

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-132-141>

УДК 54.057, 547:620.9, 541.8, 543.544.4, 544.47

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MIL-101(Cr) МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ: МИНИОБЗОР

А. Н. Алимханова^{1,2}, С. Р. Ракишева^{1,2*}, А. А. Машенцева^{1,2*}, Ф. У. Абуова², Д. Т. Нурпейсова^{1,2}

¹ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

² Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: a.mashentseva@inp.kz

MIL-101(Cr) – один из наиболее хорошо изученных металлоорганических каркасов (МОК) на основе хрома, состоящий из иона металлического хрома и лиганда терефталевой кислоты. Уникальные физико-химические свойства данного МОК (сверхвысокая удельная площадь поверхности, размер пор, термическая, химическая стабильность и т.д.) обеспечивают ему широкий спектр применения в различных областях современного материаловедения. Благодаря содержанию в структуре ненасыщенных кислотных центров Льюиса, MIL-101(Cr) может быть легко модифицирован, причем в большинстве случаев, производные демонстрируют улучшенные характеристики по сравнению с исходным МОК. В обзоре приводятся сведения об основных направлениях практического применения MIL-101(Cr) в адсорбции различных классов соединений из водных растворов, хранении и разделении газов, а также в катализе.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, MIL-101(Cr), химическая модификация, сорбция, катализ.

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасы (МОК) представляют собой уникальный класс пористых материалов, сочетающих в себе органические и неорганические компоненты, связанные сильными металл-лигандными связями. Среди этого класса материалов особое место занимает МОК типа MIL-101 благодаря достаточно простой стратегии синтеза, универсальной и стабильно структуре и широкому спектру применений [1]. Наиболее изученными являются три разновидности MIL-101, модифицированные различными металлами: MIL-101(Al), MIL-101(Fe) и MIL-101(Cr). Все три типа MIL-101 основаны на одном и том же общем каркасе, который состоит из супратетраэдрических строительных блоков, сформированных из тригональных октаэдрических кластеров металлов и терефталатных лигандов (рисунок 1а). Основное различие между этими материалами заключается в типе металлического центра (алюминий, железо или хром), который влияет на химические и физические свойства каждой версии MIL-101 (рисунок 1б-г). Несмотря на общую структурную схожесть, эти различия в металлическом центре МОК приводят к различным функциональным характеристикам и разным применениям для каждого типа MIL-101. MIL-101(Cr) – это хромосодержащий МОК, отличающийся высокой удельной поверхностью и стабильностью [2]. Этот материал, включающий ионы хрома и терефталевую кислоту, обладает ненасыщенными Льюисовыми кислотными центрами и используется в адсорбции, хранении газов и катализе. MIL-101(Cr), как и другие представители этого класса МОК, является объектом пристального внимания ученых по всему миру: проводятся многосторонние исследования, направленные на оптимизацию его функциональных свойств и расширение областей практичес-

кого применения [2–4]. MIL-101(Cr) также привлекает внимание исследователей своей устойчивостью к различным условиям эксплуатации, что делает его перспективным материалом для промышленного использования [5].

MIL-101(Al) обладает высокой химической и термической стабильностью, делая его идеальным для использования в условиях высокой температуры и агрессивных химических сред. Этот материал показал превосходные свойства для селективной сепарации CO₂ из смесей с метаном и азотом [6], а также обладает отличными каталитическими свойствами за счет наличия аминогрупп. MIL-101(Fe) проявляет высокую эффективность в удалении токсичных соединений мышьяка из окружающей среды, включая как неорганические, так и органические формы мышьяка [7]. Эта способность делает его ценным для экологических приложений, где требуется высокая селективность и возможность регенерации. MIL-101(Cr) выделяется своей способностью к хранению водорода и высокой удельной поверхностью, достигающей 3200 м²/г [8]. Эта версия МОК используется в процессах, требующих высокой пористости и специфической химической активности, таких как адсорбция газов и гетерогенный катализ [9–12]. Каждая из форм MIL-101 находит своё уникальное применение в зависимости от своих свойств. MIL-101(Al) предпочтителен в промышленных катализаторах и системах очистки газов [13], MIL-101(Fe) активно используется для очистки сточных вод и почв от тяжёлых металлов [14], а MIL-101(Cr) применяется в технологиях, связанных с энергетикой и хранением газов. MIL-101 с различными металлическими центрами демонстрирует впечатляющую адаптивность и функциональность, делая эти материалы важными для решения современных технологических задач.

