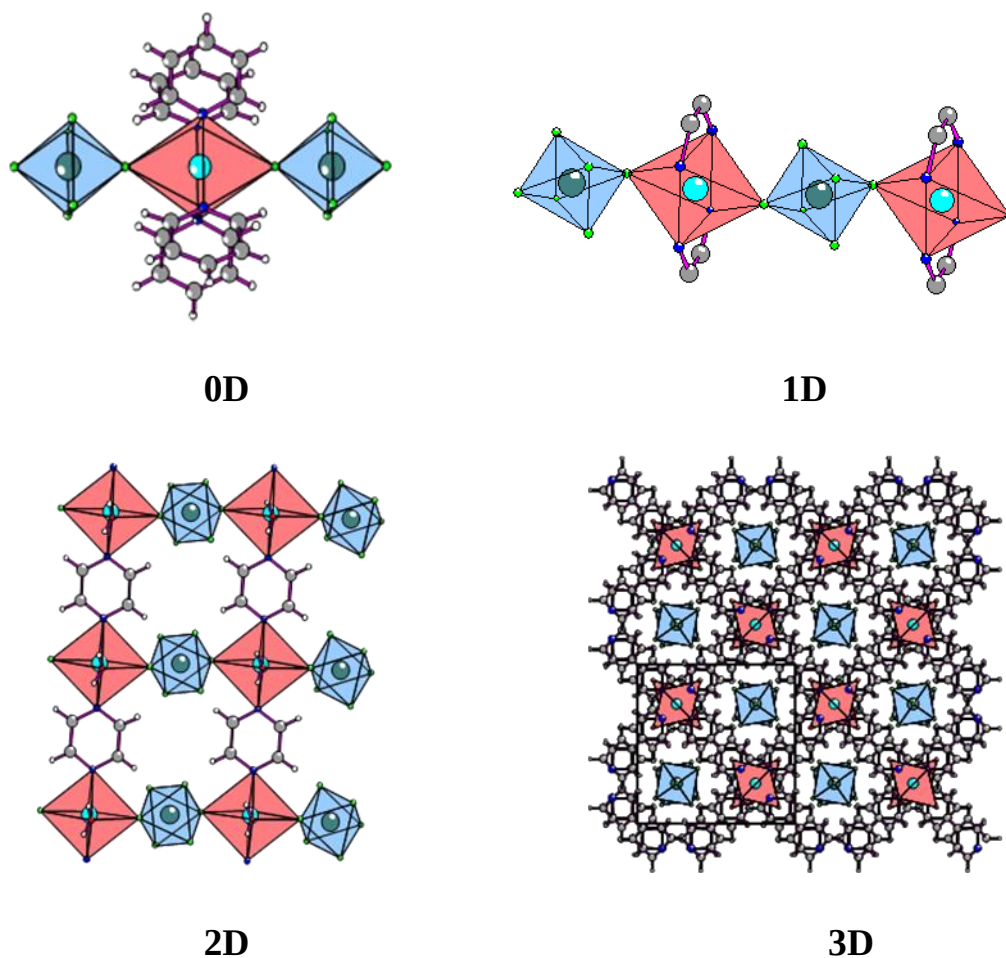


Рисунок 1.8 – Розмірність з'єднання гібридів другого класу

1.3 Історичні відомості

Протягом двох десятиліть, синтез нових 3D гібридних матеріалів високої пористості класу II були предметом підвищеної уваги дослідників. На сьогоднішній день, більшість з цих відомих сполук є гібридні оксиди, де органічна молекула являє собою карбоксилат. Протягом десяти років група фторидів в ІМММ фокусується до синтезу гібридних фторидів, де органічним лігандом є азоль. На сьогоднішній день багато гібридів класу II, були отримані шляхом об'єднання двовалентного катіону 3d (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) і азолів. Нові 3D-гібридні фториди можуть бути отримані, зокрема, з комерційними амінами, триазолями і їх похідними. Амінотріазоли і амінотетразоли були вивчені і призвели до отримання гібридних фторидів оригінальної структури, але наявність функції $-\text{NH}_2$ аміну на циклах затрудняє проникнення порожнин, таким чином, зменшуючи пористість цих матеріалів.

