

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии имени проф. В. А. Когана**

Ефимова Софья Андреевна

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ZnO РАЗЛОЖЕНИЕМ ПОРИСТЫХ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ТИПА ZIF-8**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
по специальности 04.03.01. – Химия**

**Научные руководители —
зав. науч. лаб., к.х.н. Бутова Вера Валерьевна
доцент Четверикова Вера Александровна**

Ростов-на-Дону – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	4
ГЛАВА 2.....	29
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	29
ГЛАВА 3.....	42
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	42
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	52
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	53

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасы (англ. «metal-organic frameworks») — это растущий класс пористых координационных полимеров, который является очень привлекательным для научных деятелей по всему миру. Данные материалы применяются во многих областях, таких как хранение газов, катализ, биомедицина и других [1]. Они отличаются высоко-симметричной кристаллической решеткой и состоят из ионов металлов, соединенных органическими линкерами.

Цеолитные имидазольные каркасы (англ. «zeolitic imidazolate frameworks») образуют подкласс МОК и обладают определенными преимуществами, такими как термическая (до 400 °С) и химическая стабильность [2]. В них ионы металла (Zn, Co, Ni, Cu и других) окружены тетраэдрами из атомов азота и соединены через имидазольный цикл. ZIF имеют сходное с цеолитами строение. Кроме применений, характерных для всех металл-органических каркасов, данный подкласс в последнее время широко используются в качестве прекурсоров для синтеза наночастиц [3-5].

Использование данных материалов в качестве прекурсоров имеет ряд преимуществ: узкое распределение получаемых наночастиц по размерам, формирование пористой углеродной оболочки, обогащенной азотом при пиролизе в инертной атмосфере, и возможность получения композитных структур типа оболочка-ядро. *Целью* нашей работы являлось получение наночастиц ZnO, допированных кобальтом, разложением пористых МОК типа ZIF-8. В соответствии с этим мы поставили перед собой следующие *задачи*:

1. Синтез ZIF-8 и его биметаллического аналога (частичное замещение Zn^{2+} на Co^{2+}) ZIF-67, обладающих определёнными качествами;
2. Разработка методики получения наночастиц ZnO, легированного ионами Co^{2+} , из ZIF;
3. Изучение свойств синтезированных образцов.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Металл-органические каркасы

Металл-органические каркасы (МОК) – это новый класс пористых структур. Они обладают высокой площадью поверхности и имеют модульное строение, благодаря чему возможно конструирование материалов с заданной геометрией и функционалом пор. Огромное разнообразие видов МОК (Рисунок 1) позволяет подбирать наиболее подходящий из них для получения конкретных свойств.

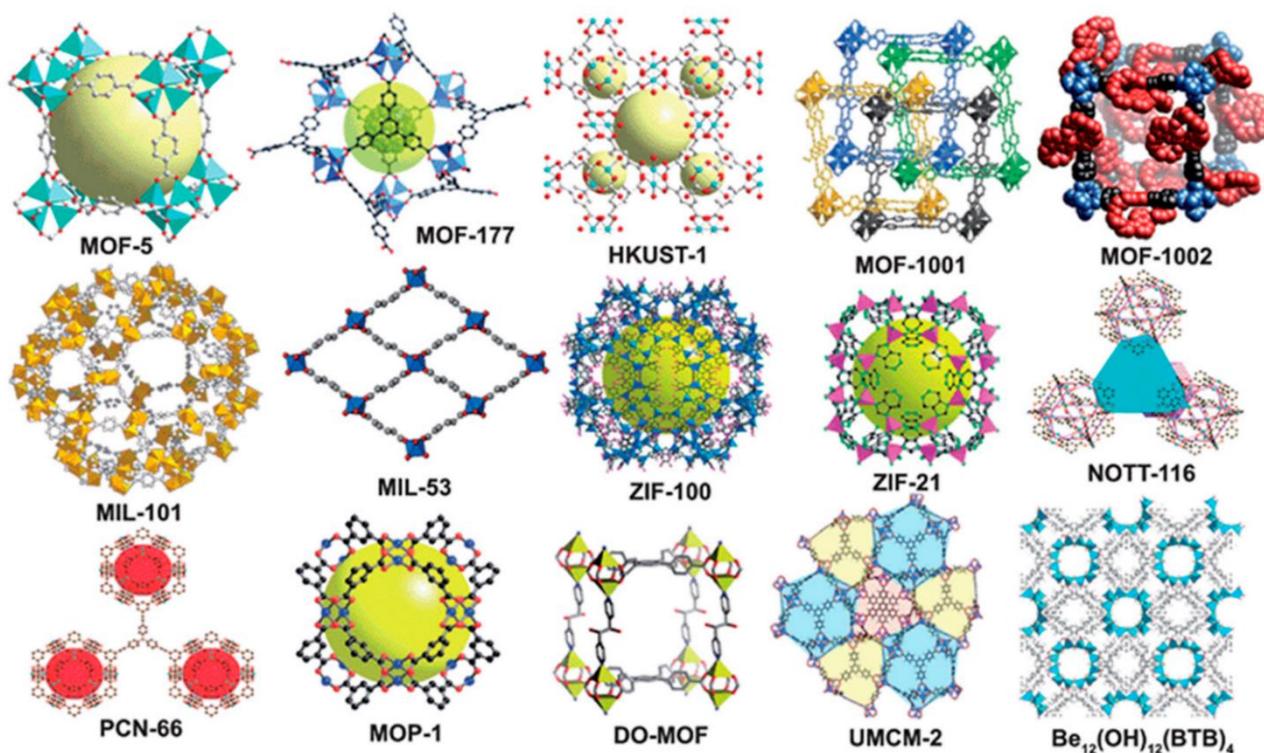


Рисунок 1 – Некоторые виды МОК

Они состоят из двух частей: неорганических металлических кластеров (ионов) и органических молекул, соединяющих их друг с другом с образованием периодических структур. Первые называются вторичными строительными единицами (Рисунок 2), а другие – линкерами (Рисунок 3) [6].

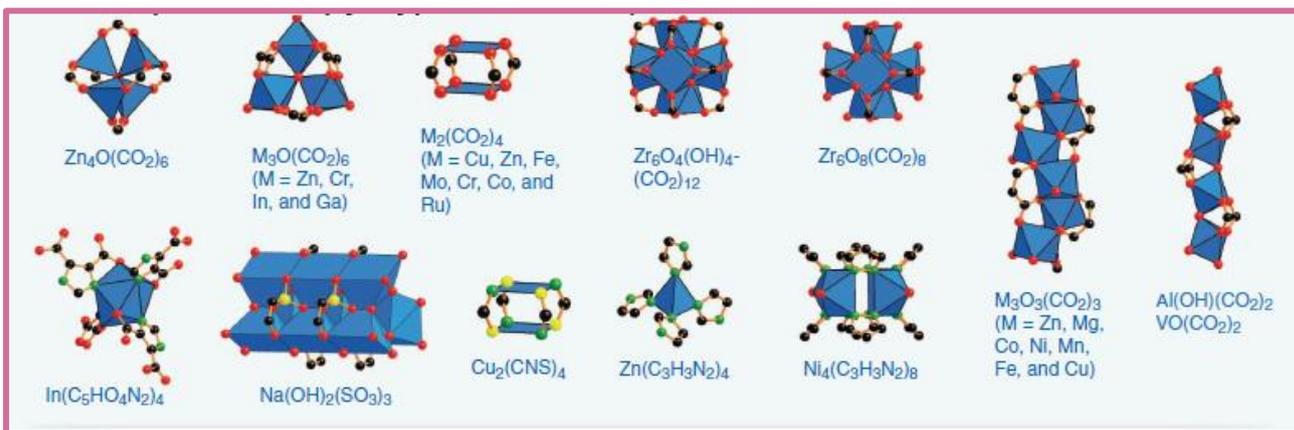


Рисунок 2 – Примеры вторичных строительных единиц

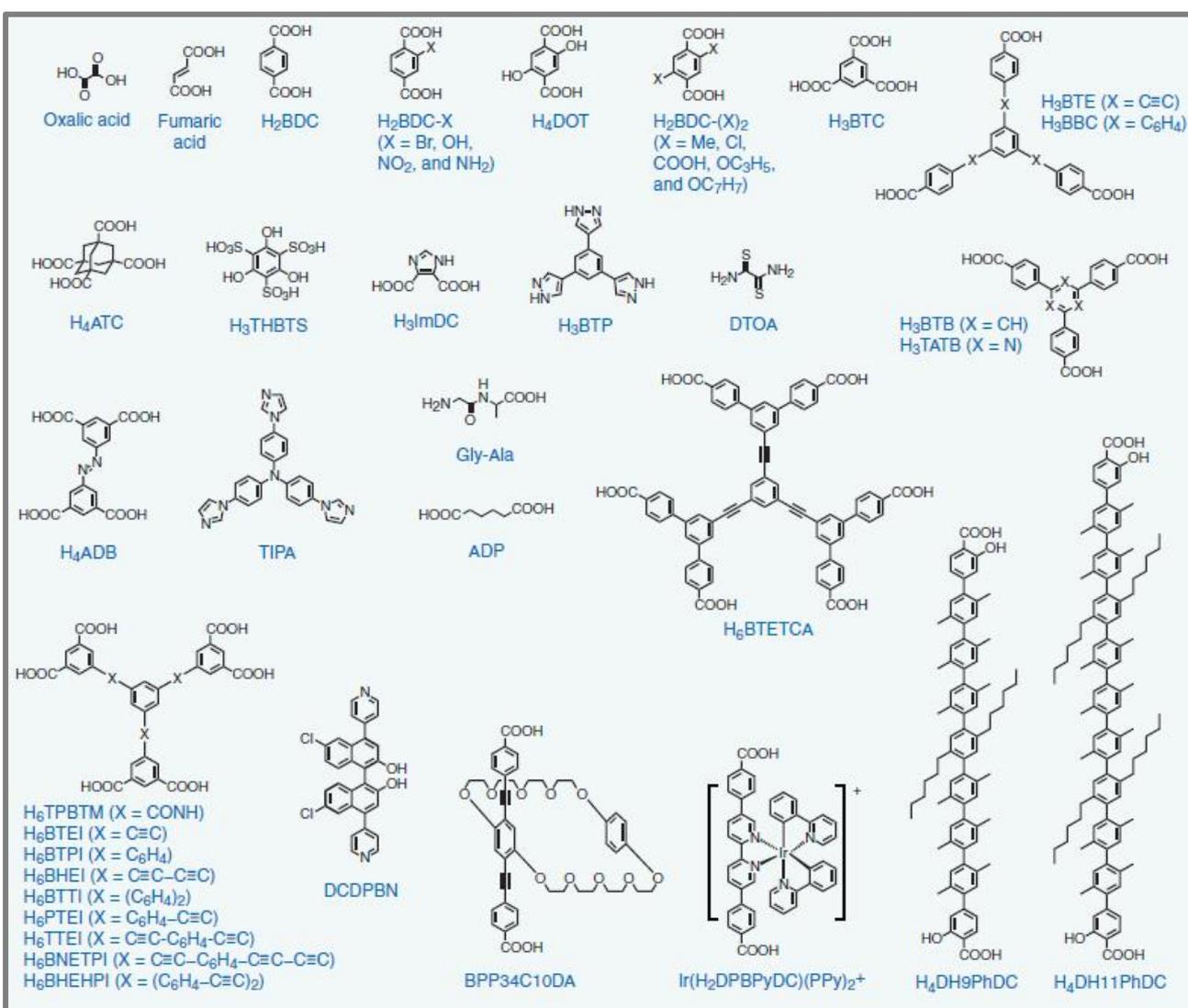


Рисунок 3 – Примеры линкеров

Структуру МОК принято представлять в виде решёточной конструкции (Рисунок 4), в которой неорганические кластеры (ионы металлов) располагаются в её узлах и связаны между собой жёсткими органическими фрагментами.

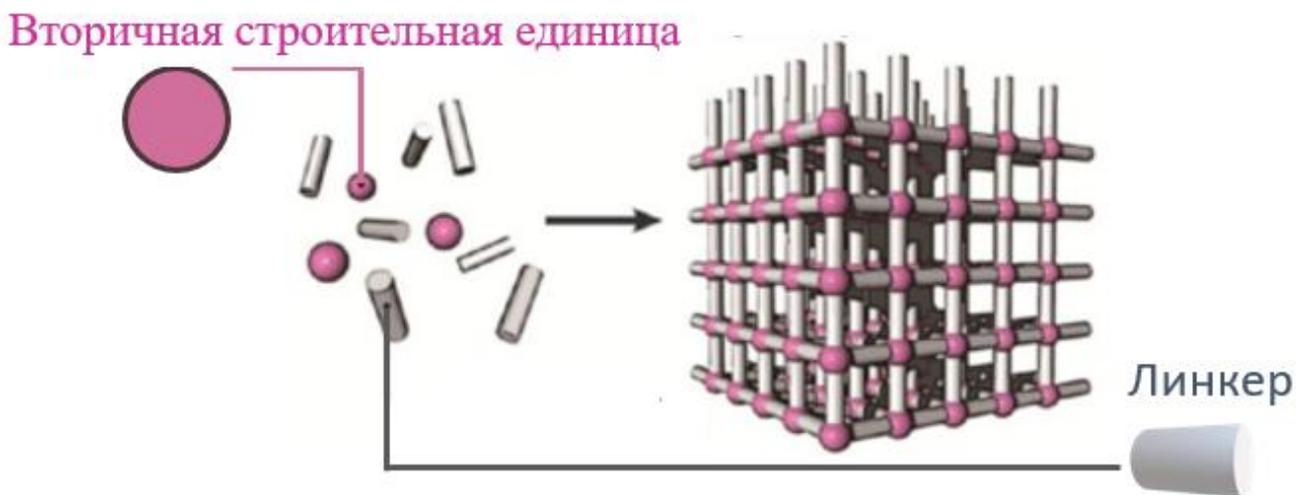


Рисунок 4 – Модульное строение МОК

В качестве неорганических составляющих каркасных структур выбирают в основном двух- или трёхзарядные катионы переходных металлов, так как их координационная химия достаточно хорошо изучена. Наиболее часто используют соединения на основе следующих катионов: Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Cr(III) [7]. В настоящее время известно уже несколько сотен тысяч соединений, которые применяют в качестве органических линкеров, и их число постоянно растет [8].

Многофункциональность данных материалов обеспечила успех их практического применения в различных областях, таких как хранение и разделение газов, катализ, очистка воздуха и воды, адресная доставка лекарств и многих других [9-13]. Данные вещества получают различными способами, как традиционными, так и достаточно специфическими, с использованием микроволнового излучения, ультразвука и электрохимических реакций [14].

Основные методы, применяемые для анализа металл-органических каркасов

1. Рентгеновская дифракция

Изучение атомной структуры твердых веществ основано на явлениях дифракции в них. Основное условие дифракции - соизмеримость длины падающей волны с расстоянием между рассеивающими центрами. В случае твердых тел расстояние между атомами составляет $\sim 1-2 \text{ \AA}$ [15].

Метод рентгеновской дифракции основан на анализе явления дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решетке твердых тел. В данном методе используют излучение с длиной волны от $0,7 \times 10^{-10}$ до 3×10^{-10} м, которые при прохождении через кристалл взаимодействуют с электронными оболочками атомов.

Дифракционные методы исследования позволяют расширить представление о строении и основных свойствах твердых тел. Также они помогают узнать основные понятия кристаллографии, физики конденсированного состояния вещества, теории групп, квантовой механики и статистической физики, в частности: сингонии, точечные и пространственные группы симметрии, сопряженная (обратная) пространственная решетка, её динамика и др.

Преимуществом порошковой рентгеновской дифракции является следующее:

- препарат не разрушается при анализе;
- для анализа требуется небольшое количество вещества;
- отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения;
- относительная простота необходимых расчетных операций (нахождение значений d и оценка интенсивности отражений I);

- возможность различать модификации одного и того же химического соединения.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;
- производить структурный анализ несложных структур - определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- исследовать фазовые переходы;
- исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Кристаллическая решетка – это кристаллическая структура, с которой связан базис. Если в базис входит больше одного атома, то кристаллическую структуру можно представить как совокупность идентичных подрешеток. Каждая подрешетка связана с одним из атомов базиса и смещена в пространстве друг относительно друга на вектор с координатами этого атома. Решетка характеризуется тремя векторами (трансляциями), при сдвиге на которые структура совпадет сама с собой. Параллелепипед, построенный на трех элементарных трансляциях a , b , c , называется элементарным параллелепипедом или элементарной ячейкой (Рисунок 5).