Выбор металла влияет как на химическую и термическую стабильность материалов, так и на их способность к адсорбции и катализу, что позволяет специализировать каждый тип MIL-101 для конкретных применений. Эта классификация подчеркивает не только разнообразие возможностей MOF-структур, но и их потенциал в инновационных промышленных и экологических применениях.

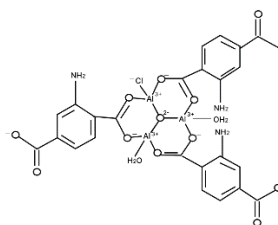
В данном мини-обзоре мы рассматриваем последние достижения в области синтеза, модификации и практического применения MIL-101(Cr). Быстрое обновление экспериментальных данных в этой области, особенно в отношении методов синтеза, требует периодических обновлений и разработки новых подходов функционализации данного типа МОК. Отдельная глава посвящена обзору наиболее перспективных направлений применения MIL-101(Cr) в современном материаловедении.

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА MIL-101(Cr)

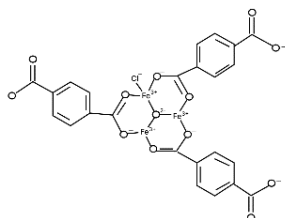
Вариативность методик синтеза и последующих обработок оказывает значительное воздействие на морфологические характеристики, функциональные свойства поверхности, стабильность и кристаллическую структуру композитов на основе MIL-101(Cr). Выбор метода синтеза является ключевым фактором, влияющим на финальные свойства данного материала. Современные подходы к синтезу MIL-101(Cr) включают гидротермальный, сольвотермальный и микроволновой методы синтеза. В таблице 1 представлены данные научных исследований, демонстрирующие применение разнообразных методов синтеза MIL-101(Cr). Далее приводится краткое описание основных стратегий синтеза.



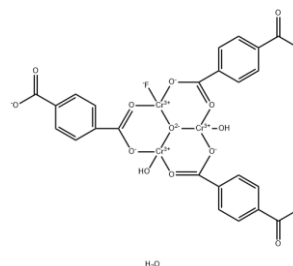
а) MIL-101



б) MIL-101(Al)



в) MIL-101(Fe)



г) MIL-101(Cr)

Рисунок 1. Структурные схемы тригонального октаэдрического кластеров МОК MIL-101

Таблица 1. Обзор исследований по синтезу MIL-101(Cr) с использованием разных методов синтеза

Метод	Среда	T, ч	T, °C	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер частиц, нм	Лит.
Гидротермальный	H ₂ O, CH ₃ COOH	8	220	3326	1,86	—	[15]
	H ₂ O, HNO ₃	8	220	3841	1,72	720–1490	[16]
	H ₂ O, HF	8	200	2946	1,53	216	[17]
	H ₂ O, C ₆ H ₅ PO(OH) ₂	8	220	2329	1,49	—	[4]
	H ₂ O, HF	2	220	3751	1,8	400	[18]
Микроволновой	H ₂ O			2284,7	1,76	400	[19]
	H ₂ O		220	2789	1,39	—	[20]
	H ₂ O, HF			3054	2,01	70–100	[21]
	H ₂ O, HF	2/3	210	3900	2,3	70–90	[22]
	H ₂ O			3071	1,51	200	
Сольвотермальный	H ₂ O, CrCl ₃ ×6 H ₂ O	3	175	3860	3,54	40	[23]
	H ₂ O, HF	96	220	3780	1,74	—	[24]