1.4 Огляд існуючих гібридних сполук на основі фтороцинкатів

Існуючі гібридні фторо-цинкати на основі лігандів, що містять тільки один тип азолатного циклу (рисунок 1.9), в результаті депротонування азолами (таблиця 1.1). Ці матеріали більш точно називаються Metal Azolate Framework, можуть бути отримані за допомогою різних типів синтезу. В основному за допомогою сольвотермального методу синтезу.

Таблиця 1.1 – Відомі в літературі МАФ

Азолат	Сполука	Розмірність сполук	Координація поліедра	Пос.
Taz	$\text{ZnF}(\text{taz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3D	5, ZnF_2N_3	[12]
	$\text{Zn}_2\text{F}(\text{taz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3D	4, ZnFN_3 6, ZnN_6	[13]
3-amtaz	$\text{ZnF}(3\text{-amtaz})$	3D	5, ZnF_2N_3	[14]
Guaz	$\text{ZnF}(\text{guaz})$	3D	5, ZnF_2N_3	[14]
	$\text{Zn}_3\text{F}_2(\text{guaz})_4$	3D	4, ZnN_4 6, ZnF_2N_4	[13]
amtetraz	$\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{amtetraz})$	1D	6, $\text{ZnF}_3\text{N}_2\text{O}$	[15]
	$\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$	2D	6, ZnF_4N_2 6, ZnF_4NO	[15]
	$[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3D	ZnF_3N_2 ZnF_2NO	[15]
	$[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3D	ZnF_3N_2 ZnF_2NO	[16]
	$\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{amtetraz})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3D	5, ZnF_2N_3 6, ZnF_2N_4 6, $\text{ZnF}_2\text{N}_3\text{O}$	[17]
	$(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3D	5, ZnF_2N_3 6, ZnF_2N_4	[17]

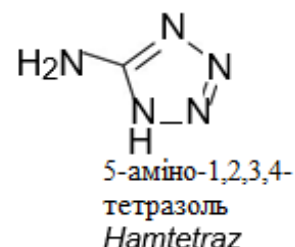
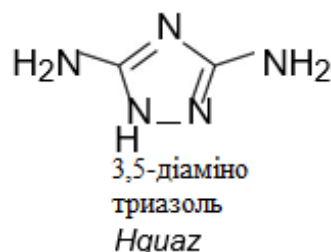
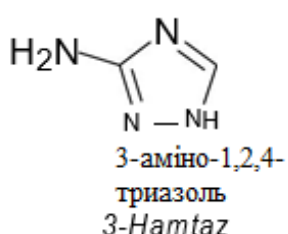
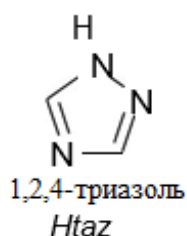


Рисунок 1.9 - Азолі

Слід зазначити, що сполука $\text{ZnF}(\text{taz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є МАФом, який має розрахункову пористість 44%, що є вищою за пористість раніше згаданих речовин. Проте отримана структура має певні домішки, всередині пор.

Ці домішки представляють собою молекули води та розчинників, які знаходяться всередині пор. А тому зменшують пористість і адсорбційну здатність гібридної сполуки. Видалення цих домішок практично неможливо, як вимиванням так і випаровуванням. Тому що при високих температурах

пориста структура руйнується, а під час промивання можливе збільшення домішок в порах.

1.5 Мета роботи

Метою магістерської дисертації є синтез нових 3D гібридних фторидів другого класу, які містять цинк і застосування триазолу як органічного ліганда, який не містить розгалужень. Якщо деякі сполуки вже отримано в воді в якості розчинника, синтез в розчиннику, такому як диметилформамід (ДМФ) або ацетонітрил (АЦН) залишаються недослідженими. Щоб знайти новий гібридний фторид дослідження було проведено в потрібних системах складу ZnF_2 - HFAq - Htaz в обох розчинниках (ДМФ, АЦН). Синтези були виконані за допомогою методу «solvothermal» в основному автоклаві в печі. Отримані сполуки були потім характеризовані за допомогою рентгенівської дифракції (DRX), термодифракції та інфрачервоної спектроскопії.