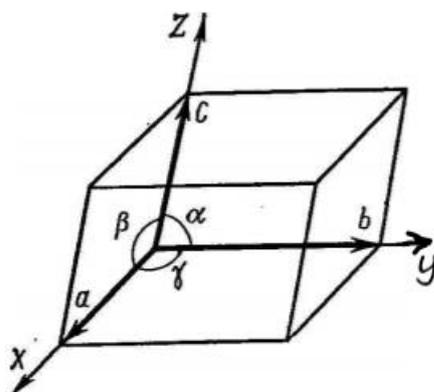


Рисунок 5 – Элементарный параллелепипед: элементарные трансляции a , b , c и углы – α , β , γ , лежащие соответственно против осей X , Y , Z

Все типы пространственных кристаллических решеток делятся на 7 сингоний. Сингонию по-другому называют сходноугольностью. Кристаллы, у которых одна симметрия элементарных ячеек и одна кристаллографическая система координат объединены в одну сингонию. Существует 7 кристаллографических сингоний:

- 1) кубическая ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- 2) тетрагональная ($a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- 3) тригональная и гексагональная (три примитивные ячейки вместе составляют гексагональную призму, вводится четвертая координатная ось U в плоскости XY; ($a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$);
- 4) тригональная (ромбоэдрическая) ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$);
- 5) ромбическая ($a \neq b \neq c; c < a < b; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- 6) моноклинная ($a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$);
- 7) триклинная ($a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$).

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определённым распределением атомов по её элементарной ячейке и химическим составом. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний, а индивидуальность и распределение атомов - интенсивность дифрагированных лучей. Дифракционная картина является как бы своеобразным «паспортом» химического соединения, его «дактилоскопическим отпечатком», по которому можно установить, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма. Поэтому метод рентгеновского фазового анализа называют иногда методом рентгеновской дактилоскопии.

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний d и соответствующих интенсивностей линий I рентгеновского спектра.

Количественный анализ заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси; определении средних размеров кристаллов, зёрен в образце, функции распределения их по размерам; изучении внутренних напряжений - проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига их положения; изучении текстур, т. е. характера преимущественной ориентации кристаллитов. Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте.

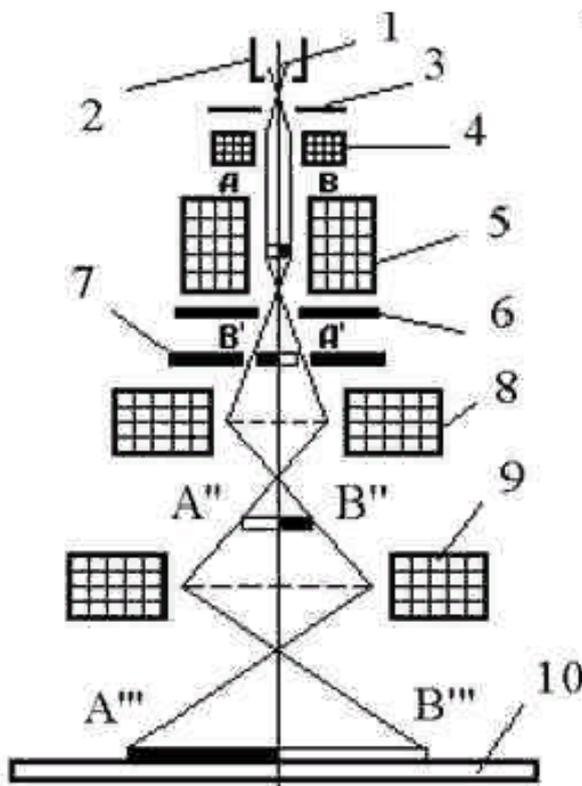
2. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронный микроскоп – прибор, который позволяет получать сильно увеличенное изображение объектов, используя для их освещения электроны. Он даёт возможность различать детали и элементы структуры, слишком мелкие, чтобы их мог разрешить оптический микроскоп [16]. Увеличение электронного микроскопа может достигать 10^6 крат. По характеру исследования объектов их разделяют на растровые, просвечивающие, отражательные, эмиссионные, теневые и зеркальные.

В основе электронной микроскопии (ЭМ) лежат свойства электронов и их взаимодействия с полями и исследуемым веществом. Как известно, электроны способны проникать сквозь тонкие слои материалов, отражаться ими и рассеиваться. Так как заряженными частицами можно управлять с помощью электрических и магнитных полей, то электронная оптика позволяет заранее рассчитывать системы формирования данных полей, которые способны фокусировать потоки электронов и управлять электронными лучами. Эти лучи специальными электронными линзами могут быть сфокусированы в пучок размером до 0,1-0,5 нм, что позволяет различать элементы структуры на атомном уровне разрешения.

Для регистрации электронного изображения имеются люминесцентные экраны, которые светятся при попадании на их поверхность электронов; если они попадают на фотопластинку, то происходит фотолитическое почернение. Получаемая при этом информация дополняет ту, которую даёт рентгенографический анализ объемных образцов, так как ЭМ позволяет непосредственно видеть во всех деталях дислокации, дефекты упаковки и границы зёрен.

Основная задача просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в области материаловедения – анализ дефектов кристаллической структуры методом дифракционного контраста и объяснение структурных особенностей дифракцией электронов. Принцип действия просвечивающего электронного микроскопа (Рисунок 7) практически аналогичен принципу действия оптического, только в первом используются магнитные линзы, а не стеклянные, и электроны вместо фотонов. Пучок электронов, испускаемый электронной пушкой, фокусируется с помощью конденсорной линзы в маленькое пятно $\approx 2\text{--}3$ мкм в диаметре на образце и после прохождения через него фокусируется с помощью объективной линзы для получения проекции увеличенного изображения образца на специальном экране или детекторе (Рисунок 6). ПЭМ может быть использована для анализа любого твердого тела, так как из него всегда можно изготовить образец, прозрачный для электронного луча.



- 1- катод,
- 2- управляющий электрод,
- 3- анод,
- 4- конденсорная линза,
- 5- объектная линза,
- 6- апертурная диафрагма,
- 7- селекторная диафрагма,
- 8- промежуточная линза,
- 9- проекционная линза,
- 10- экран

Рисунок 6 – Оптическая схема просвечивающего электронного микроскопа

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать внутреннюю структуру исследуемых металлов и сплавов, в частности:

- определять тип и параметры кристаллической решетки;
- определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей;
- изучать строение границ зерен;
- определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен и субзерен, а также углы разориентировки между ними;
- определять плоскости залегания дефектов кристаллического строения;
- изучать плотность и распределение дислокаций в материалах;
- изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- изучать влияние на структуру конструкционных материалов технологических факторов (прокатки,ковки, шлифовки, сварки).

Однако, ПЭМ вследствие сложного приборного оснащения, относительно трудоёмкой пробоподготовки и продолжительного процесса исследования, может быть отнесена к дорогим методам исследования, который следует использовать преимущественно для разработки новых материалов и для анализа особых случаев появления брака.



Рисунок 7 – Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа
JEM-2100F

Электронная микроскопия высокого разрешения находит широкое применение для исследования микроструктуры очень мелких кристаллов, от которых нельзя получить картину рентгеновской дифракции. Высокая глубина резкости получаемого электронного изображения дает возможность изучать поверхности с сильно развитым рельефом, например изломы. Регистрируя рентгеновское излучение, испускаемое образцом, можно в дополнение к данным о рельефе получать информацию о химическом составе образца в поверхностном слое глубиной до 0,001 мм, а измеряя величину

энергии, потерянной электронами при рассеянии, и связанной с возбуждением рентгеновского излучения или с выбиванием вторичных электронов из образца, судить о химических свойствах вещества в области, через которую проходит электронный пучок.

3. Измерение пористости и площади поверхности образцов

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов позволяет определять важнейшие характеристики твердофазных веществ, такие как удельная площадь поверхности, пористость, объём пор, распределение пор по размерам. Данные характеристики особо важны при исследовании веществ, обладающих каталитическими, фото-каталитическими, мембранными и адсорбционными свойствами. Данные, получаемые при измерении сорбции газов, могут быть использованы при работе с нано-структурированными пористыми матрицами, керамическими материалами, порошкообразными прекурсорами и другими часто используемыми веществами. Метод сорбции и капиллярной конденсации удачно дополняет другие методы анализа материалов такие как дифракционные методы анализа, микроскопия и др., давая более полную информацию об образце [17].

Площадь поверхности может быть вычислена при помощи ряда классических моделей (БЭТ, Лэнгмюра) при обработке данных адсорбции газа образцом. Наиболее употребительным адсорбатом для этих целей является азот. Исследование сорбции проводится при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре. Прибор, на котором проводились измерения в данной работе — это анализатор пористости ASAP 2020, который использует метод газовой сорбции для получения высококачественных данных для исследований и контроля качества.

Как известно, твердые тела могут поглощать относительно большие объемы конденсирующихся газов. Величина поглощенного объема зависит от типа материала данного образца и природы газа. Существенную роль в адсорбционных явлениях, происходящих на твердых телах, играют два фактора: площадь поверхности тела и его пористость (объем пор). Таким образом, измеряя адсорбцию газов и паров, можно получать информацию об удельной поверхности и пористой структуре твердых тел.

Адсорбция (или *десорбция*) - международный термин, обозначающий обогащение (или обеднение) одного или более компонентов в межфазном слое. Поглощаемое вещество, способное адсорбироваться, называют *адсорбтивом*, а поглощённое твёрдым телом (*адсорбентом*) – *адсорбатом*.

Сорбция — это *адсорбция* на поверхности, *абсорбция* путем проникновения молекул в решетку твердого тела и капиллярная конденсация в порах (Рисунок 8).

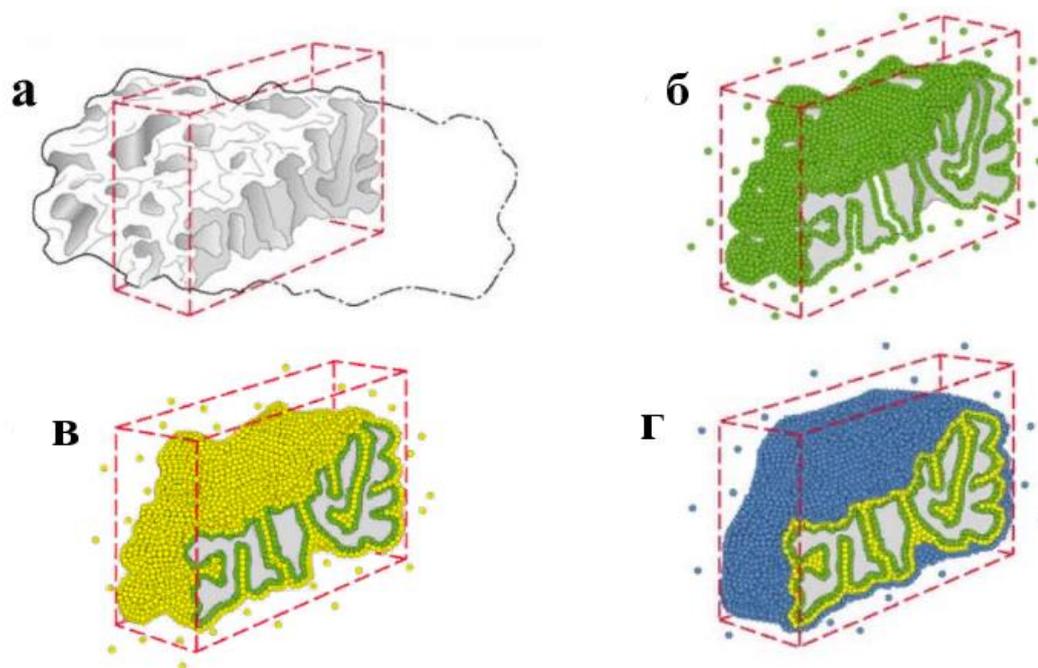


Рисунок 8 – Схематичное изображение процесса сорбции газа: а – увеличенная частица пористого твёрдого тела, б – образование моно-слоя адсорбированных молекул, в – образование мульти-слоя капиллярной конденсацией, г – полное заполнение всего объёма пор

Адсорбция начинается за счёт действия между твёрдым телом и молекулами газа физических и химических сил, которые вызывают соответственно физическую адсорбцию и хемосорбцию. Силы, ответственные за адсорбцию, всегда включают дисперсионные силы притяжения, а также короткодействующие силы отталкивания. Также, если твёрдое тело и газ имеют полярную природу, то может сказываться воздействие электростатических сил, вызывающих индукционное и ориентационное взаимодействие.

Если твердое тело помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, то оно начинает адсорбировать газ, и его масса возрастает, а давление газа уменьшается (Рисунок 9). Спустя некоторое время давление становится постоянным, и масса тела перестает увеличиваться.

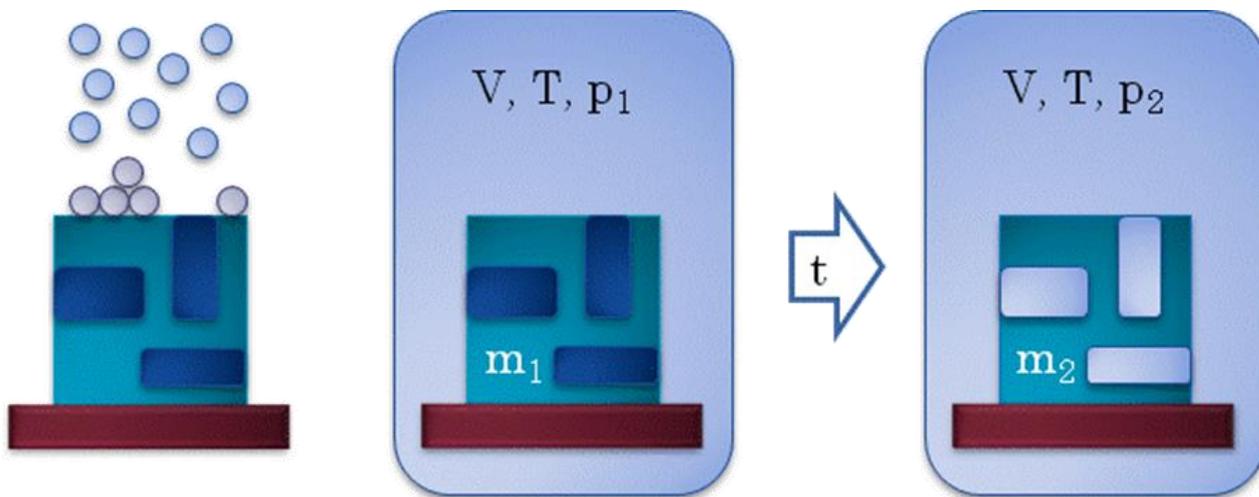


Рисунок 9 – Адсорбция газа на твёрдом пористом теле

Основываясь на законах идеальных газов, если известны объемы сосуда и твердого тела, то можно, исходя из снижения давления, рассчитать количество адсорбированного газа. Оно пропорционально массе m образца и зависит также от температуры T , давления газа P и природы как твердого тела,

так и газа. Если n – количество адсорбированного газа, выраженное в моль/г вещества, то

$$n = f(P, T, \text{газ, твердое тело}) \quad (1)$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$n = f(P)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (2)$$

Если температура ниже критической для этого газа, то более приемлема другая форма уравнения:

$$n = f(P/P_0)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (3)$$

где P_0 – давление насыщенных паров адсорбтива.

Уравнения (2) и (3) называются уравнениями изотерм адсорбции, выражающих соотношение между количеством адсорбата и давлением при постоянной температуре. Анализаторы сорбции газов позволяют строить изотермы по точкам на основе измеренных значений объемов азота и давлений при равновесии. Аналогично можно получить и изотермы десорбции, измеряя количества выделенного азота при снижении относительного давления. Из вида изотермы адсорбции можно сделать вывод о площади поверхности, пористости адсорбента и характере взаимодействия между ним и адсорбатом. По классификации, принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), выделяют пять разновидностей изотерм адсорбции, показанных на Рисунок 10.