Гидротермальный метод

Гидротермальный метод – это техника синтеза материалов, в частности МОК, в условиях водного высокого давления и высокой температуры, которая способствует кристаллизации материалов, нестабильных при температуре плавления. В исследовании [15] авторы фокусируются на синтезе MIL-101(Cr) без использования фтористоводородной кислоты (HF), применяя уксусную кислоту в качестве модулирующего агента в гидротермальных условиях. Синтез включает использование терефталевой кислоты, нитрата хрома и воды, нагреваемых в тefлоновом автоклаве при 220 °C в течение 8 ч (рисунок 2). Синтезированный МОК демонстрирует улучшенную адсорбцию водорода благодаря высокой площади удельной поверхности, равной 3326 м²/г и объему пор 1,86 см³/г, достигаемым благодаря гидротермальному методу. В работе [17] описывается гидротермальный синтез MIL-101, включающий реакцию нитрата хрома (III) с 1,4-бензолдикарбоновой кислотой. Этот метод производит высококристаллический материал с большой площадью поверхности 2946 м²/г, который стабилен в различных органических растворителях при температуре кипения. Это исследование подчеркивает значимость оптимизации условий синтеза для достижения лучших характеристик МОК. Эти исследования демонстрируют универсальность и эффективность гидротермального метода в производстве МОК с конкретными свойствами, такими как высокая площадь поверхности и стабильность в различных средах. Применение гидротермального метода позволяет эффективно контролировать кристаллизацию и функционализацию МОК, что открывает широкие возможности для их использования в различных областях науки и технологий.



Рисунок 2. Схема получения MIL-101(Cr) гидротермальным методом

Микроволновой метод

Микроволновой метод синтеза демонстрирует ряд преимуществ для производства МОК, таких как MIL-101(Cr), благодаря своей способности ускорять кристаллизацию и уменьшать размер частиц. В работе [19] предложен двухэтапный процесс, включающий микроволновой и электрический нагрев, что позволяет контролировать морфологию кристаллов MIL-101(Cr) и улучшить их способность к адсорбции

CO₂. В работе [20] проведены исследования, в которых выполнен анализ кинетики кристаллизации MIL-101(Cr) с использованием различных методов синтеза, включая микроволновый. Показано, что микроволновой метод может значительно ускорить кристаллизацию за счет увеличения частоты ядрообразования и скорости роста кристаллов. Авторами подчеркивается, что физические эффекты, такие как точки нагрева, играют более значительную роль в ускорении кристаллизации по сравнению с химическими эффектами, такими как кислотность реакционной среды.

Сольвотермальный метод

Сольвотермальный метод синтеза пользуется значительной популярностью у исследователей, так как получаемые в результате кристаллы МОК обладают высокой кристаллическостью, фазовой чистотой и большими площадями поверхности. Исследование [24] показывает, что сольвотермальный метод может быть использован для создания мезопористых МОК, таких как MIL-100 и MIL-101, которые демонстрируют высокую способность адсорбции CO₂ и CH₄ благодаря их уникальной пористой структуре. Эти материалы создаются путем термической обработки исходных реагентов под высоким давлением в автоклаве, что позволяет получить кристаллы с большими порами. Использование сольвотермального метода позволяет точно контролировать размер пор и форму кристаллов за счет выбора условий синтеза, включая температуру и давление, а также состав реакционной смеси. В процессе синтеза MIL-100 и MIL-101, как указывается в статье, используются такие исходные материалы, как соли хрома и органические лиганды, в реакционной смеси с добавлением кислоты для улучшения растворимости компонентов. Эти условия способствуют формированию хорошо организованных и устойчивых кристаллических структур. Другое исследование [23], предлагает новый подход к сольвотермальному синтезу с использованием циркулирующего трубчатого реактора, который позволяет движение реакционной смеси. В данной работе показано, что контроль за перемешиванием реакционной смеси в процессе синтеза может значительно улучшить качество синтезируемого MIL-101(Cr), в том числе увеличивать площадь поверхности и объем пор. Это открывает новые возможности для масштабирования производства МОК с минимальным воздействием на окружающую среду и снижением затрат.

2. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ MIL-101(Cr) МЕТОДАМИ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Постсинтетическая модификация (ПСМ) MIL-101(Cr) позволяет значительно улучшить их характеристики и адаптировать для конкретных задач, таких как катализ, адсорбция газов и очистка сточных вод [25–29].

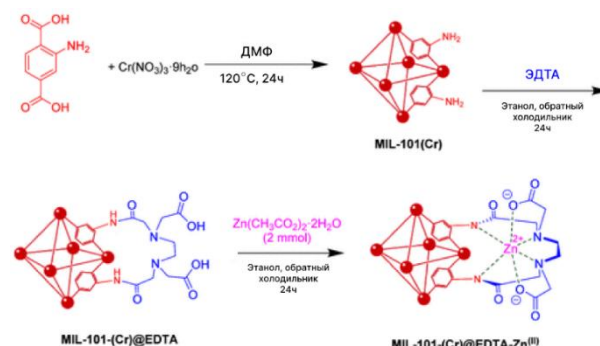
Исследования по модификации структуры MIL-101(Cr) подтверждают, что ПСМ с использованием различных функциональных групп и морфологическая модификация с добавлением модификаторов могут значительно улучшить адсорбционные и каталитические свойства этого материала. В работе [30] авторы предложили новую тандемную стратегию ПСМ, включающую диазотирование на первом этапе, что позволило ввести галогенные и азокрасительные функциональные группы в поры MIL-101(Cr). Этот подход открывает перспективы для дальнейшей функционализации MOF-структур за счет использования аминогрупп, уже присутствующих в материале. В рамках исследования был синтезирован функционализированный МОК MIL-101(Cr)-NH₂, содержащий 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат в качестве линкера. Разработанная методика позволяет преобразовывать аминогруппы линкера через диазотирование, что продемонстрировано на примере введения йодид-, фторид- и азокрасительных функциональных групп. В работе [31] продемонстрирована возможность введения азо-функциональных групп в MIL-101-NH₂ через реакцию с *p*-фенилазобензоилхлоридом и 4-(фенилазо) фенилизотиоцианатом, получив Cr-MIL-101_{amide} и Cr-MIL-101_{urea}. Успешность модификации подтверждена ИК- и ЯМР-спектроскопией, показавшей появление новых характеристических сигналов.

Метод, разработанный в [26], позволяет создавать катализаторы для «зеленой химии», используемые в синтезе полигидрохинолинов с возможностью многократного использования без потери активности. Аминогруппы в MIL-101(Cr)-NH₂ используются для привязки гексациантатного лиганда EDTA, который в комплексе с ионами цинка (EDTA-Zn(II)) образует стабильный и селективный катализатор. Рисунок 3 демонстрирует пошаговый синтез катализатора MIL-101(Cr)@EDTA-Zn(II), от синтеза MIL-101(Cr)-NH₂ до его модификации с EDTA и комплексообразованием с цинком.

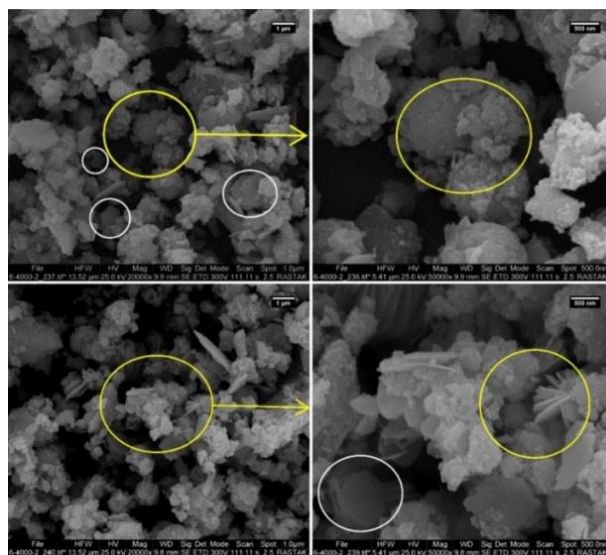
Анализ сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали морфологические изменения MIL-101(Cr)-NH₂ после химической обработки, подтверждая успешное получение модифицированного катализатора (рисунок 3б).

