

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

РАЗРАБОТКА ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ ТЕМПЛАТОВ

М. В. Асадчий

mvasadchiy@mail.ru;

Научный руководитель — В. В. Паньков, доктор химических наук, профессор

В данной работе был получен пористый оксид алюминия из металлоорганического полимера Al-fumarate. По результатам дифференциального термического анализа температура разложения фумарата алюминия составляет 400 °С. Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа показывают, что при разложении MOF образуется оксид алюминия. Методом электронной микроскопии было определено, что размер частиц материала находится в диапазоне 400 нм. Исследование влагопоглощения показывают о том, что полученные материалы являются пористыми. Максимальный показатель влагопоглощения обнаружен для Al_2O_3 , полученном при обработке полимера при температуре 500 °С.

Ключевые слова: металлоорганические координационные полимеры; пористый Al_2O_3 ; влагопоглощение.

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические координационные полимеры представляют собой новый перспективный класс соединений, которые создаются на основе неорганических блоков, состоящих из одного или нескольких ионов металлов. Они соединены друг с другом при помощи органических мостиков. Эти объекты привлекают пристальное внимание исследователей благодаря практически неограниченным возможностям структурного дизайна новых соединений и широкому спектру функциональных свойств. Поиск способов направленного дизайна металлоорганических каркасов с заданными свойствами является крайне важным для разработки новых материалов [1].

Цель настоящей работы получить оксид алюминия путем терморазложения фумарата алюминия и изучить его влагопоглощение при разных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Для изучения свойств полученных соединений был приготовлен Al-fumarate постепенным сливанием растворов гидроксида натрия, фумаровой кислоты и октагидрата сульфата алюминия (мольное соотношение реагентов 5.72 : 1.91 : 1.00 соответственно) [2, 3].

Полученный образец проанализировали дифференциальным термическим методом (ДТА). Диапазон изменения температур колебался от 30 до 950 °С (рис. 1).

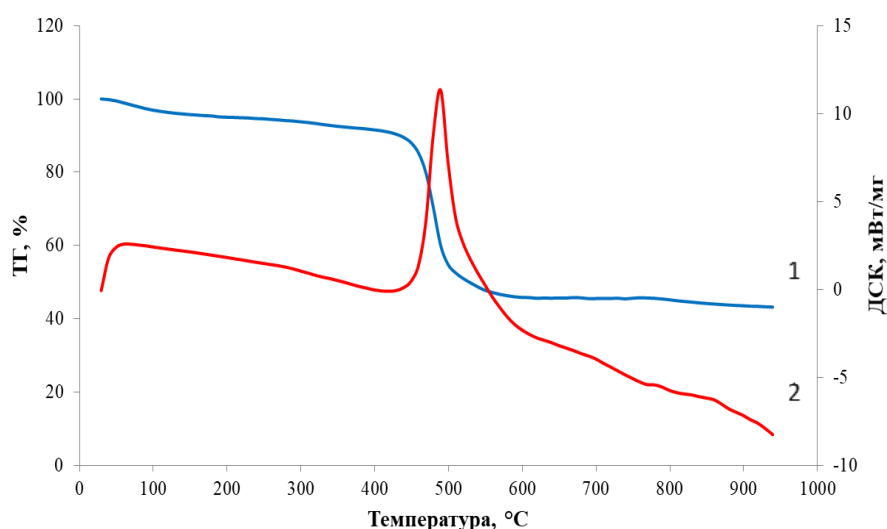


Рис. 1. Кривые ДТА Al-fumarate:
1 – кривая потери масс, 2 – кривая ДСК

Согласно кривой потери масс термогравиметрической составляющей анализа начало разложения металлоорганического полимера начинается при температуре равной 400 °С. В этом диапазоне происходит реакция: образуется, предположительно, оксид алюминия. Температуру, при которой происходит максимум превращения, имеющую наибольшую энтальпию процесса, находим из кривой дифференциальной сканирующей калориметрии. Данное значение составляет 487,5 °С.