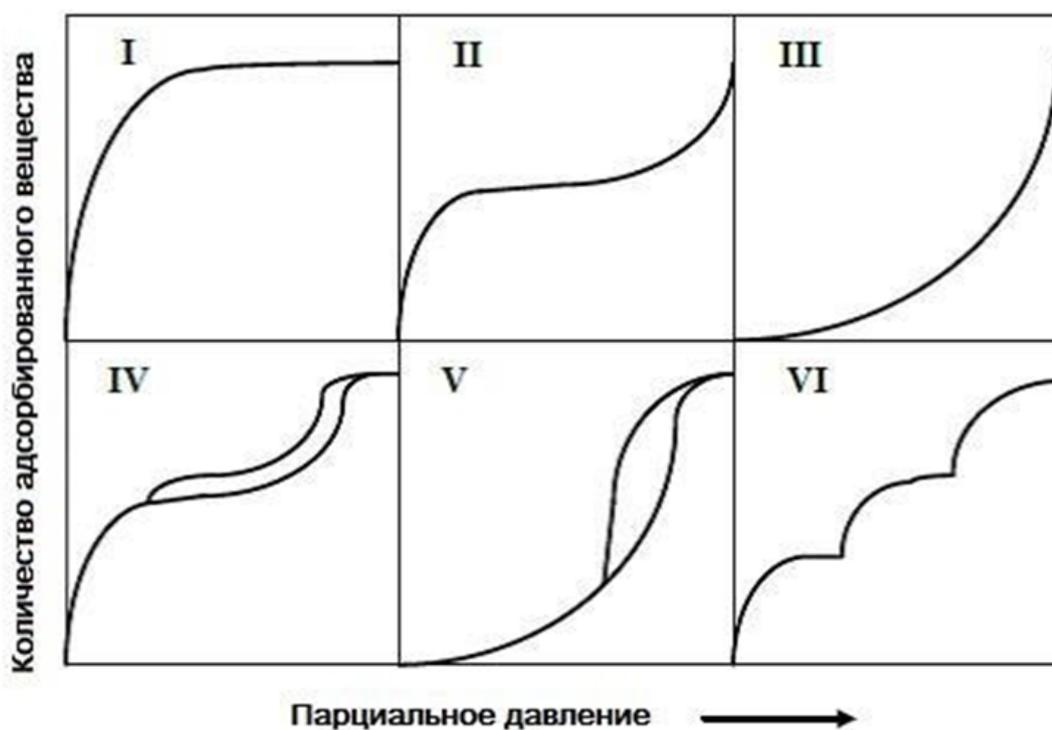


Рисунок 10 – Типы изотерм по классификации ИЮПАК

Тип I, или изотерма Лэнгмюра, выпуклая с монотонным возрастанием, присущ, в основном, *микропористым образцам с относительно небольшой внешней поверхностью* (например, активированный уголь или молекулярные цеолиты). Предельное количество адсорбата зависит больше от доступного объема микропор, чем от площади внутренней поверхности.

Тип II присущ *непористым или макропористым адсорбентам* и представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция моно-слоя.

Тип III изотермы, вогнутой на всем своем протяжении, является редким (например, адсорбция водного пара на непористом углероде). Отсутствие точки перегиба обусловлено повышенным взаимодействием адсорбат-адсорбат по сравнению с адсорбат-адсорбент.

Тип IV ассоциируется с *капиллярной конденсацией в мезопорах*, что характеризуется увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении.

Тип V изотермы встречается чрезвычайно редко. Он является разновидностью типа III в присутствии мезопор.

Изотермы типов I, II и III как правило, обратимы. Типы IV и V, ассоциирующиеся с мезопорами, обычно показывают гистерезис между изотермами адсорбции и десорбции. Он возникает в случае наличия мультислоя и связан с капиллярной конденсацией газа. Выделяют пять основных типов петель гистерезиса (Рисунок 11), относящиеся к различным формам пор.

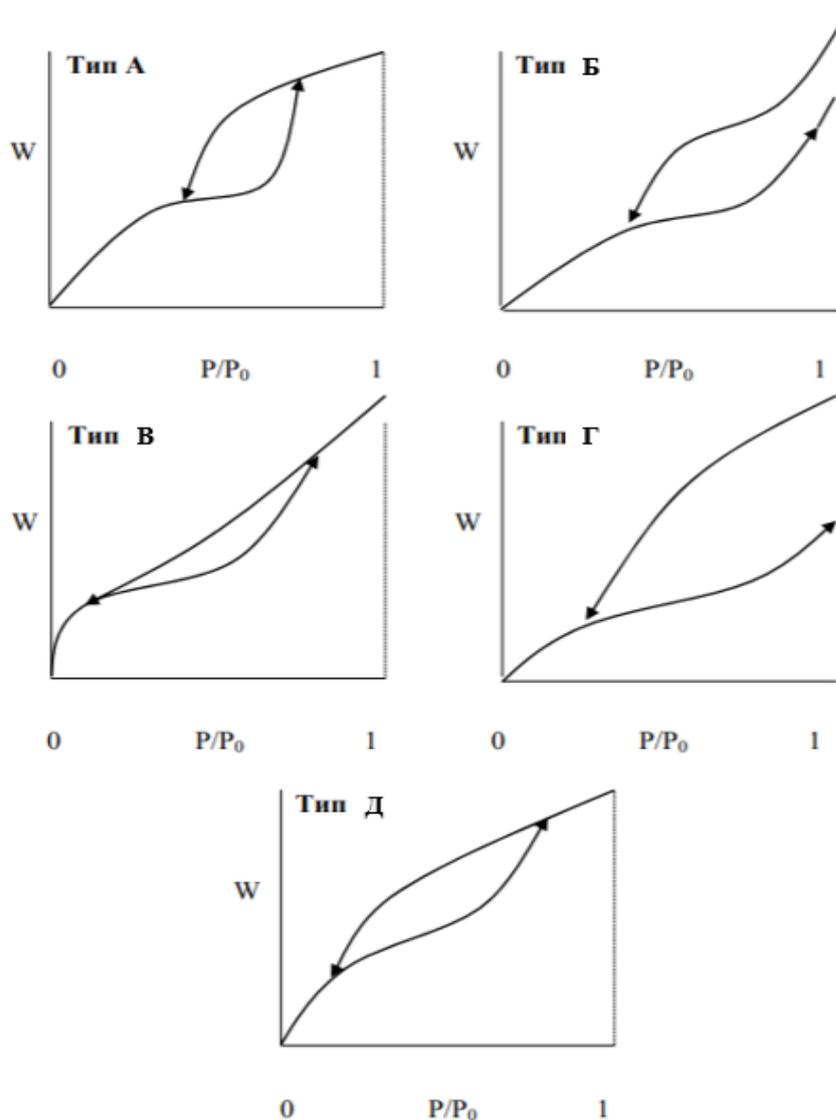


Рисунок 11 – Типы петель гистерезиса

Гистерезис *типа А* относится к порам цилиндрической формы;

тип В – к щелевидным порам;

тип В – к клиновидным порам с открытыми концами;

тип Г – также к клиновидным порам с сужением в одном или в обоих концах;

тип Д – к порам типа «чернильницы», т. е. к глухим порам.

В отсутствие микропор петли гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции смыкаются ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3.

Пористый материал - твёрдое тело, содержащее в своём объёме свободное пространство в виде полостей, каналов и пор. Такие материалы характеризуются величиной и видом пористости; формой, удельной поверхностью и коэффициентом извилистости пор; их распределением по размерам. Классификация пор, принятая ИЮПАК (Таблица 1) основана на принципе, что каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции.

Таблица 1 Размер пор по классификации ИЮПАК

Название пор	Размер пор, нм
Микропоры	<2
Мезопоры	2-50
Макропоры	>50

Граница между различными классами не является строго определённой, так как она зависит и от формы пор, и от природы (поляризуемости) молекул адсорбата. В одном и том же образце зачастую существует широкий набор

размеров пор - от макропор до субатомных «пор» в виде промежутков между плоскостями и точечных дефектов.

Методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористости высокодисперсных материалов или твёрдых тел с развитой пористостью. Благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами в микропорах значительно больше, чем в более широких порах; адсорбция при данном относительном давлении соответственно выше. В мезопорах происходит капиллярная конденсация, поэтому на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. Макропоры имеют настолько большой диаметр, что для них практически невозможно подробно изучить изотерму адсорбции из-за её близости к прямой $P/P_0 = 1$.

Удельная площадь поверхности материалов в зависимости от их пористости может составлять от единиц до тысяч $\text{м}^2/\text{г}$. Для её расчета адсорбция может быть описана различными математическими моделями (Рисунок 12), отличающимися друг от друга принятыми допущениями.

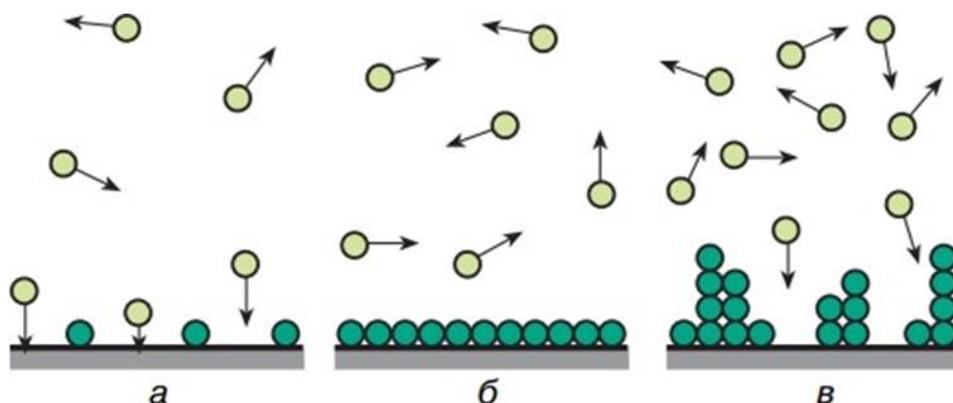


Рисунок 12 – Математические модели для описания адсорбции: а – уравнение Генри, б - модель Лэнгмюра, в – модель БЭТ

Наиболее простая модель, описывающая равновесие между газообразной и адсорбированной фазами при данной постоянной температуре, была разработана американским химиком Лэнгмюром. Она основывается на следующих основных положениях:

- Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
- Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы или впадины на его поверхности, характеризующиеся наличием так называемых свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (один активный центр не влияет на адсорбционную способность других) и тождественными.
- Каждый активный центр способен взаимодействовать только с 1 молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образовываться лишь моно-слой адсорбированных молекул.
- Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; следовательно, между процессами адсорбции и десорбции вскоре устанавливается динамическое равновесие.

Такая модель приводит к известному уравнению изотермы Лэнгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}, \text{ где}$$

a и a_{\max} – величины адсорбции газа при данном и максимальном (предельном) заполнении моно-слоя соответственно;

K_p – константа адсорбционного равновесия, равная $\frac{K_{\text{адсорбции}}}{K_{\text{десорбции}}}$;

p – равновесное давление газа или пара.

В области малых давлений уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение изотермы Генри:

$$a = K_G \cdot p, \text{ где}$$

$$K_G = K_p \cdot a_{\max}$$

Величина a_{\max} представляет интерес как средство для вычисления удельной поверхности. Для её определения строят линейный график в координатах:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\max}} + \frac{1}{a_{\max} \cdot K_p} \cdot \frac{1}{P}$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине адсорбции в плотном моно-слое. Если известна площадка ω , которую занимает 1 молекула газа (0, 16 нм² для N₂), то можно рассчитать удельную поверхность S адсорбента:

$$S = \omega \cdot N_A \cdot a_{\max}, \text{ где}$$

N_A – постоянная Авогадро, равная $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ была предложена учёными Брунауэром, Эмметом и Теллером и названа по первым буквам их фамилий. Она основана на модели Лэнгмюра, но учитывает возможность многослойной адсорбции. Основные положения теории:

- На поверхности адсорбента имеется определённое число равноценных в энергетическом отношении активных центров (поверхность однородна, все активные центры одинаковой силы).
- Взаимодействие соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях отсутствуют.
- Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции молекулы следующего адсорбционного слоя (адсорбция многослойна).
- Первый слой адсорбата образуется в результате действия сил Ван-дер-Ваальса между адсорбентом и адсорбатом, последующие – в результате конденсации.

- Все молекулы во втором и более далёких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости; возможно построение последующих слоёв при незаполненном первом.

Изотерма адсорбции (уравнение БЭТ) по данной модели имеет вид:

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{a_m}, \text{ где}$$

$\frac{P}{P_0}$ – отношение давления в системе к давлению конденсации;

a – величина адсорбции;

a_m - объём моно-слоя на поверхности адсорбента;

C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Для нахождения площади поверхности пористого твердого тела методом БЭТ получают экспериментальную зависимость адсорбции a от давления P/P_0 при постоянной температуре (изотерму адсорбции). Далее по уравнению БЭТ вычисляют величину a_m и, затем, число молекул в моно-слое. Зная площадку, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости.

При $C > 1$ и небольших значениях p уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра.

Цеолитные имидазольные каркасы

Цеолитные имидазольные каркасы образуют подкласс МОК и имеют топологию цеолитов. Такие структуры обозначают аббревиатурой ZIF (англ. «Zeolite Imidazolate Framework») с порядковым номером (Рисунок 13). Цеолиты – это нестехиометрические соединения, их составы изменяются в широких пределах, образуя ряды твердых растворов. Их кристаллические структуры состоят из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, соединенных вершинами в каркасы, в широких полостях и каналах которых находятся катионы

металлов и молекулы H_2O [18]. ZIF являются термически стабильными до $400^{\circ}C$, тогда как температура разложения большинства МОК не превышает $300^{\circ}C$.

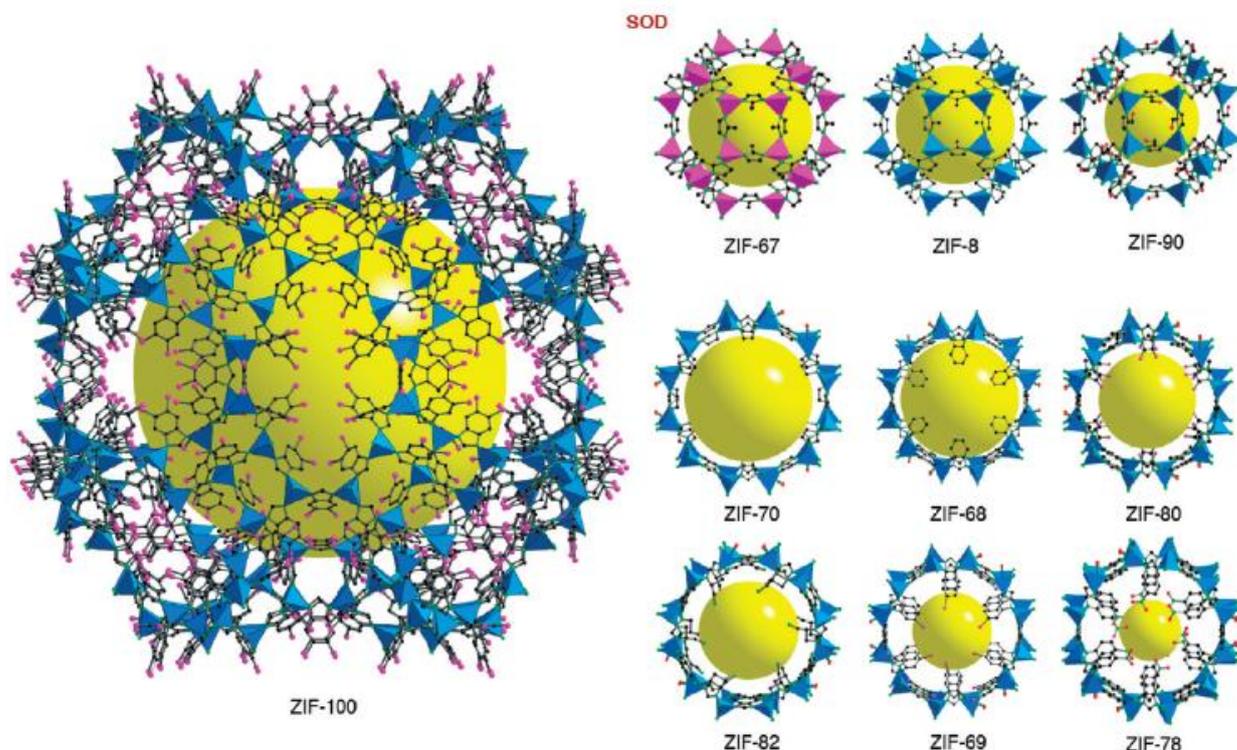


Рисунок 13 – Виды ZIF с топологией содалита

Цеолиты - один из самых важных синтетических продуктов человечества. Данные материалы на основе алюмосиликатов представляют собой большой сегмент мировой экономики [19]. Оказывается, ценность цеолитов, используемых в нефтяной промышленности в роли катализаторов и в моющих средствах в качестве смягчителей воды, оценивается в 350 миллиардов долларов в год.