Другим подходом к модификации МОК является введение функциональных групп через ковалентные реакции. В работе [32] описана ПСМ MIL-101(Cr), включающая нитрование (HNO₃ и H₂SO₄), восстановление нитрогрупп до аминогрупп (SnCl₂ в этаноле) и их последующую реакцию с этилизоцианатом для получения производных мочевины. Методика позволяет изменять химическую активность материала при сохранении его структуры, что подтверждено ИК-спектроскопией и рентгеновской дифракции. Полученное нитросоединение Cr-MIL-101-NO₂ может быть синтезировано при помощи ПСМ, так и одностадийно гидротермальным методом. Восстановле-

ние нитрогрупп дает аминопроизводное Cr-MIL-101-NH₂ с высокой удельной площадью поверхности, а его функционализация этилизоцианатом приводит к образованию производного мочевины Cr-MIL-101-UR₂.



а)



б)

Рисунок 3. Поэтапный синтез (а) и электронные микрофотографии (б) комплекса MIL-101(Cr)@EDTA-Zn(II) [26]

Ионные жидкости, представляющие собой класс солей в жидком состоянии при относительно низких температурах, выделяются уникальными свойствами, такими как низкое давление пара, высокая термическая стабильность и отличная растворяющая способность. Благодаря возможности тонкой настройки химического состава, ионные жидкости находят применение в самых разных областях, от химической переработки до электроники и энергетики. Однако особенно перспективным направлением является использование ионных жидкостей для улучшения адсорбции углекислого газа (CO₂) и повышения протонной проводимости, что актуально для борьбы с климатическими изменениями и развития технологий в области топливных элементов.

Работа [3] демонстрирует значительное улучшение селективности и емкости адсорбции CO₂ за счет

модификации МОК MIL-101 с использованием ионных жидкостей. Применение диэтилентриамин-ацетата (DETA-Ac) не только увеличивает активные центры для захвата CO₂, но и оптимизирует морфологию и структурную стабильность материала. Результаты рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии подтверждают, что кристаллическая структура MIL-101(Cr) сохраняется после модификации. На рентгенограммах видны характерные пики при 2,80°, 3,28°, 3,96°, 5,14°, 5,82°, 8,44° и 9,04°, которые указывают на формирование структуры MIL-101(Cr). После введения ионных жидкостей, особенно заметно уменьшение интенсивности пика при 3,28°, что свидетельствует о частичном занятии пор ионными жидкостями. СЭМ-анализ показывает, что форма и размер кристаллов сохраняются, что свидетельствует о том, что структура MIL-101(Cr) хорошо сохранилась в ходе ПСМ. В работе [33] основное внимание уделяется модификации МОК MIL-101 с использованием ионных жидкостей для улучшения проводимости протонов при низкой влажности. Они используют метод «ship-in-bottle» (SIB) для включения ионной жидкости в поры MIL-101, что позволяет сохранить высокую водоудерживающую способность. Это критически важно для проводимости протонов, поскольку разработанные композиты IL@MIL-101 демонстрируют значительно улучшенные свойства удержания воды. Протонная проводимость IL@MIL-101 (SIB-3) достигает $4.4 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ при относительной влажности около 23% и температуре 323 K, что на пять порядков выше, чем у не модифицированного MIL-101.

