

УДК 532.542.2

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НКUST-1 МЕТОДОМ КАПЕЛЬНОЙ МИКРОФЛЮИДИКИ

Кулешова А.О. (Университет ИТМО), Корякина И.Г. (Университет ИТМО)

Научный руководитель - к.ф.м.н. Зюзин.М.В
(Университет ИТМО)

Металл-органические каркасы (МОК) НКUST-1 - это гибридные материалы, имеющие упорядоченную кристаллическую структуру, состоящую из ионов меди, связанных друг с другом посредством 1,3,5-бензентрикарбоновой кислоты. МОК имеют множество уникальных свойств, таких как высокая пористость и большая площадь внутренней поверхности. [1] Эти свойства могут быть использованы для загрузки различных веществ. [2, 3] На сегодняшний день основными методами синтеза МОК являются традиционные методы химического синтеза (сольвотермальный, микроволновый, и др.), которые времязатратны. [4] В качестве альтернативного варианта синтеза МОК может быть применена капельная микрофлюидика. В данной работе был проведен синтез МОК НКUST-1 методом капельной микрофлюидики при вариации таких параметров синтеза, как объем реагирующего вещества в потоке, время реакции и температура синтеза. Полученные МОК были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД).

Введение. Металл-органические каркасы - это кристаллические пористые материалы, отличительными свойствами которых являются большая площадь внутренней поверхности, высокая пористость [1]. Данные материалы могут использоваться, например, для адсорбции различных газов, а также в качестве катализаторов. [1] Для синтеза МОК могут быть использованы такие химические методы, как диффузионный, сольвотермальный, электрохимический и др. [5] Альтернативным методом синтеза является капельный микрофлюидный синтез, который обладает преимуществами по сравнению с вышеупомянутыми химическими методами, такими как возможность автоматизации, высоким контролем над размерами получаемых частиц путем регулирования параметров системы синтеза (расход дисперсной и несущей фаз), значительное уменьшение времени синтеза [2]. В капельной микрофлюидике идет процесс эмульсификации за счет образования капель дисперсной фазы, содержащей прекурсоры МОК, в непрерывной фазе. Важным условием каплеобразования является несмешиваемость дисперсной и непрерывной фаз. Полученные капли можно рассматривать в качестве микрореакторов с определенным соотношением реагентов, объем которых возможно контролировать с высокой точностью путем изменения соотношения расхода дисперсной и непрерывной фаз.

Основная часть. В данной работе были синтезированы МОК НКUST-1 ($C_{18}H_6Cu_3O_{12}$) методом капельной микрофлюидики. Синтез реализован в микрофлюидном чипе (МФЧ) с геометрией фокусировки потока, который был изготовлен методом селективного лазерного травления. Прекурсоры подавались в МФЧ с помощью шприцевых насосов (Harvard Apparatus, США). В качестве непрерывной фазы использовалось фторированное масло FC-40. Дисперсной фазой являлись нитрат меди ($Cu(NO_3)_2$) и тримезиновая кислота (H_3BTC), растворенные в диметилформамиде в концентрациях $C_1 = 0.167$ ммоль/мл и $C_2 = 0.113$ ммоль/мл соответственно. Также, проведена вариация температуры синтеза с помощью нагревательной подложки. Температура подложки регулировалась величиной подаваемого напряжения. Синтез

был проведен при следующих температурах: комнатная температура (22°C), 50°C, 80°C и 110°C. Для изменения объема микрореакторов была проведена вариация расхода подачи непрерывной фазы. Были синтезированы структуры при расходе непрерывной фазы, равной 10 и 300 мкл/мин. Полученные структуры МОК были проанализированы методом СЭМ и РПД.

Выводы. Синтезированы МОК HKUST-1 при температурах 22°C, 50°C, 80°C и 110 °C синтеза и расходах непрерывной фазы 10 и 300 мкл/мин. Были установлены зависимости между размерами полученных структур МОК и объемом микрореактора.

Список использованных источников:

1. Varma R. S. et al. Introduction to Metal-Organic Frameworks (MOFs) //Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts. – Singapore : Springer Nature Singapore, 2022. – С. 3-42.
2. Koryakina I. G. et al. Microfluidic synthesis of metal-organic framework crystals with surface defects for enhanced molecular loading //Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 452. – С. 139450.
3. Li H. et al. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges //EnergyChem. – 2019. – Т. 1. – №. 1. – С. 100006.
4. Zhu C. et al. Synthesis of HKUST-1# MCF compositing materials for CO2 adsorption //Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Т. 226. – С. 476-481.
5. Safaei M. et al. A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications //TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2019. – Т. 118. – С. 401-425.