Недавно было установлено, что предпочтительный угол Si-O-Si в цеолитах (145°) совпадает с углом моста в M-Im-M фрагменте (Рисунок 14), где M – это Zn или Co, а Im – имидазол. Следовательно, возникла идея создания новых ZIF с топологиями, основанными на топологиях тетраэдрических цеолитов.

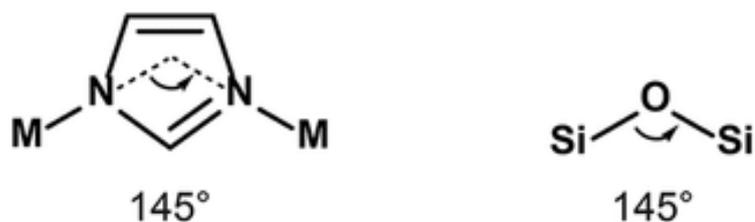


Рисунок 14 – Сравнение угла Si-O-Si в цеолитах с углом моста в M-Im-M фрагменте

Эта идея оказалась удачной и весьма плодотворной: за последние 5 лет было сообщено о более, чем 90 новых структур ZIF. Применение высокопроизводительного синтеза и характеристика материалов значительно расширили эту пространственную структуру: теперь можно получать ZIF с топологиями ранее неизвестными в цеолитах, в дополнение к имитации известных структур.

Интересующими нас представителями подкласса МОК являются ZIF-8 и его изоструктурный аналог ZIF-67, имеющие топологию содалита (SOD) (Рисунок 13, Рисунок 15).

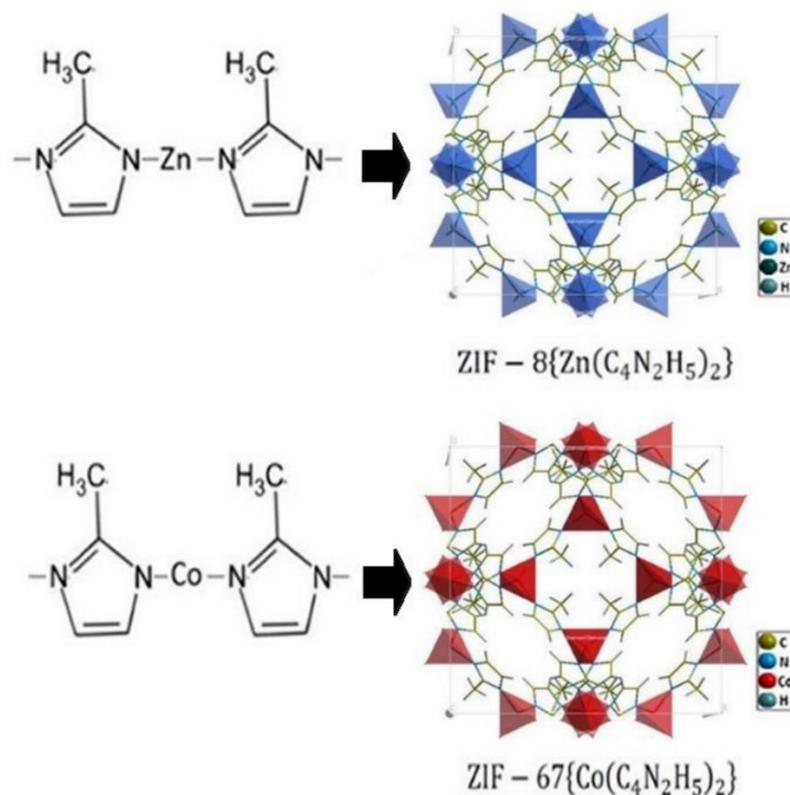


Рисунок 15 – Строение ZIF-8 и ZIF-67

ZIF-8 состоит из ионов Zn^{2+} , расположенных в узлах кристаллической решётки, и линкеров 2-метилимидазола в стехиометрии 1:2 (Рисунок 16). Диаметр сферических пор (полостей) в структуре ZIF-8 составляет около $10,1\text{\AA}$; они соединены между собой каналами в $3,5\text{\AA}$. Гибкость данного каркаса позволяет также проникать внутрь молекулам большего размера. Удельная площадь поверхности данного материала по литературным данным составляет более $1500\text{ м}^2/\text{г}$.

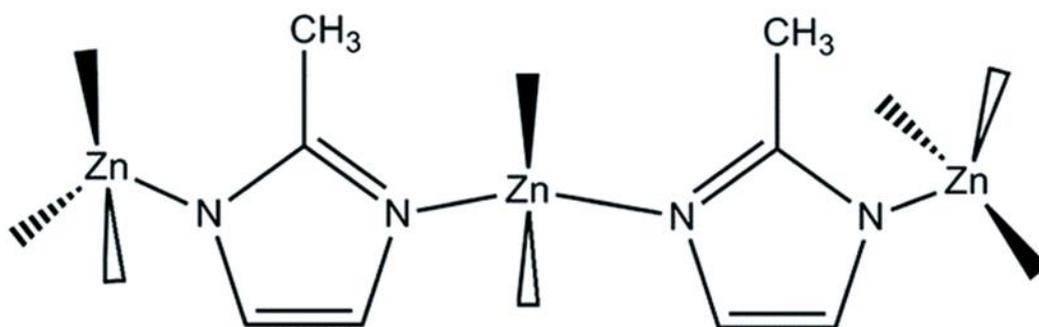


Рисунок 16 – Структура ZIF-8

Существует множество сфер применения ZIF-8, например, таких, как гетерогенный катализ, хранение водорода и очистка воды. Также он может быть использован для необратимого улавливания больших объёмов (до 125% от своей массы) радиоактивного йода.

Оксид цинка

Оксид цинка со структурой типа вюрцита — это широкозонный полупроводник ($E_g = 3,437\text{ эВ}$ при 2 К), использующийся в таких материалах, как пьезоэлектрические преобразователи, варисторы, люминофоры, прозрачные проводящие пленки и многих других. ZnO также гораздо более устойчив к радиационному повреждению, нежели другие распространенные полупроводниковые вещества, например, Si, GaAs, CdS и даже GaN; таким образом, он может быть полезен для применения в космосе. Наноструктуры на

основе оксида цинка являются многообещающими кандидатами на реализацию нано-размерных электронных, оптических и механических устройств. Например, могут быть получены источники УФ-излучения и газовые сенсоры с высокой чувствительностью к различным вредным газам. Кроме того, данные наноструктуры обладают фото-каталитической активностью и другими ценными свойствами.

Большинство сфер применений требуют только поликристаллических образцов ZnO, однако недавние успехи в производстве монокристаллов большой площади открыли возможность получения излучателей голубого и ультрафиолетового света, а также мощных высокотемпературных транзисторов. Основными преимуществами использования оксида цинка в качестве источников света являются большая энергия связи его экситонов (60 мэВ) и наличие хорошо развитых объемных процессов роста; для электронных применений его привлекательность заключается в том, что он имеет высокие характеристики прочности и скорости насыщения.

По литературным данным при возбуждении наночастиц ZnO при комнатной температуре наблюдается ультрафиолетовая полоса люминесценции с максимумом вблизи 380 нм и одна или более полос в видимой области спектра. Полосу люминесценции в УФ-области приписывают рекомбинации свободных электронов и экситонов, а полосы, расположенные в длинноволновой области – рекомбинационному излучению электронодырочных пар.

Также оксид цинка является экологически безопасным и биосовместимым материалом, что важно для его биомедицинских применений. В дальнейшем планируется использование синтезированных в данной работе образцов в качестве сцинтилляторов в составе композитных препаратов в фотодинамической терапии.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез Zn/Co-ZIF

С целью получения материалов типа ZIF-8 использовали микроволновый метод синтеза [20]. Для этого взяли два химических стакана на 250 мл. В первый стакан поместили 4,4115 г 2-метилимидазола, навеску гексагидрата нитрата кобальта, 150 мл N, N-диметилформамида и 4,84 мл триэтиламина для депротонирования 2-метилимидазола и увеличения выхода реакции. Во второй - навеску гексагидрата нитрата цинка и 150 мл N, N-диметилформамида. С помощью ультразвуковой бани добились полного растворения порошкообразных веществ. Слили два полученных раствора в стеклянную колбу ёмкостью 300 мл, перемешали содержимое. Далее равномерно распределили смесь на 6 стеклянных сосудов, закрыли их герметично тефлоновыми крышками, поместили в микроволновый реактор SEM Mars 6 (Рисунок 17). Синтез проводили при 140⁰С в течение 15 мин при непрерывном магнитном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры полученный образец отцентрифугировали на высокоскоростной центрифуге Sigma 3-30KHS (Рисунок 18), промыли 2 раза ДМФА и 1 раз изопропанолом и высушили при 60⁰С.

Ионы цинка в ZIF-8 могут быть частично или полностью замещены на ионы Co²⁺. МОК со структурой ZIF-8, построенный из ионов кобальта и 2-метилимидазола, называется ZIF-67. Вышеуказанным методом мы получили материалы с различным содержанием Co²⁺ (Таблица 2).



Рисунок 17 – Микроволновая система СЕМ Mars 6



Рисунок 18 – Высокоскоростная центрифуга Sigma 3-30KHS

Таблица 2 Количество и молярное соотношение реагентов, использованных

для синтеза образцов ZIF

Образец (Брутто-формула)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		MIm		DMFA		TEA	
	m, г	n, МОЛЬ -ЭКВ	m, г	n, МОЛЬ -ЭКВ	m, г	n, МОЛЬ -ЭКВ	V, Л	n, МОЛЬ -ЭКВ	V, МКЛ	n, МОЛЬ -ЭКВ
100Zn0Co ($Zn_8Co_0C_8H_{10}N_4$)	4,0098	1	-	-	4,4115	4	0,3	289	484	2,6
95Zn5Co ($Zn_{0.95}Co_{0.05}C_8H_{10}N_4$)	3,7848	0,95	0,1952	0,05	4,4115	4	0,3	289	484	2,6
75Zn25Co ($Zn_{0.75}Co_{0.25}C_8H_{10}N_4$)	2,9880	0,75	0,9762	0,25	4,4115	4	0,3	289	484	2,6
50Zn50Co ($Zn_{0.5}Co_{0.5}C_8H_{10}N_4$)	1,9920	0,5	1,9524	0,5	4,4115	4	0,3	289	484	2,6
0Zn100Co ($CoC_8H_{10}N_4$)	-	-	3,9042	1	4,4115	4	0,3	289	484	2,6

Анализ полученных материалов

1. Порошковая рентгеновская дифракция

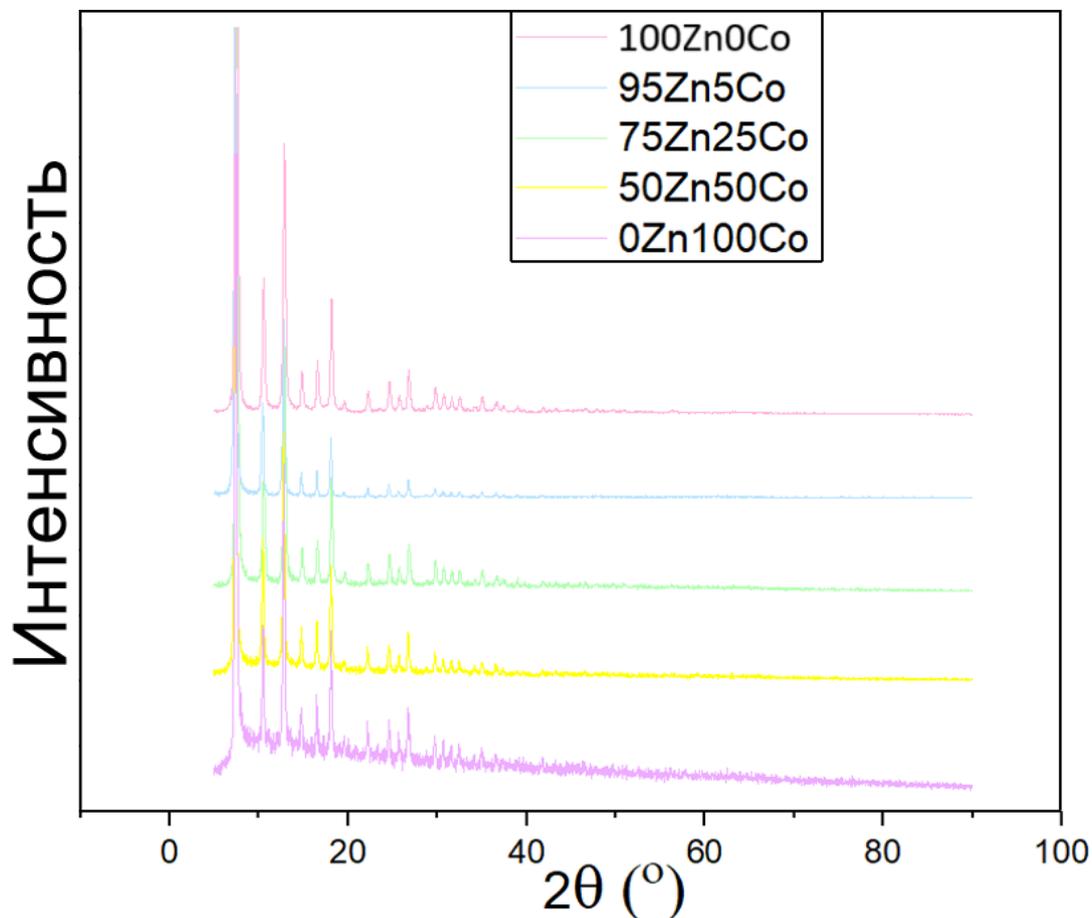
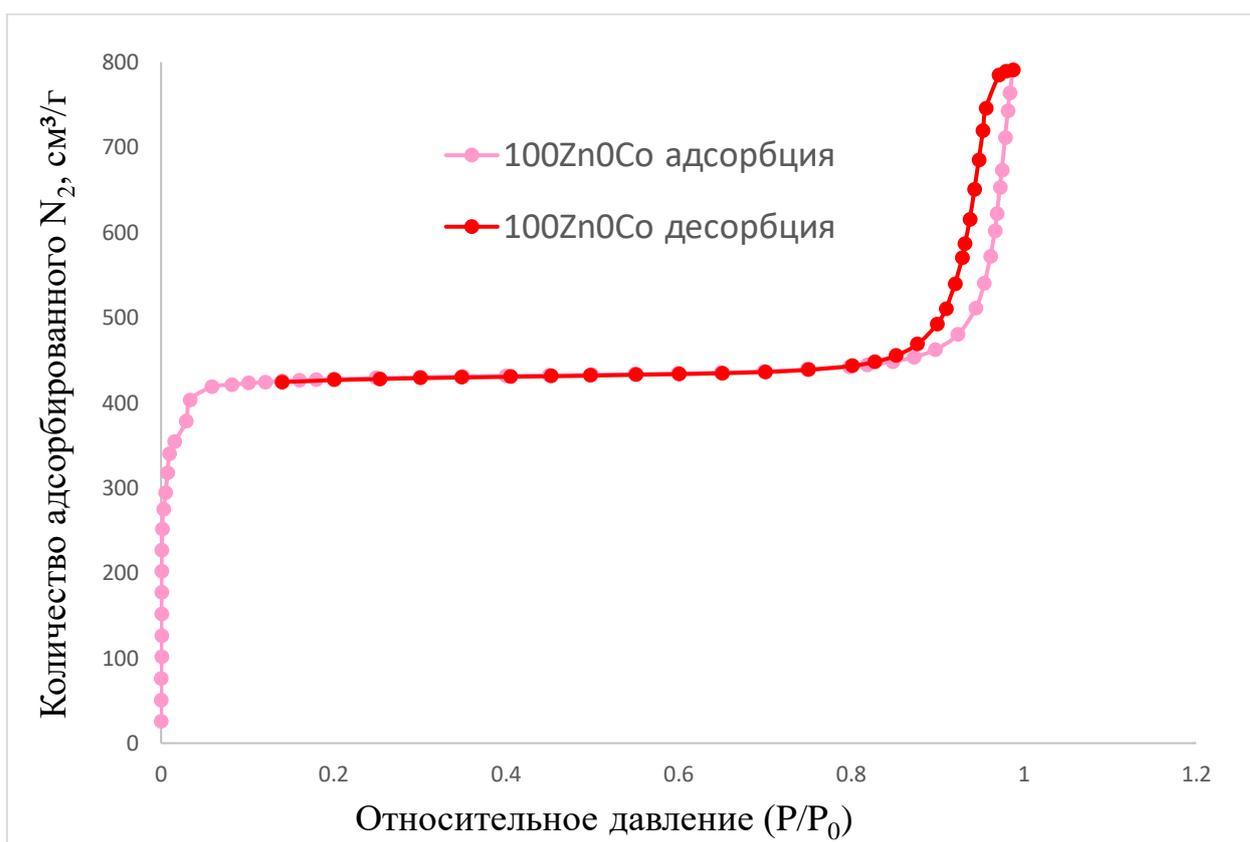