Данная работа подчеркивает важность морфологических и структурных изменений в материалах для достижения значительных улучшений в их функциональных свойствах. Введение ионных жидкостей в пористые материалы таким образом демонстрирует значительный потенциал для создания новых высокоэффективных адсорбентов и материалов для энергетики, что делает их одним из наиболее перспективных направлений в современной материаловедческой науке. Модификация структуры MIL-101(Cr) с использованием полимеров и других функциональных материалов демонстрирует значительное улучшение его адсорбционных и каталитических свойств, что расширяет возможности его применения в различных областях, включая адсорбцию газов и катализ [27, 34–36]. В работе [27] ключевое внимание уделено модификации МОК MIL-101(Cr) с использованием полианилина (PANI). Применение методологии SIB позволило внести значительные улучшения в адсорбционные свойства материала по отношению к CO₂. PANI, введенный в пористую структуру MIL-101(Cr), усиливает базовые взаимодействия с молекулами CO₂, что способствует повышению, как адсорбционной емкости, так и селективности материала, особенно при низких давлениях CO₂.

Метод SIB гарантирует равномерное введение PANI в поры MIL-101(Cr), что важно для сохранения его адсорбционных качеств и структурной целостности. Процесс синтеза включает насыщение пор гидроксидом анилина и его полимеризацию с персульфатом аммония, как показано на рисунке 4. Эти примеры показывают, что модификация MIL-101(Cr) с использованием полимеров, функциональных материалов или кластеров полиоксометаллатов может значительно улучшить его функциональные свойства, делая его более подходящим для применений, требующих высокой эффективности и селективности в адсорбции и катализе.

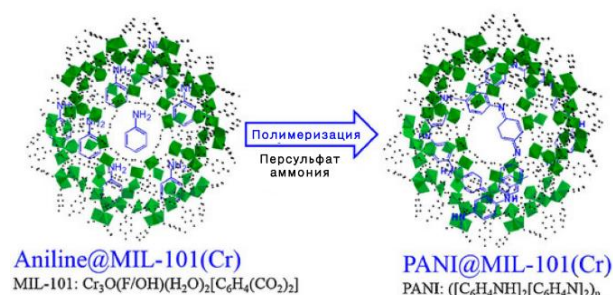


Рисунок 4. Схема получения PANI@MIL-101(Cr). Зеленый, черный и синий цвета означают Cr, C (из MIL-101(Cr)) и анилин или PANI соответственно [27]

3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ MIL-101(Cr)

Применение МОК в качестве сорбента

Водород является оптимальным, безопасным и экологически чистым источником энергии, но его химическая активность и низкая плотность создают проблемы при хранении и транспортировке при обычных условиях температуры и давления [37–39]. Использование адсорбентов для улавливания H₂ является эффективным способом обеспечения его стабильного хранения и безопасности транспортировки [40–42]. Показано, что чистая форма MIL-101(Cr) обладает значительной способностью к поглощению H₂. При температуре 77 K и давлении 100 бар емкость составляет порядка 41,1 моль/кг (8,2% по весу). Эта способность обусловлена большой площадью поверхности и объемом пор каркаса, что облегчает адсорбцию H₂. Введение активированного угля (АС) в MIL-101(Cr) для формирования гибридных материалов значительно увеличивает емкость хранения H₂. Гибридный адсорбент АС-MOF может достичь максимального поглощения избыточного H₂ 67,4 моль/кг (13,5 мас.%) при тех же условиях, демонстрируя полезный эффект добавления АС.

CO₂ является одним из ключевых парниковых газов, и его избыточная концентрация значительно усиливает парниковый эффект, что делает его улавливание важной задачей для снижения негативного воздействия на окружающую среду [19] МОК, благодаря высокой удельной площади поверхности и значительному объему пор, обладают высоким потенциалом в процессах адсорбции и хранения газов [27].