В настоящей работе были выбраны температуры 500 и 800 °С, чтобы посмотреть, что происходит с веществом вовремя и после фазового перехода соответственно.

Для проведения рентгеновской спектроскопии были выбраны образец чистого Al-fumarate (рис. 2) и образец, прошедший термическую обработку при 500 °С (рис. 3).

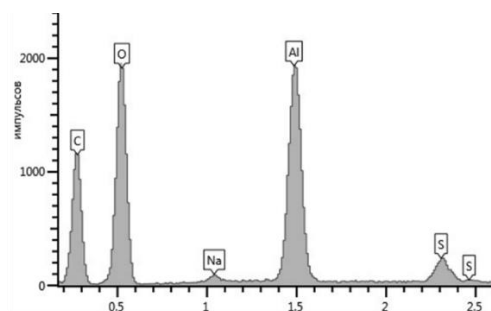


Рис. 2. Рентгеновский энергодисперсионный спектр Al-fumarate

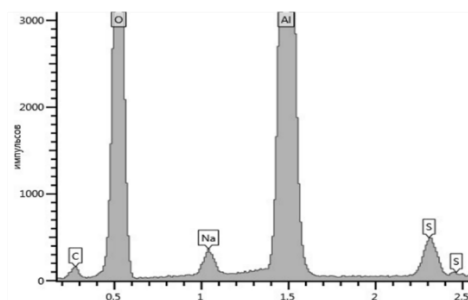


Рис. 3. Рентгеновский энергодисперсионный спектр Al₂O₃

Исходя из данных EDX можно сделать вывод об элементном составе веществ. Спектр Al-fumarate отличается доминирующим значением таких элементов, как C, O и Al (их доли составляют 42, 46 и 11 % соответственно). После термообработки значения весовых долей изменилось. C, O и Al составляют 8, 56 и 32 % соответственно. Значительное падение количество углерода можно объяснить разложением вещества, в ходе которого органическая составляющая исчезает. Остаточное количество углерода можно объяснить тем, что в ходе замера использовались углеродные подложки, которые также могли давать процентное содержание углерода.

Отметим, что при анализе спектра Al₂O₃ (500 °C) отношение алюминия и кислорода составляют 2.0 : 3.4, что сопоставимо с оксидом алюминия.

Фазовую идентификацию полученных структур провели с помощью рентгенографических спектров, зарегистрированных в CuKα излучении (рис. 4).

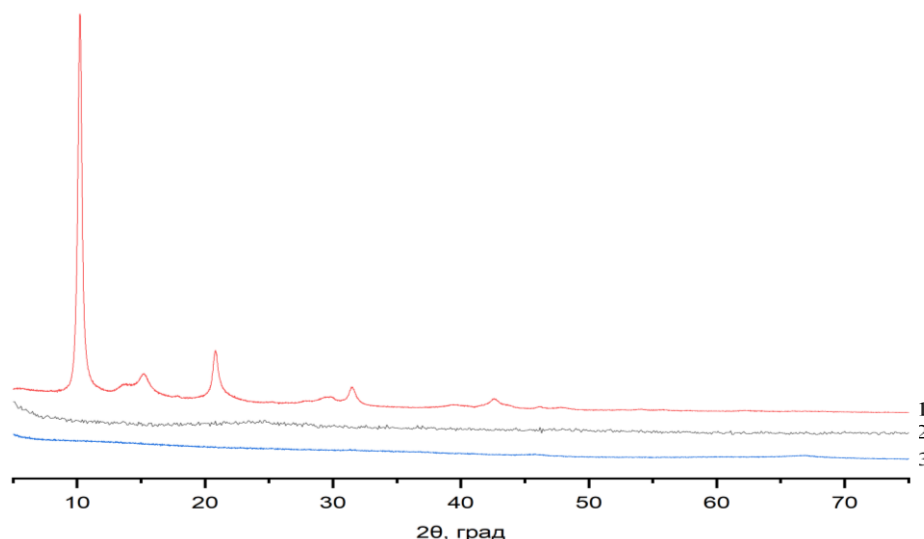


Рис. 4. РФА спектры:
1 – Al-fumarate, 2 – Al₂O₃ (500 °C), 3 – Al₂O₃ (800 °C)