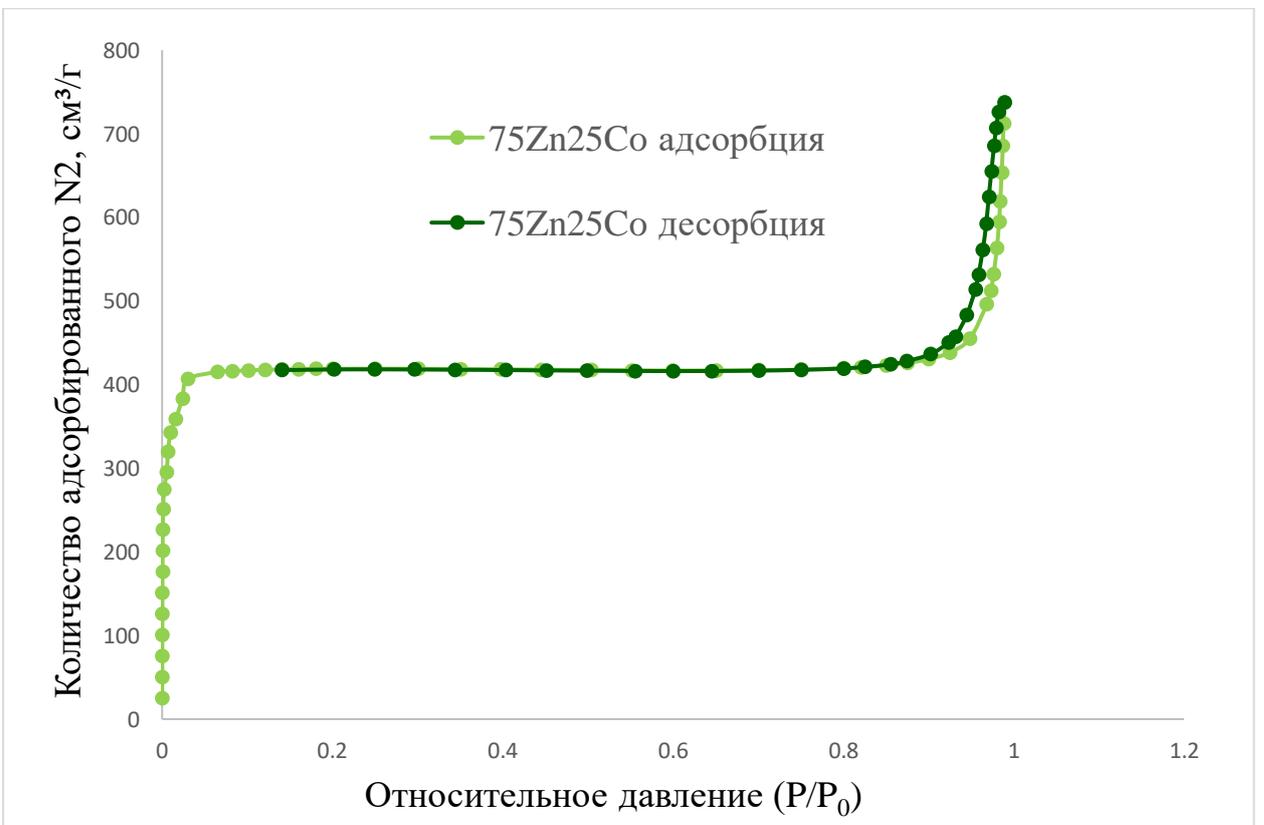
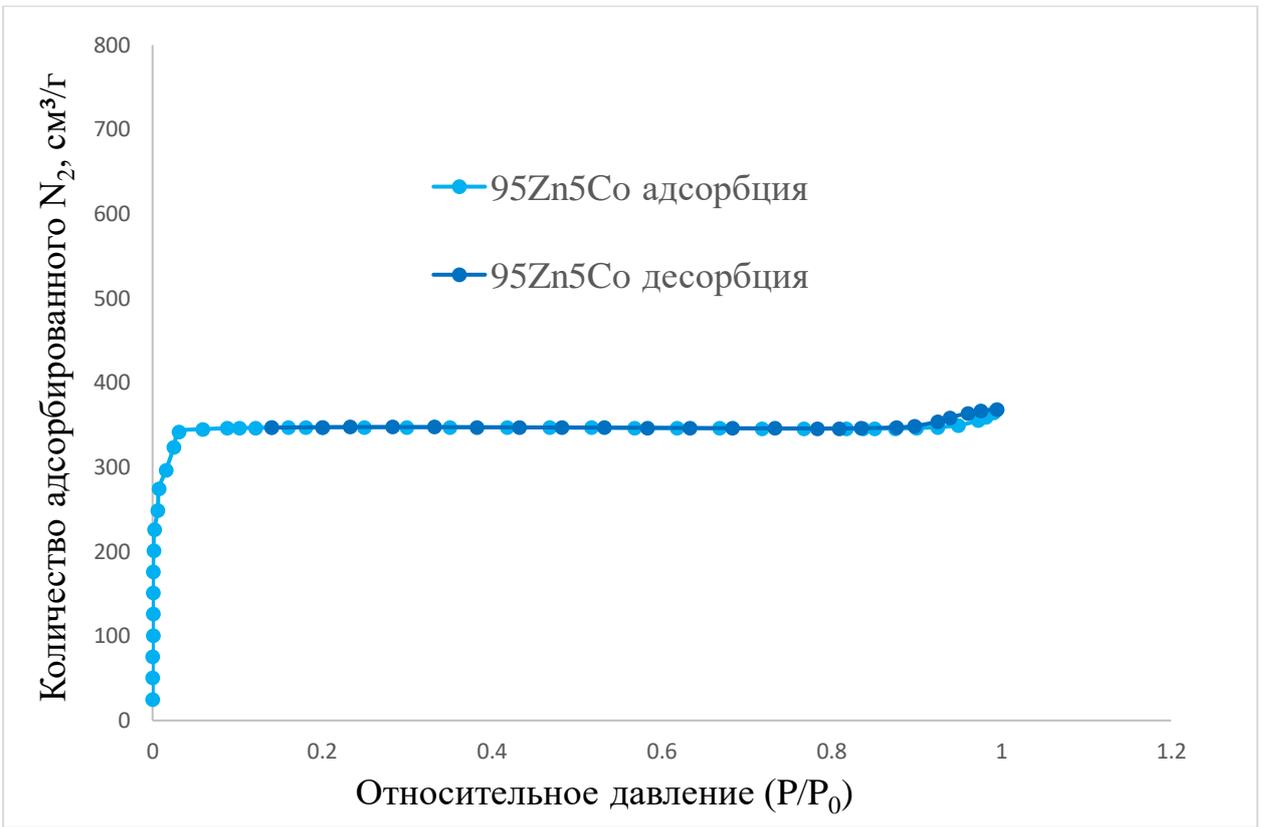
Рисунок 19 – Дифрактограммы образцов с различным содержанием Zn и Co

Мы использовали порошковую рентгеновскую дифракцию для фазового анализа синтезированных соединений. На Рисунок 19 мы видим, что дифрактограммы образцов с различным процентным соотношением Zn/Co одинаковы, что свидетельствует об их химической чистоте. Все они соответствуют опубликованным ранее данным для ZIF-8. Из этого мы сделали вывод, что полученные образцы высококристалличны, однофазны и имеют структуру типа ZIF-8.

2. Пористость

На Рисунок 20 приведены изотермы адсорбции азота. Все изотермы относятся к I типу согласно классификации ИЮПАК. В области низких давлений можно наблюдать быструю адсорбцию азота с выходом на плато. Данный тип изотермы характерен для микропористых образцов, так как заполнение микропор происходит с образованием моно-слоя. Для большинства образцов в области высоких относительных давлений можно наблюдать выраженную петлю гистерезиса. Это связано с явлением капиллярной конденсации азота в пространстве между наночастицами в агломератах.





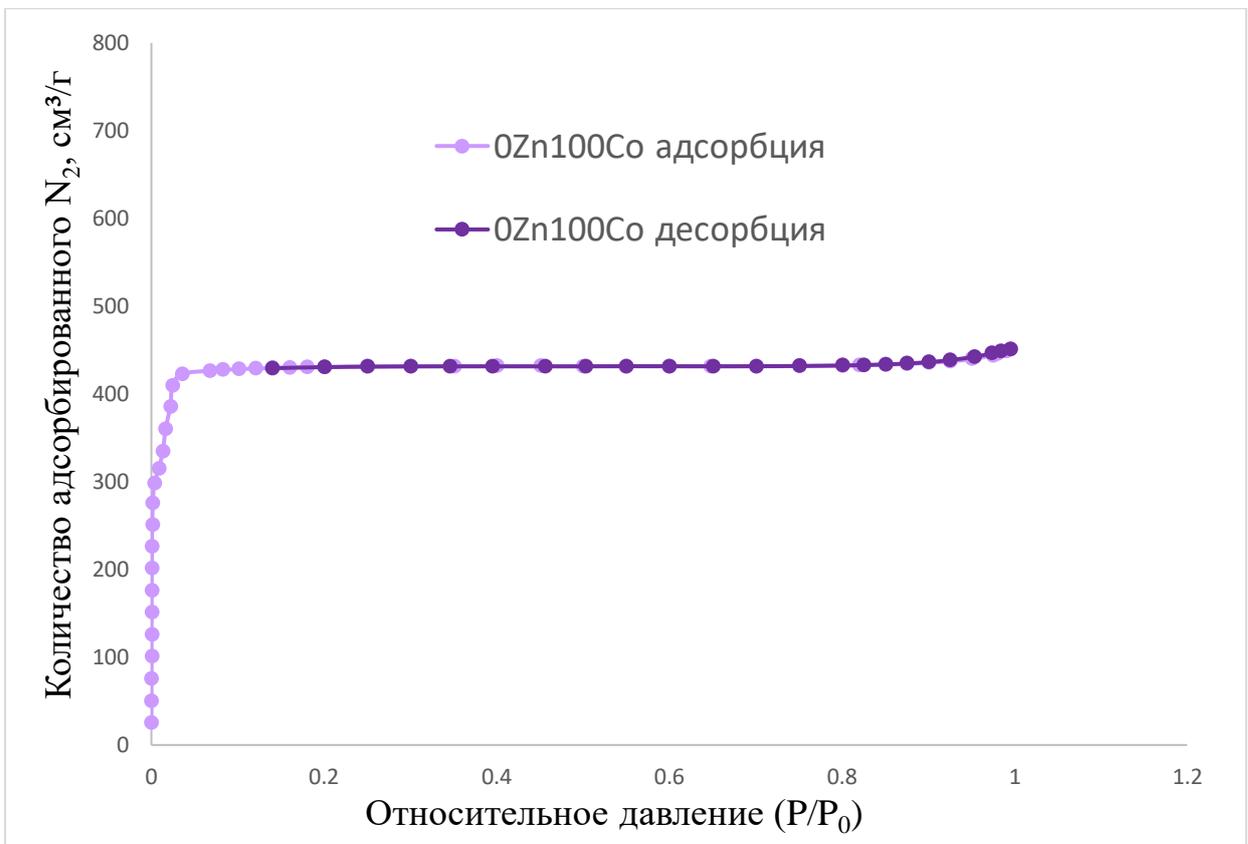
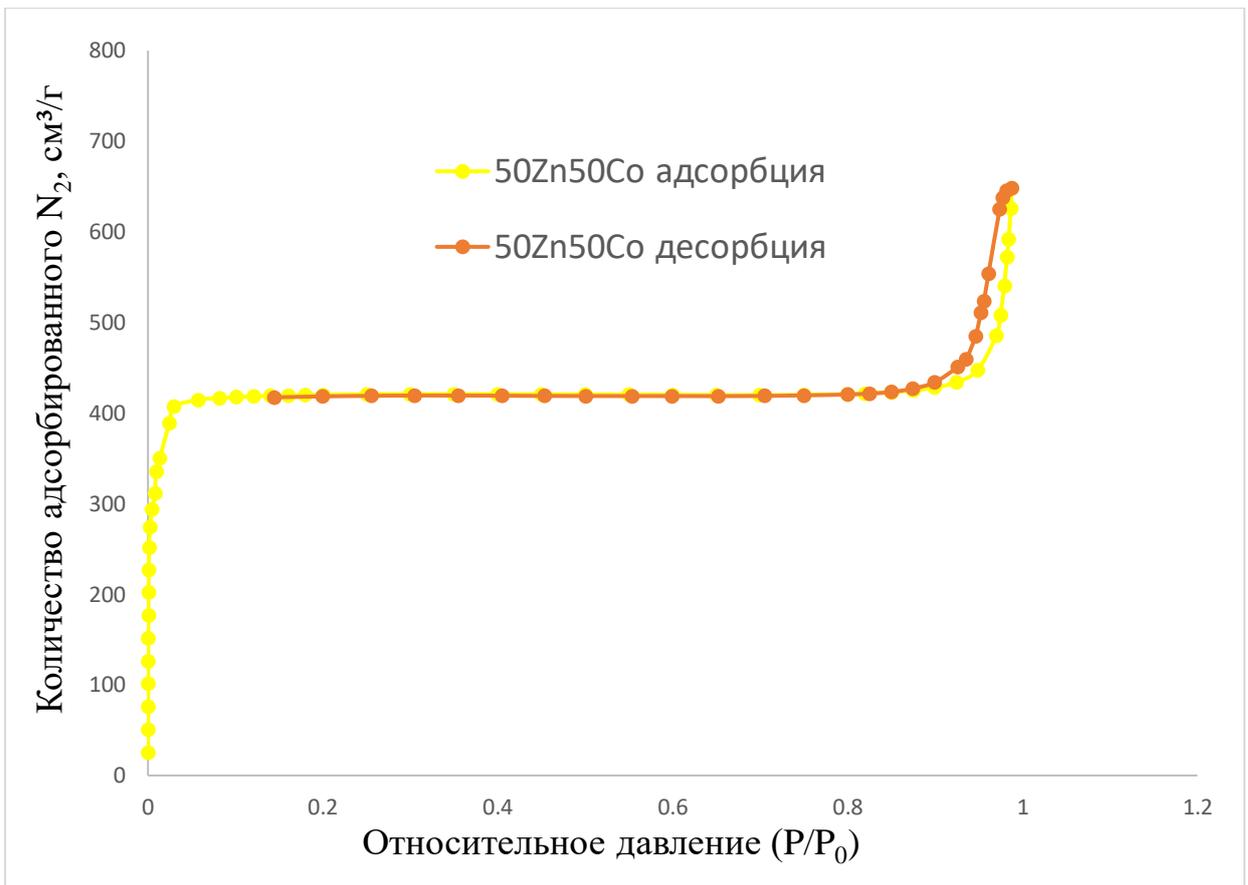


Рисунок 20 – Изотермы адсорбции азота полученных образцов Zn/Co-ZIF

Для всех образцов удельная площадь поверхности была рассчитана согласно моделям БЭТ и Лэнгмюра (Таблица 3). Все полученные материалы обладают высокой пористостью. Так как представленные образцы относятся к микропористым, то расчёт по модели Лэнгмюра позволяет получить более высокие коэффициенты корреляции (Рисунок 21). Заполнение микропор происходит в виде моно-слоя, что согласуется с моделью Лэнгмюра, в то время как модель БЭТ допускает дальнейшую адсорбцию с формированием мульти-слоев.