MIL-101(Cr), разработанный командой Chong K.C. и соавт. [12], демонстрирует выдающуюся способность адсорбции CO₂, достигая 18,8 ммоль/г при комнатной температуре. Это значительное достижение обусловлено его большой удельной площадью поверхности и объемом пор, которые достигаются благодаря методу синтеза без использования растворителей, подчеркивающему экологичность и эффективность процесса. При модификации аминами, MIL-101(Cr) еще больше усиливает адсорбцию CO₂ за счет химических взаимодействий, достигая емкости 3,81 ммоль/г при 75 °C [9]. Однако, не только эти факторы определяют привлекательность MIL-101(Cr). Как отмечают Liu Q. и соавт. [11], этот материал сохраняет адсорбционные свойства даже в условиях воздействия различных загрязняющих веществ отходящих газов, таких как H₂O, NO и SO₂, а также после многократных циклов адсорбции и регенерации. Это демонстрирует его устойчивость и возможность длительного использования в промышленных условиях. Регенерация MIL-101(Cr) при температурах 328 K и 348 K позволяет сохранять более 95% его адсорбционной способности после пяти циклов. Таким образом, MIL-101(Cr) обеспечивает не только высокую эффективность адсорбции CO₂, но и демонстрирует устойчивость к агрессивным условиям эксплуатации, что подтверждает его потенциал для широкомасштабного использования в технологиях улавливания CO₂. Авторы исследования [43] разработали композит на основе углеродного МОК, MIL-101(Cr), для хранения метана (CH₄) и захвата CO₂, используя метод гидротермальной реакции без фтора. В этот композит был интегрирован активированный уголь (тип Maxsorb-III), что улучшило его пористые свойства и значительно увеличило его адсорбционные способности для CH₄ и CO₂ по сравнению с оригинальным MIL-101(Cr). Включение небольшого количества Maxsorb-III значительно улучшило как объемные, так и гравиметрические показатели адсорбции, что делает этот композит перспективным для промышленного применения в процессах хранения CH₄ и захвата CO₂. В дальнейшем, в работе т. [44] исследовали процесс поглощения CH₄ при температурах 125–303 K и давлениях до 10 бар. Установлено, что MIL-101(Cr), легированный ионами натрия (Na⁺), продемонстрировал высокую адсорбционную способность, достигнув 295 см³/см³ при 10 бар и 160 K и 95 см³/см³ при 10 бар и 298 K. Легирование щелочными металлами, такими как Na⁺, позволило оптимизировать процесс адсорбции CH₄, обеспечив его значительное поглощение при различных температурах и давлениях. Полученные результаты подтвердили перспективность MIL-101(Cr) как эффективного материала для хранения природного газа и его потенциальное применение в системах адсорбированного природного газа (АПГ) в сочетании с технологиями сжиженного природного газа (СПГ). В этом контексте MIL-101(Cr) благодаря своей превосходной спо-

собности к адсорбции таких газов, как CO₂, H₂ и CH₄ является перспективным материалом для использования в технологиях захвата и хранения газов, способствующих устойчивому развитию и минимизации воздействия на климат [9, 11, 12, 27, 40, 43, 44].

С развитием промышленных технологий проблема загрязнения тяжёлыми металлами становится всё более актуальной. Эти загрязнители представляют серьёзную угрозу для окружающей среды и здоровья человека, особенно учитывая, что металлы, такие как уран (U(VI)), палладий (Pd(II)) и платина (Pt(IV)), а также редкоземельные элементы, не только токсичны, но и могут накапливаться в живых организмах, что делает их крайне опасными. Эффективное удаление этих ионов из сточных вод – критически важная задача в сфере экологической ремедиации. МОК благодаря своим уникальным пористым структурам и возможности модификации органических лигандов, представляют собой перспективное решение для этой задачи. Они демонстрируют высокую эффективность в адсорбции тяжёлых металлов благодаря наличию функциональных групп, которые могут селективно связывать ионы металлов.

Функционализация MIL-101(Cr) с применением различных органических групп существенно повышает его адсорбционные свойства, как это продемонстрировано в работе [45], производное MIL-101-PMIDA, модифицированное N-(фосфонометил)иминодиацетной кислотой, которое обладает высокой адсорбционной эффективностью для редкоземельных элементов, например Gd³⁺. Исследования показали, что равновесие адсорбции редкоземельных элементов (РЗЭ) хорошо описывается моделью Ленгмюра, достигая максимальной адсорбционной емкости в 90 мг/г для Gd³⁺ при pH 5,5. Селективность данного адсорбента в отношении Gd³⁺ составляет приблизительно 90% по сравнению с другими металлами. Равновесное состояние адсорбции достигается в течение менее чем двух часов и характеризуется кинетикой псевдоторгового порядка.