Образец чистого полимера показал рефлексы, описывающие чистый Al-fumarate. Так можно заметить шесть характерных рефлексов высокой интенсивности при значения 2θ равных 10.7° , 16.0° , 21.6° , 31.9° , 42.8° соответственно.

Образцы, обработанные при температурах 500°C и 800°C , характерных пиков не показали. На рентгенографических спектрах данных образцов проявляется аморфное гало. Это может свидетельствовать о пористости оксидов.

Размер частиц, полученных обработкой Al-fumarate, определили методом сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка 5 можно заметить, что частицы имеют ограниченную форму с размерами на уровне 400 нм .

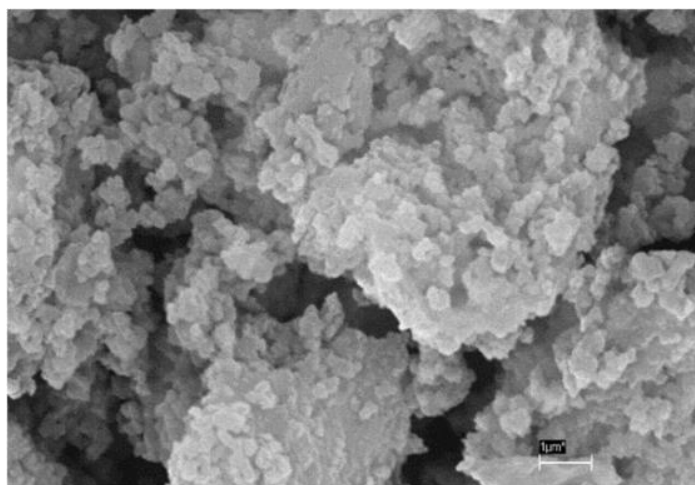


Рис. 5. Изображение СЭМ частиц Al-fum

Для термообработанных образцов и исходного фумарата алюминия были проведены измерения влагопоглощения. Результаты представлены в таблице.

Результаты влагопоглощения образцов

Условия измерения	Образец	Влагопоглощение, г/г
RH 97% (H_2O), 6 ч, $19,1-19,5^\circ\text{C}$	Al-fumarate	0.4199
	Al_2O_3 (500°C)	0.7284
	Al_2O_3 (800°C)	0.3524
RH 97% (H_2O), 20 ч, $19,6^\circ\text{C}$	Al-fumarate	0.3605
	Al_2O_3 (500°C)	0.9866
	Al_2O_3 (800°C)	0.3518
RH 97% (H_2O), 48 ч, 22°C	Al-fumarate	0.5721
	Al_2O_3 (500°C)	1.0000
	Al_2O_3 (800°C)	0.2911

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что наилучшие сорбционные способности проявляет оксид алюминия, полученный из фумарата алюминия при 500 °С. Его показатели адсорбции свидетельствуют о высокой пористости материала.

Библиографические ссылки

1. Милюков, В. А. Metal-Organic Frameworks (MOFs), или металлоорганические координационные полимеры (МКОП) / В. А. Милюков – Казань, 2013. с. 41.
2. Process for preparing porous metal-organic frameworks based on aluminum fumarate [Electronic resource]: pat. US 20120082864A1 / Emi Leung, Ulrich, Miller, Natalia Trukhan, Hendrick Mattenheimer, Gerhard Cox, Stefan Blei. – Publ. date 05.04.2012. – Mode of access: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2012042410>.
3. Ricco, R. Applications of magnetic metal–organic framework composites / R. Ricco [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. 2013. Vol. 1, № 42. 13033.