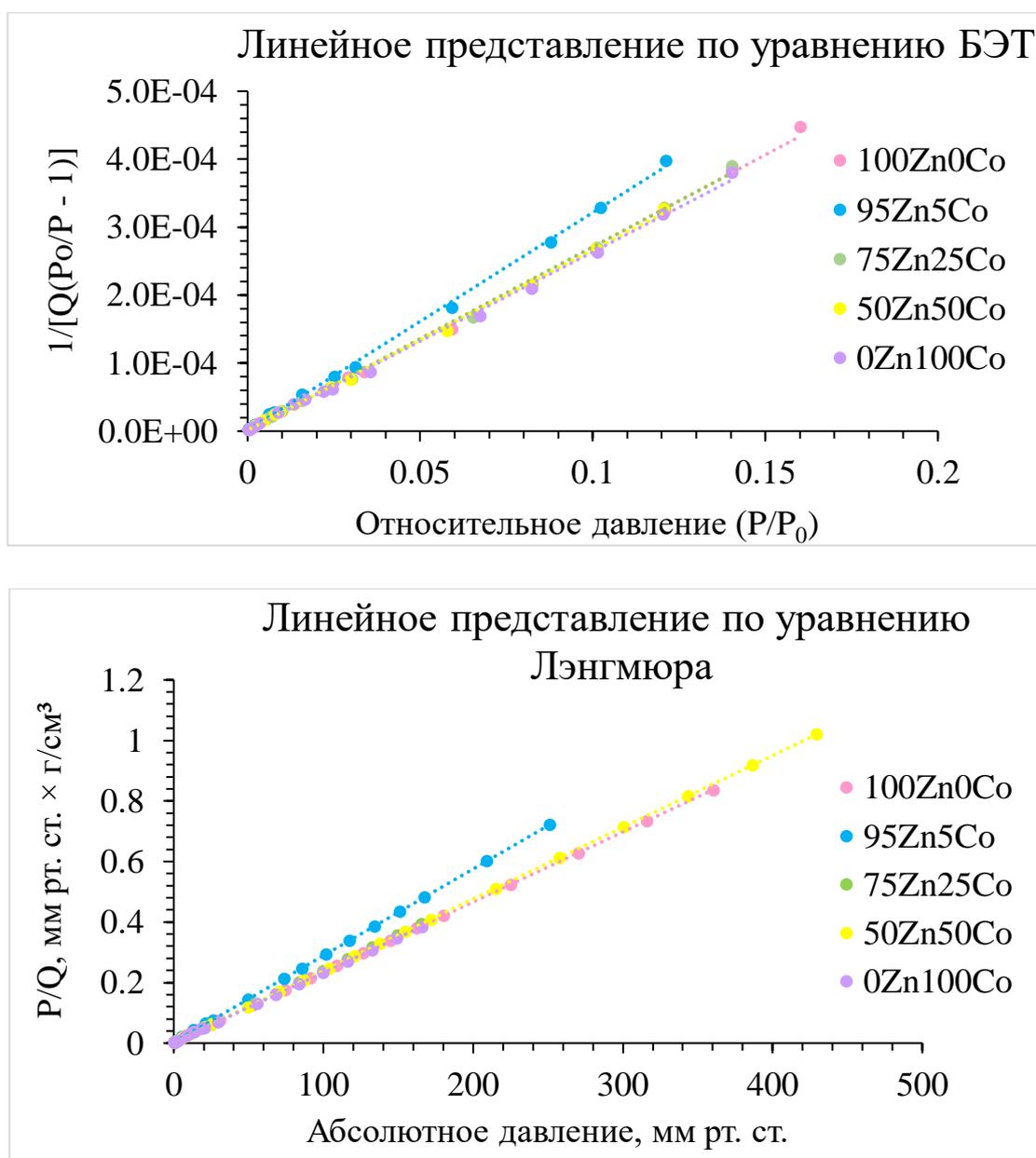


Рисунок 21 – Расчет удельной площади поверхности синтезированных образцов по моделям БЭТ и Лэнгмюра

Таблица 3 Результаты измерения удельной площади поверхности образцов Zn/Co-ZIF

Образец	Модель БЭТ		Модель Лэнгмюра		РФЛА, ат. %	
	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Коэффициент корреляции	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Коэффициент корреляции	Zn	Co
100Zn0Co	1608±15	0,9992701	1883±3	0,999971	-	-
95Zn5Co	1359±12	0,9995104	1520±2	0,999977	96,8	3,2
75Zn25Co	1612±13	0,9994219	1835±4	0,999953	78,5	21,5
50Zn50Co	1642±16	0,9994581	1837±1	0,999991	55,0	45,0
0Zn100Co	1657±14	0,9993206	1888±6	0,999898	-	-

Соотношение Zn/Co в синтезированных образцах измеряли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 3). Несколько заниженное содержание кобальта по сравнению с ожидаемым от исходных масс солей цинка и кобальта может быть объяснено более сильным взаимодействием между Zn²⁺ и MIm, нежели между Co²⁺ и MIm. Также известно, что включение ионов Zn²⁺ термодинамически более выгодно, чем включение ионов Co²⁺ в структуру ZIF.

3. Просвечивающая электронная микроскопия

На ТЕМ-изображениях всех образцов были обнаружены гексагональные кристаллы со средним диаметром от 35 до 60 нм (Рисунок 22).

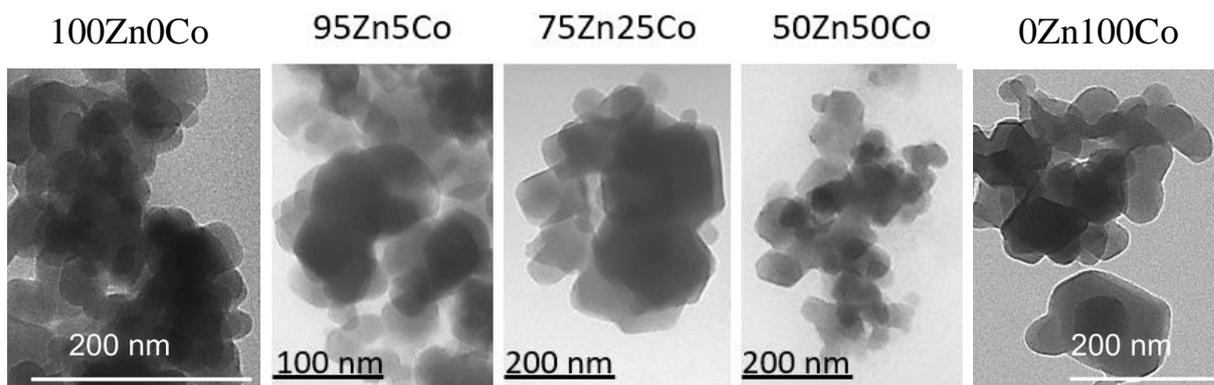


Рисунок 22 – Изображения ПЭМ образцов с различным содержанием Zn и Co

4. Оптические свойства

Оптические свойства $Zn_{1-x}Co_xC_8H_{10}N_4$ играют важную роль для практического применения. Спектр УФ-ВИД был получен в режиме диффузного отражения с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2600. Поглощение как функция падающей длины волны для серии порошкообразных образцов $Zn_{1-x}Co_xC_8H_{10}N_4$ показана на Рисунок 23.

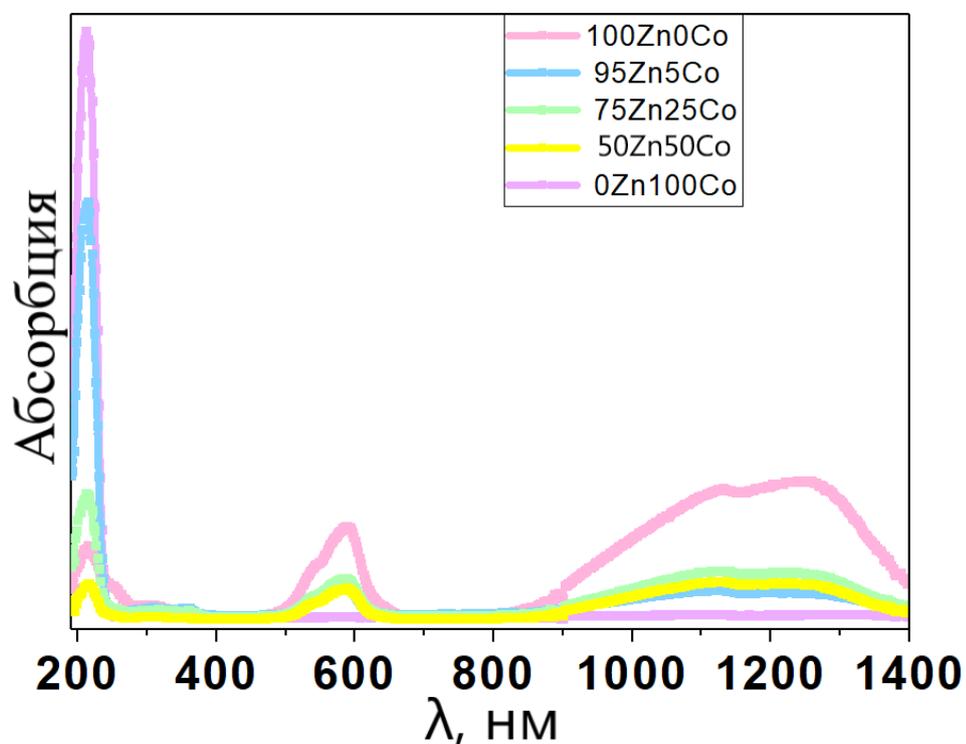


Рисунок 23 – Спектр поглощения УФ-ВИД для нано-порошков



Поглощение УФ-ВИД образцами $Zn_{1-x}Co_xC_8H_{10}N_4$ проявляется тремя хорошо разделенными полосами при 200, 570 и 1200 нм. Пик поглощения при 200 нм соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в ароматической sp^2 -области. Интенсивность данного пика уменьшается при увеличении процента кобальта в образце. Два более широких и слабых пика поглощения наблюдались при 308 и 359 нм, которые могли возникнуть в результате захвата энергии возбужденного состояния поверхности, приводящего к сильной флуоресценции.

В то время как для чистого ZIF-8 единственная полоса поглощения находится в УФ-области, кобальт-легированные образцы показывают две дополнительные полосы поглощения. Первая, структурированная полоса поглощения с центром в точке 580 нм с тремя чёткими компонентами, получается в результате d-d перехода (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$) тетраэдрических ионов кобальта (II). Вторая d-d полоса находится в ближней инфракрасной области на расстоянии 1125 нм от ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ перехода. Контроль предшествующих полос показывает снижение интенсивности «среднего» компонента и незначительное смещение в сторону более длинных волн максимума этого перехода с увеличением концентрации ионов кобальта (II). Возможное объяснение данных наблюдений связано с уменьшением относительного количества поверхностных ионов кобальта (II) при увеличении размеров наночастиц.

5. XANES-спектроскопия

Нами были измерены спектры XANES для Zn K-edge и Co K-edge. Экспериментальные XANES-спектры, полученные для $95Zn5Co$, $75Zn25Co$ и $50Zn50Co$ имеют общие черты со спектрами исходных ZIF-8 и ZIF-67. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что локальное окружение атомов Zn и Co в структурах биметаллических ZIF аналогично окружению в

монометаллических $0\text{Zn}100\text{Co}$ и $100\text{Zn}0\text{Co}$. Согласно расчётам по теоретическим и экспериментальным спектрам, Co встраивается в структуру на место Zn, не образуя дополнительной фазы и занимая те же позиции. Следовательно, координация Co не зависит от состава соединения.

Чтобы доказать, что локальное окружение ионов металлов в $0\text{Zn}100\text{Co}$ и $100\text{Zn}0\text{Co}$ не меняется после добавления еще одного металла в структуру, был рассчитан XANES-спектр для биметаллического $50\text{Zn}50\text{Co}$. Для моделирования мы использовали ранее описанные атомные кластеры, но атом металла, ближайший к поглотителю, был заменен на другой.

Заключение

Подводя итоги, следует отметить микроволновую методику синтеза, которая была разработана ранее для синтеза ZIF-8 [21], но может быть успешно применена для получения ZIF-67 и биметаллических ZIF с любым соотношением Zn/Co. Кроме того, она позволяет синтезировать высококристаллические образцы с удельной площадью поверхности около 1500 м²/г (БЭТ). Эти образцы были комплексно охарактеризованы с использованием широкого спектра методик, таких как порошковая рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, XANES-спектроскопия и УФ-ВИД.

Таким образом, нам удалось полностью выполнить одну из поставленных задач - получить образцы, отвечающих критериям:

- Однофазность
- Высокая пористость
- Нано-размерность частиц

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц ZnO, допированных ионами Co²⁺

Сжигание биметаллических ZIF в воздушном потоке приводит к образованию оксидов цинка, легированных кобальтом. Эти материалы имеют первостепенное значение из-за многочисленных сфер применения, включая катализ, онкологическую терапию, антибактериальные агенты, зондирование и ферромагнетизм.

Кроме того, для части образцов мы использовали дополнительную обработку тетраэтоксисиланом, чтобы уменьшить размер частиц оксидов и сформировать защитный кремниевый слой на поверхности продукта. Обработка ZIF силикатами предотвращает агломерацию в процессе пиролиза и повышает биосовместимость полученных материалов. Перечень исходных образцов ZIF с шестью вариантами соотношения Zn/Co позволил проследить влияние содержания кобальта на структуру и свойства полученных оксидов.

Каждый образец Zn/Co-ZIF-8 был разделен на две части. Первая часть использовалась, как есть. Другая подверглась дополнительной обработке: 300 мг Zn/Co-ZIF-8 образца смешали с 5 мл тетраэтоксисилана при комнатной температуре в течение 2 часов; затем порошок был отцентрифугирован, промыт метанолом и высушен на воздухе. Для сжигания 0,05 г образца из каждой части нагрели при 500 °C на воздухе в течение 2 часов. Образцы обозначены в соответствии с молярным соотношением Zn/Co в прекурсорах ZIF, и образцы, полученные с TEOS, помечены буквой T (например, 100Zn0Co-T) (Таблица 4).

Анализ полученных материалов

Таблица 4 Фазовый состав и некоторые свойства полученных оксидов Zn/Co

Образец	РФЛА, ат. %			Рентгеновская дифракция		ПЭМ
	Zn	Co	Si	Фаза	Размер частиц ¹ , нм	Размер частиц ² , нм
100Zn0Co	100,0	-	-	В ³	31,16	34,0
100Zn0Co-T	90,5	-	7,4	В	10,24	5,6
99Zn1Co	99,3	0,7	-	В	27,91	18,2
99Zn1Co-T	93,3	0,6	6,0	В	7,93	6,7
95Zn5Co	96,6	3,4	-	В	22,45	-
95Zn5Co-T	91,7	3,3	4,8	В	7,77	5,9
75Zn25Co	78,2	21,8	-	В	23,15	-
				Ш ⁴	16,86	
75Zn25Co-T	74,0	17,9	8,1	В	7,24	6,7
				Ш	12,70	
50Zn50Co	50,9	49,1	-	В	29,40	-
				Ш	26,65	
50Zn50Co-T	50,1	40,2	9,7	Ш	15,76	5,5
0Zn100Co	0	100,0	-	Ш	32,20	-
0Zn100Co-T	0	87,4	12,6	Ш	-	-

¹ Рассчитан по уравнению Шеррера

² Рассчитан согласно изображениям микроскопа

³ В - вюрцит

⁴ Ш - шпинель

1. Рентгенофазовый анализ

По данным рентгеновской дифракции увеличение содержания кобальта в оксидных материалах приводит к фазовому переходу от ZnO со структурой типа вюрцита к Co₃O₄ со структурой шпинели. На Рисунок 24 видно, что до 25% содержания Co²⁺ он встраивается в структуру вюрцита, замещая цинк в тетраэдрических позициях. Образец 75Zn25Co содержит небольшую примесь фазы типа шпинели. В 50Zn50Co мы наблюдали две фазы, в то время как 0Zn100Co образовал чистую фазу Co₃O₄.

Мы видим похожую ситуацию для материалов, пропитанных TEOS. Отличие в том, что в данном случае появляется уширение пиков, что свидетельствует о малом размере частиц. Увеличение концентрации кобальта также приводит к фазовому переходу. Однако, по данным порошковой дифракции, образец 50Zn50Co-T содержит только шпинельную фазу, в то время как тот же состав без добавки TEOS даёт смесь фаз вюрцита и шпинели. Таким образом, обработка прекурсоров ZIF тетраэтоксисиланом позволяет уменьшить размер полученных частиц оксидов.