ВИСНОВКИ

Досліджено різні хімічні системи $\text{ZnF}_2/\text{HF}_{4\%}/\text{DMF}/\text{taz}$, $\text{ZnF}_2/\text{HF}_{4\%}/\text{ACN}/\text{taz}$, а також $\text{ZnF}_2/\text{HF}_{4\%}/\text{eau}/\text{taz}$. Для цього був застосований сольвотермальний синтез на основі системи з мультиавтоклавів. Було ідентифіковано три нові фази: $\text{Zn}_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})(\text{taz})_3$ у системі $\text{ZnF}_2/\text{HF}_{4\%}/\text{ACN}/\text{taz}$, а також дві інші фази: $\text{ZnF}(\text{taz}) \cdot 0,75\text{H}_2\text{O} \cdot 0,08\text{dma}$ та $\text{ZnF}(\text{taz})$ в системі $\text{ZnF}_2/\text{HF}_{4\%}/\text{DMF}/\text{Htaz}$. Структури цих трьох фаз отримано за допомогою дифракції рентгенівських променів на монокристалі. Отримані тривимірні структури з порами, в яких присутні домішки у вигляді води, а також диметилформаміду.

В системі $\text{ZnF}_2/\text{HF}_{4\%}/\text{eau}/\text{taz}$ отримано відому фазу $\text{ZnF}(\text{taz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але вона виявилася « нечистою ». Після синтезу фази $\text{ZnF}(\text{taz}) \cdot 0,75\text{H}_2\text{O} \cdot 0,08\text{dma}$ та $\text{ZnF}(\text{taz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ було охарактеризовано за допомогою термодифракції рентгенівських променів та ІЧ-спектроскопії. Термічний аналіз показав, що після видалення домішок з пор, структури стабільні до 280°C . За допомогою ІЧ-спектроскопії підтверджуно присутність молекул азолату та води у двох отриманих фаз.

В перспективі залишається отримання всіх фаз чистими. Після цього можна було б зробити повне термічне дослідження отриманих фаз, включаючи термогравіметричний аналіз. А також можна було визначити пористість за допомогою БЕТ. Можна також було б дослідити люмінісцентні властивості через присутність триазолатів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. G. Ferey, La lettre de l'académie des sciences, 2008, 23 p.
2. G. Ferey, L'Actualité Chimique, 2007, 64 p.
3. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295** p., 469–472.
4. K. Shen, M. Zhang et H. Zheng, *Cryst. Eng. Comm.*, 2015, **17** p., 981-991.
5. J. Sculley, D. Yuan et H.-C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4** p., 2721–2735.
6. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad et D. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, **112** p., 782–835.
7. M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, **157** p., 131-136.
8. D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover et O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106** p., 20637–20640.
9. C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15** p., 3557-3592.
10. A.V. Gerasimenko, B.V. Bukvetskii, V.B. Logvinova et R.L. Davidovich, *Koord.Khim.*, 1996, **22** p., 584-590.

11. M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S.H. Jhung et G. Férey, *Angew.Chem.* 2006, **45** p., 8227-8231.
12. A. M. Goforth, C.-Y. Su, R. Hipp, R. B. Macquart, M. D. Smith et H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178** p., 2511-2518.
13. Thèse A. Cadiau, Université du Maine, 2010.
14. C. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. Pellechia, H. Loye et S. Carolina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** p., 3576–3586.
15. V. Pimenta, Q. H. H. Le, A. Hémon-Ribaud, M. Leblanc, V. Maisonneuve et J. Lhoste, *J. Fluor. Chem.*, soumise 20/05/2016.
16. V. Pimenta, J. Lhoste, A. Hémon-Ribaud, M. Leblanc, J.-M. Grenèche, L. Jouffret, A. Martel, G. Dujardin, V. Maisonneuve, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15** p., 4248–4255.
17. V. Pimenta, A. Ribaud, G. Salek, A. Aliev, M. Leblanc, V. Maisonneuve et J. Lhoste, *Polyedron*, à soumettre 31/06/2016.
18. Thèse V. Pimenta, Université du Maine, 2015.
19. « EVA », Application Program for X-ray powder diffraction, v4.0, ©Socabim 1996-98.