Поскольку оксиды цинка-кобальта чрезвычайно привлекательны для многих сфер применений, то сообщается о большом количестве композиций. Одна часть этих оксидов может быть образована частичным замещением ионов Zn²⁺ в тетраэдрических позициях вюрцита ионами Co²⁺ [22], что приводит к гексагональной вюрцитной структуре. Другой вариант-замещение ионов Co²⁺ в структуре типа шпинели ионами Zn²⁺. Это приводит к образованию кубического шпинельного каркаса, где ионы Co³⁺ занимают октаэдрические позиции, а Zn²⁺ и Co²⁺ распределяются по тетраэдрическим участкам.

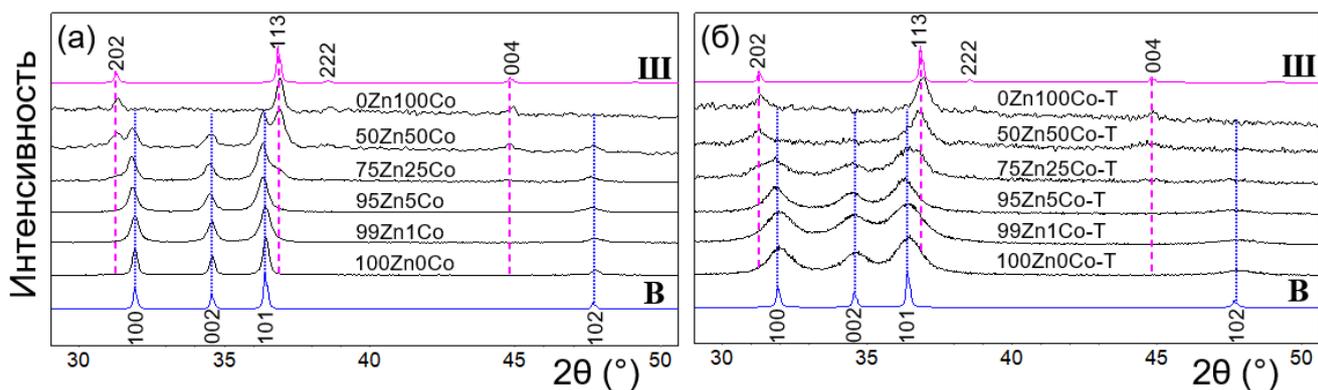


Рисунок 24 – Дифрактограммы образцов: а – полученных без TEOS, б - пропитанных TEOS

Были измерены спектры XANES для образцов 95Zn5Co-T и 0Zn100Co-T. Методом моделирования теоретического XANES-спектра мы доказали, что 5% ионов Co в 95Zn5Co-T имеют такое же тетраэдрическое окружение, как и Zn в вюрците.

2. Просвечивающая электронная микроскопия

На ПЭМ-изображениях образцов, полученных без добавления TEOS, были обнаружены частицы размером 20-30 нм (Таблица 4). Гексагональные наночастицы с чётко выраженной морфологией не проявляют сильной агрегации. Каждый образец содержит крупные частицы (около 60 нм) в качестве примеси к основной фракции мелких частиц (30 нм). Увеличение содержания кобальта приводит к переходу от вюрцитоподобной фазы (100Zn0Co) к шпинелеподобной (0Zn100Co) по данным порошковой дифракции. Образцы 100Zn0Co и 99Zn1Co демонстрировали шестиугольные частицы, хорошо согласующиеся с гексагональной симметрией вюрцита. И наоборот, образец 0Zn100Co с кубической шпинельной структурой кристаллизуется в виде вытянутых листов с искаженной гексагональной формой. Это может быть связано с кристаллизацией в плоскости 110 кристалла. Поскольку форма частиц как вюрцитовой, так и шпинельной фазы близка к гексагональной, мы применили двумерное быстрое Фурье

преобразование (БПФ) к ПЭМ-изображениям высокого разрешения для фазовой идентификации. Результаты представлены на Рисунок 25. Расстояния соседних плоскостей в образце 100Zn0Co составляют около 0,25, 0,26 и 0,28 нм, что соответствует расстояниям плоскостей 110, 200 и 010 ZnO со структурой вюрцита. Для 0Zn100Co мы наблюдали d-интервал около 0,46 и 0,24 нм, соответствующий плоскостям 111 и 311. Для образца 99Zn1Co отмеченные d-интервалы 0,26 и 0,28 нм могут быть проиндексированы как плоскости 010 и 200, что подтверждает включение ионов кобальта в структуру вюрцита.

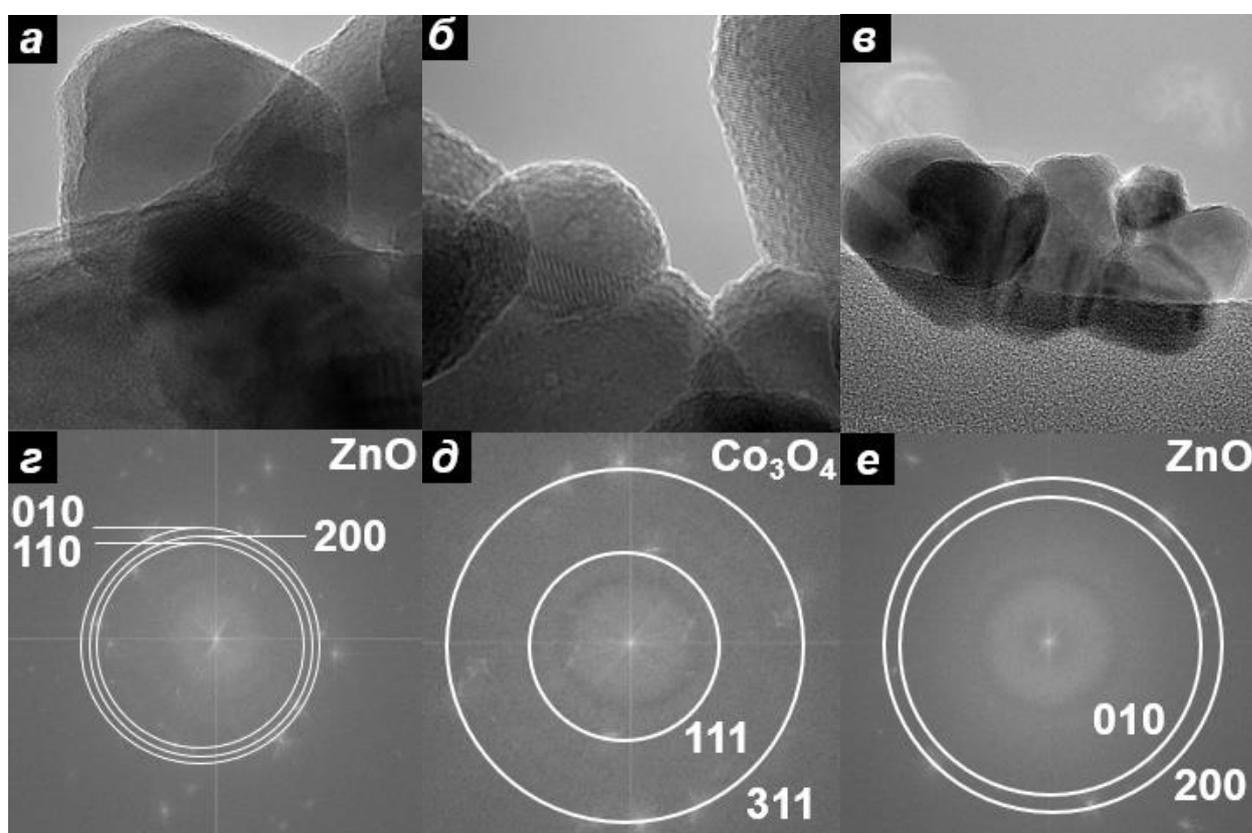


Рисунок 25 – ПЭМ-изображения образцов: а - 100Zn0Co, б - 0Zn100Co, в - 99Zn1Co

Образцы, полученные с добавлением TEOS, образовывали агрегаты из мелких наночастиц со средним размером около 5-7 нм (Рисунок 26). ПЭМ-изображения частиц не демонстрируют хорошо сформированных кристаллов. Сглаженные края могут указывать на кремниевую оболочку на поверхности оксидных наночастиц. Отображение EDX подтверждает распределение Si

вместе с Zn/Co. БПФ-анализ ПЭМ-изображений высокого разрешения выявил чистую шпинельную фазу Co_3O_4 в образце 0Zn100Co-T (Рисунок 26 е). Расстояния прилегающих плоскостей в образце 99Zn1Co-T находятся в хорошем согласии с плоскостями вюрцитовой структуры ZnO (Рисунок 26 д). Это подтверждает успешное включение ионов кобальта в структуру типа вюрцита. Образец 100Zn0Co-T наряду с ожидаемыми отражениями вюрцитоподобного ZnO содержал дополнительные фазы, связанные с силикатами цинка (Рисунок 26 г). Так как на профилях порошковой рентгеновской дифракции дополнительных пиков не наблюдалось, мы предполагаем, что данные силикаты (оксид кремния) не формируют кристаллической фазы, а образуют тонкий аморфный слой на поверхности наночастиц оксидов цинка-кобальта.

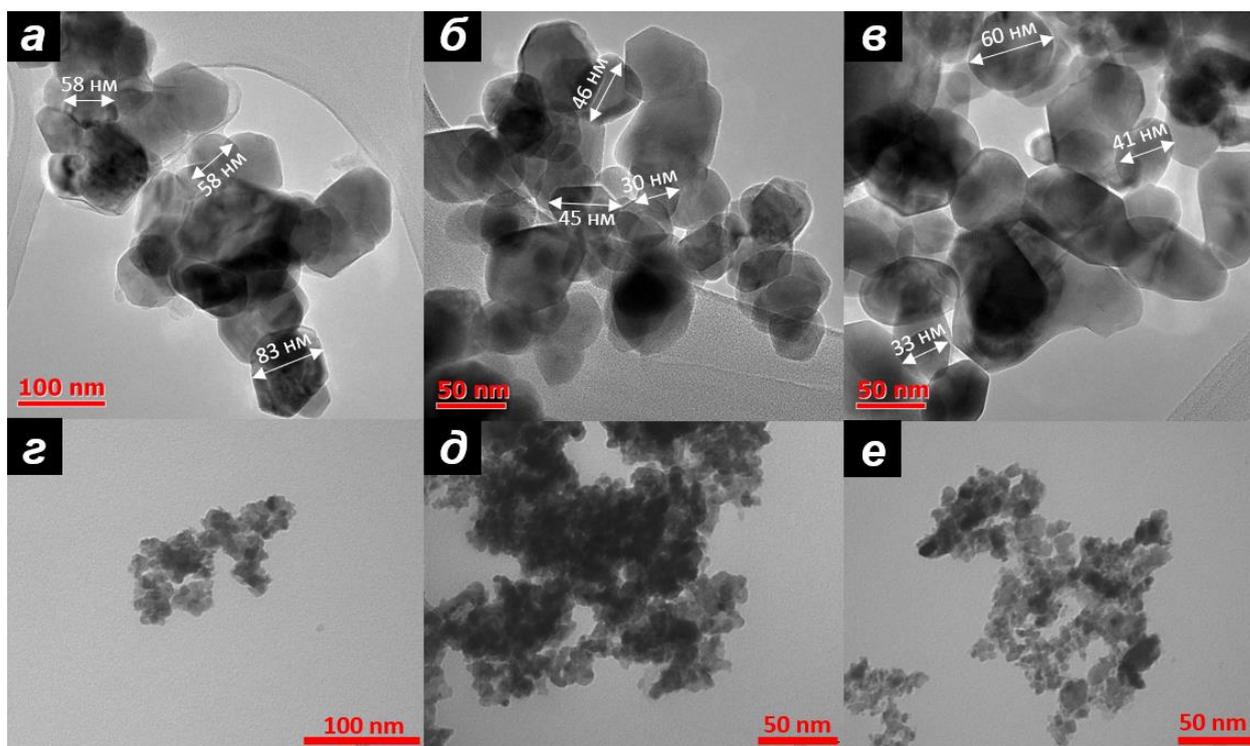


Рисунок 26 – ПЭМ-изображения синтезированных образцов: а - 100Zn0Co, б - 99Zn1Co, в - 0Zn100Co, г - 100Zn0Co-T, д - 99Zn1Co-T, е - 0Zn100Co-T

3. Магнитные характеристики

Магнитные измерения проводились на магнитометре Lakeshore VSM 7404. Кривые намагниченности измерялись при комнатной температуре в диапазоне полей от -19 кОэ до 19 кОэ. Каждое измерение имеет не менее 160 точек с выдержкой 10 секунд на точку (Рисунок 27).

После вычета диамагнитного фона ячейки было замечено, что петли гистерезиса не достигают насыщения. Коэрцитивная сила для образцов 100Zn0Co-T, 50Zn50Co-T и 0Zn100Co-T составляет около 20 Оэ. Однако, для образцов, полученных без TEOS, мы наблюдали один выдающийся момент. Коэрцитивная сила для 0Zn100Co значительно больше, чем для образцов 100Zn0Co и 50Zn50Co. 87 Оэ для образца 0Zn100Co и ~ 20 Оэ для 100Zn0Co и 50Zn50Co.

Для образцов, синтезированных без TEOS, увеличение содержания кобальта приводит к увеличению парамагнитного вклада. Парамагнитный вклад возможен от очень малых наночастиц, которые могут быть суперпарамагнетиками. Более того, с увеличением концентрации кобальта мы наблюдаем увеличение общего магнитного момента.

В образцах 100Zn0Co и 50Zn50Co мы наблюдаем наличие диамагнитного вклада, который может быть отнесён к оксидам кремния и цинка. Но для образца 0Zn100Co наблюдается сильный парамагнитный вклад. Известно, что оксид кремния уменьшает размер частиц в процессе синтеза. Возможно, образец 0Zn100Co содержит очень мелкие суперпарамагнитные частицы.

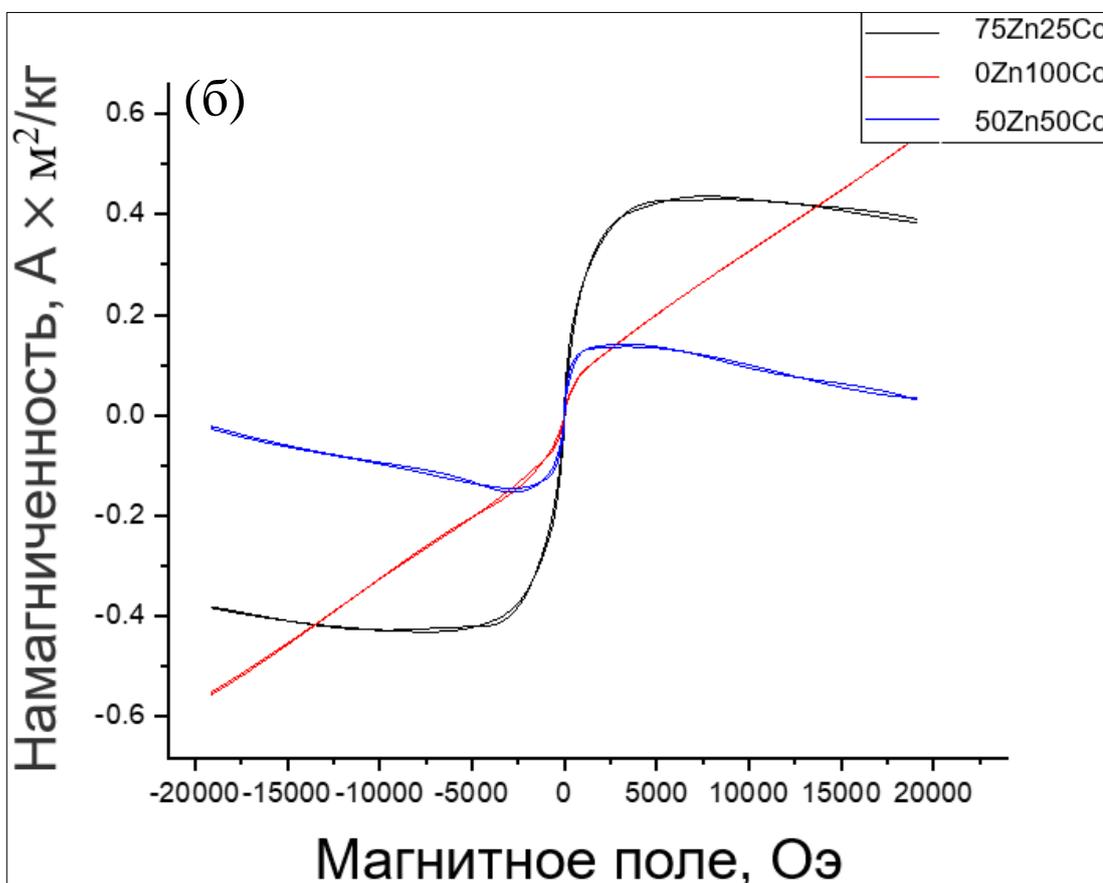
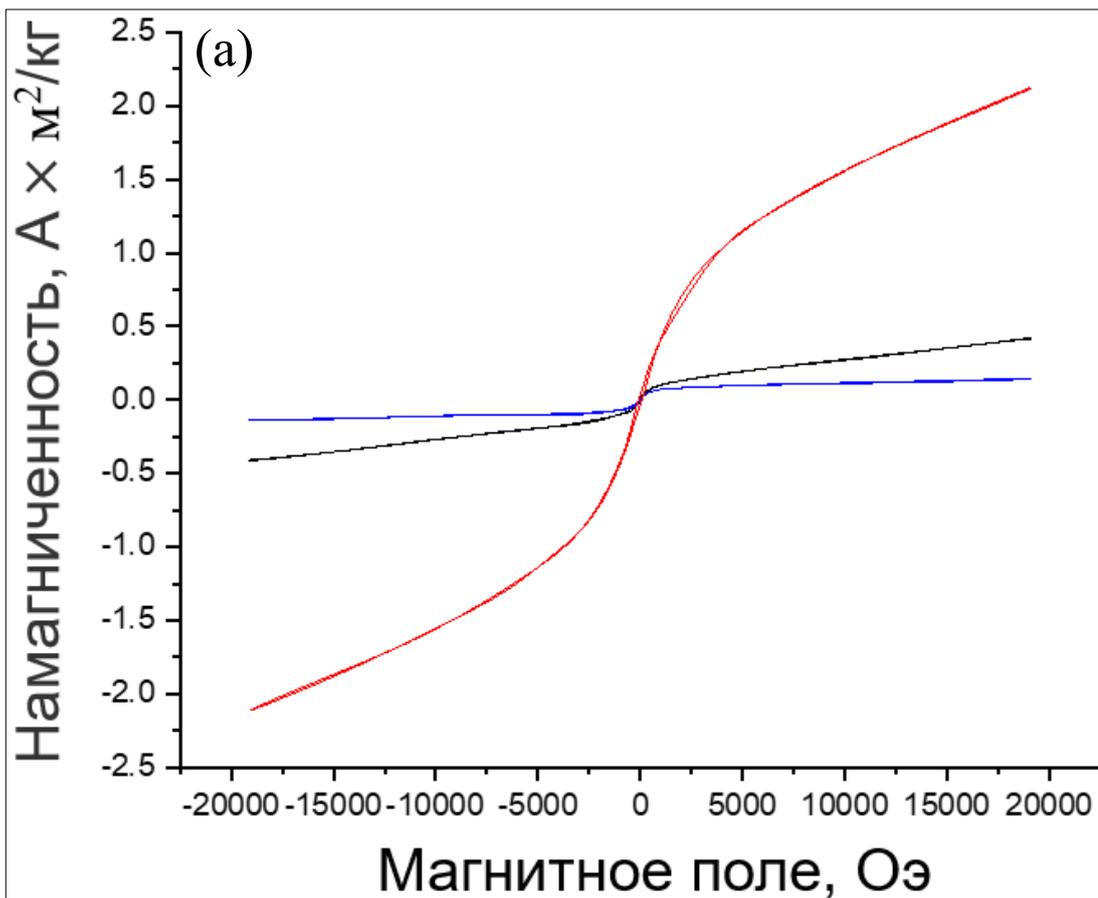
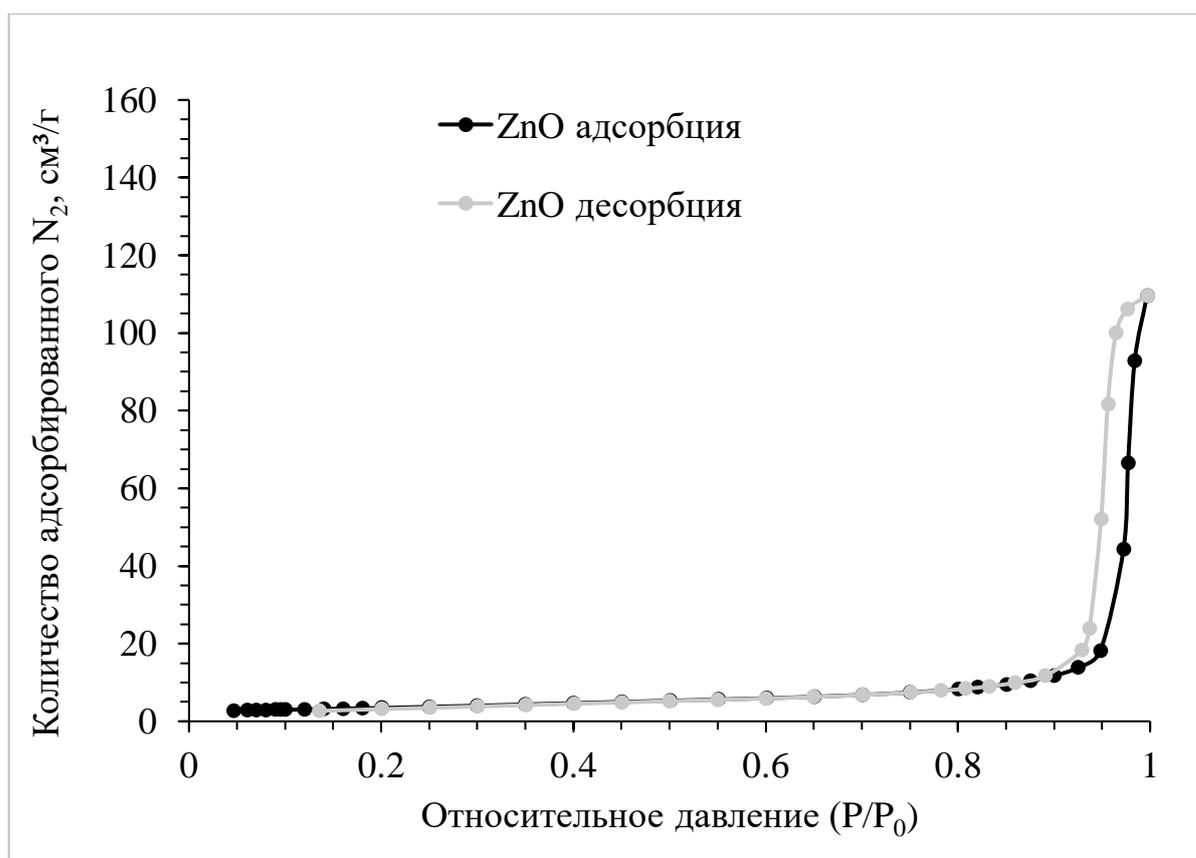


Рисунок 27 – Измерение магнитных характеристик образцов

4. Удельная площадь поверхности

Изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов ZnO и ZnO-T представлены на Рисунок 28. На обоих графиках можно наблюдать петли гистерезиса, возникающие из-за капиллярной конденсации в пространствах между наночастицами. Можно заметить, что образец, полученный с добавлением TEOS, имеет более высокую азотную емкость. Удельные площади поверхности данных образцов рассчитанные в соответствии с моделью БЭТ составили $12 \text{ м}^2/\text{г}$ (коэффициент корреляции 0,9997826) для образца ZnO и $45 \text{ м}^2/\text{г}$ (коэффициент корреляции 0,9997321) для образца ZnO-T. Таким образом, образцы, полученные без TEOS, имеют удельную поверхность меньше, чем образцы, пропитанные TEOS и состоящие из более мелких частиц.



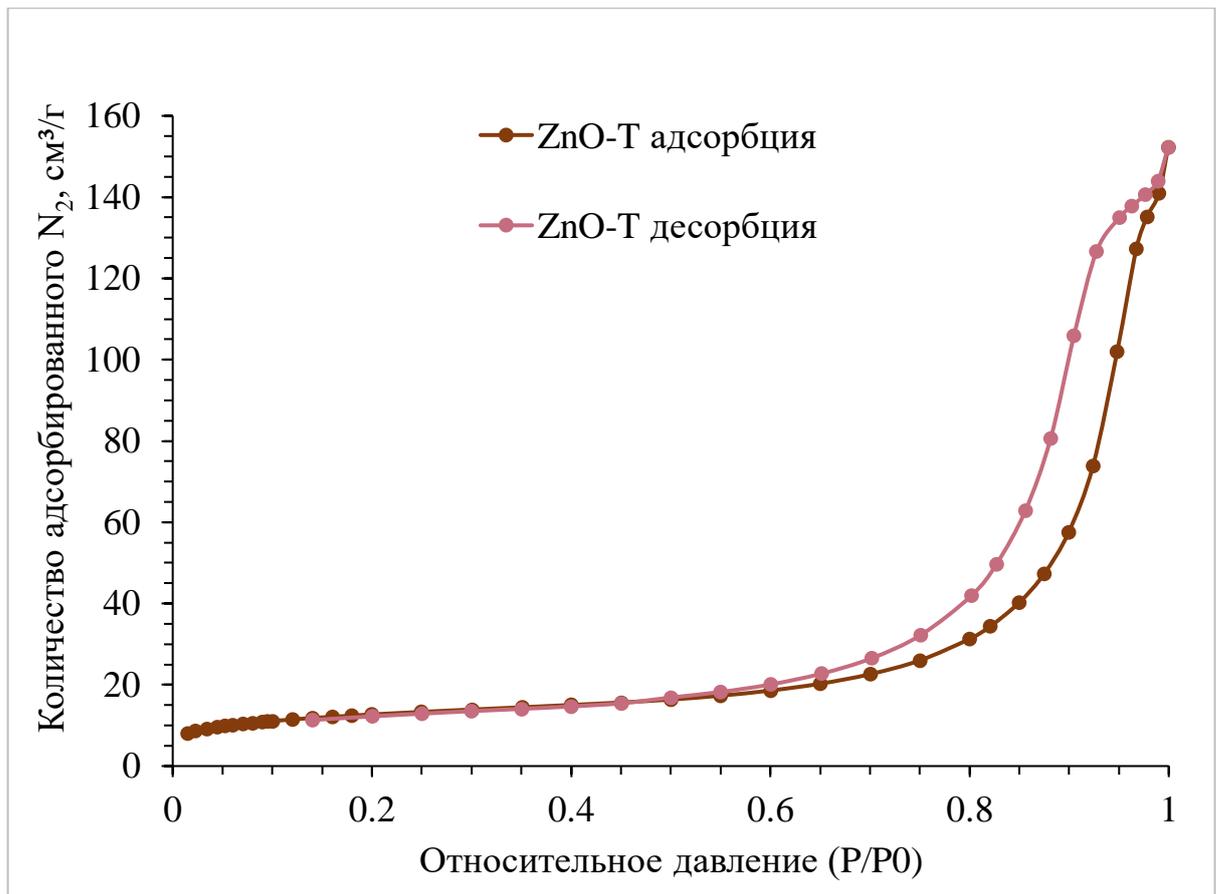


Рисунок 28 – Изотермы адсорбции азота полученных образцов ZnO и ZnO-T

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Выводы:

Мы считаем, что введение TEOS в поры ZIF предотвращает процесс агрегации частиц оксидов и позволяет получить их меньшего размера.

Результаты:

- 1) Была разработана методика, позволяющая получить ZIF-8 с заданными свойствами:
 - Однофазность
 - Высокая пористость
 - Нано-размерность частиц
- 2) Была разработана методика, позволяющая получить из данных материалов ZnO, допированный Co^{2+} , в виде наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Butova, V.V. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization [текст] / V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, C. Lamberti // Russ. Chem. Rev. — 2016.— Vol. 85, № 3. - P. 280-307.
- 2 Park, K.S. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [текст] / K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R.D. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. — 2006.— Vol. 103, № 27. - P. 10186-10191.
- 3 Zhang, X. Metal organic framework-derived three-dimensional graphene-supported nitrogen-doped carbon nanotube spheres for electromagnetic wave absorption with ultralow filler mass loading [текст] / X. Zhang, J. Xu, X.Y. Liu, S. Zhang, H.R. Yuan, C.L. Zhu, X.T. Zhang, Y.J. Chen // Carbon. — 2019.— Vol. 155, № - P. 233-242.
- 4 Zhao, X.R. MOFs derived metallic cobalt-zinc oxide@nitrogen-doped carbon/carbon nanotubes as a highly-efficient electrocatalyst for oxygen reduction [текст] / X.R. Zhao, X.B. He, B.H. Chen, F.X. Yin, G.R. Li // Appl. Surf. Sci. — 2019.— Vol. 487, № - P. 1049-1057.
- 5 Zhu, J.K. Zeolitic-imidazolate-framework-derived Co@Co₃O₄ embedded into iron, nitrogen, sulfur Co-doped reduced graphene oxide as efficient electrocatalysts for overall water splitting and zinc-air batteries [текст] / J.K. Zhu, W.M. Tu, Z.Y. Bai, H.F. Pan, P.X. Ji, H. Zhang, Z. Deng, H.N. Zhang // Electrochim. Acta. — 2019.— Vol. 323, №.
- 6 Tranchemontagne, D.J. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks [текст] / D.J. Tranchemontagne, J.L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi // Chem. Soc. Rev. — 2009.— Vol. 38, № 5. - P. 1257-1283.
- 7 Batten, S.R. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines [текст] / S.R. Batten, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S.

Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M.P. Suhh, J. Reedijk // — 2012.— Vol. №.

8 Papaefstathiou, G.S. Coordination-Driven Self-Assembly Directs a Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation that Exhibits Photocontrolled Fluorescence [текст] / G.S. Papaefstathiou, Z. Zhong, L. Geng, L.R. MacGillivray // Journal of the American Chemical Society. — 2004.— Vol. 126, № 30. - P. 9158-9159.

9 Murray, L.J. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [текст] / L.J. Murray, M. Dinca, J.R. Long // Chemical Society Reviews. — 2009.— Vol. 38, № 5. - P. 1294-1314.

10 Corma, A. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis [текст] / A. Corma, H. Garcia, F. Xamena // Chem. Rev. — 2010.— Vol. 110, № 8. - P. 4606-4655.

11 Horcajada, P. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging [текст] / P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Ferey, P. Couvreur, R. Gref // Nat. Mater. — 2010.— Vol. 9, № 2. - P. 172-178.

12 Ranocchiari, M. Catalysis by metal-organic frameworks: fundamentals and opportunities [текст] / M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011.— Vol. 13, № 14. - P. 6388-6396.

13 Wang, H.L. Zirconium-Based Metal-Organic Framework Nanocarrier for the Controlled Release of Ibuprofen [текст] / H.L. Wang, H. Yeh, B.H. Li, C.H. Lin, T.C. Hsiao, D.H. Tsai // ACS Appl. Nano Mater. — 2019.— Vol. 2, № 6. - P. 3329-3334.

14 Stock, N. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites [текст] / N. Stock, S. Biswas // Chem. Rev. — 2012.— Vol. 112, № 2. - P. 933-969.

- 15 Николаенко, И.В. Дифракционные методы исследования твердых неорганических веществ [текст] / И.В. Николаенко, Н.В. Таракина // .— 2003.— Vol.
- 16 Андреева, В.Д. Электронная микроскопия материалов [текст] / В.Д. Андреева // .— 2016.— Vol.
- 17 Вячеславов, А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота [текст] / А.С. Вячеславов // .— 2006.— Vol.
- 18 Лукашевич, О.Д. Словарь-справочник терминов и определений по почвоведению (с элементами экологии) [текст] / О.Д. Лукашевич// Справочное пособие. – Изд-во Томск. гос. архит.-строит. ун-та. — 2006.— с.
- 19 Phan, A. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks [текст] / A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi // Accounts of Chemical Research. — 2010.— Vol. 43, № 1. - P. 58-67.
- 20 Phan, A. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks [текст] / A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi // Accounts of Chemical Research. — 2010.— Vol. 43, № 1. - P. 58-67.
- 21 Butova, V.V. New microwave-assisted synthesis of ZIF-8 [текст] / V.V. Butova, A.P. Budnik, E.A. Bulanova, A.V. Soldatov // Mendeleev Commun. — 2016.— Vol. 26, № 1. - P. 43-44.
- 22 Venkatesan, M. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide [текст] / M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey // Phys. Rev. Lett. — 2004.— Vol. 93, № 17.