Также, как отмечают в [46], фенольно-модифицированный MIL-101(Cr) демонстрирует высокую адсорбционную активность по отношению к ионам рубидия (Rb⁺), что объясняется обменом кислотных протонов между фенольными группами и ионами рубидия. Новый композитный адсорбент фенол@MIL-101(Cr), полученный методом пропитки, показывает выдающиеся результаты в поглощении ионов Rb⁺, превосходя данные, зарегистрированные в предыдущих исследованиях. Этот композит обладает высокой степенью регенерации с использованием раствора NH₄NO₃, сохраняя более 90% адсорбционной способности после регенерации. Такие свойства делают MIL-101(Cr), модифицированный фенолом, эффективным адсорбентом для извлечения ионов рубидия из соляных озёр. В работе [47] синтезировали MIL-101(Cr)-NH₂ из нитрофункционализированного MIL-101(Cr) (MIL-101(Cr)-NO₂) путем восстановительно-

го процесса и использовали его для адсорбции анионов платиновых металлов Pd(II) и Pt(IV) из кислых водных растворов. Согласно данным адсорбционной кинетики и изотерм, поглощение Pd(II) и Pt(IV) MIL-101(Cr)-NH₂ значительно выше, чем у MIL-101(Cr)-NO₂, с показателями адсорбции 277,6 и 140,7 мг/г против 119,5 и 104,5 мг/г соответственно. Эти группы демонстрируют высокую аффинность и энергию связывания для PdCl₄²⁻ и PtCl₆²⁻ за счет электростатического притяжения, обеспечивая значительно высшие адсорбционные способности по сравнению с MIL-101(Cr)-NO₂. Кроме того, MIL-101(Cr)-NH₂ обладает отличной регенерацией и повторяемостью использования, проявляя потенциал для практического применения в устранении Pd(II) и Pt(IV) из сточных вод на протяжении пяти циклов адсорбции-десорбции.

В исследовании [48] подготовили МОК MIL-101 и его аминопроизводные для исследования их потенциала в отделении, удалении или восстановлении радионуклидов из водных растворов. Аминомодифицированные МОК показали высокую эффективность в поглощении U(VI) по сравнению с исходным MIL-101. Сорбционная способность этих MOFs для U(VI) следует порядку MIL-101-DETA > MIL-101-ED > MIL-101-NH₂ > MIL-101, причем у MIL-101-DETA самая высокая сорбционная способность – 350 мг/г при pH 5,5. U(VI) легко десорбируется при снижении pH до 3,0, а разработанные материалы также демонстрируют желаемую селективность по отношению к U(VI) в растворах с конкурирующими ионами. Это исследование предоставляет подход к разработке кислотоустойчивых МОК для эффективного и селективного извлечения радионуклидов из водных растворов.

Применение МОК в качестве катализаторов

Высокая площадь удельной поверхности, значительные размеры пор и высокая стабильность MIL-101(Cr) обеспечивают ему широкое применение в ряде инновационных исследований, направленных на очистку сточных вод. Так, в работах [10, 49] были исследованы различные подходы к использованию катализаторов на основе MIL-101(Cr) для минерализации анилина и деградации красителя метилоранж (МО) через процесс окисления Фентона, а также для фотокаталитического разложения бисфенола А (БФА) под УФ-излучением. В [49] демонстрируется использование катализаторов Fe/MIL-100(Cr) и Fe/MIL-101(Cr) для эффективной минерализации анилина и деградации красителя МО в сточных водах через процесс окисления Фентона, что представляет интерес для текстильной промышленности. Катализатор Fe/MIL-100(Cr) показал высокую эффективность, достигая 69% удаления общий органический углерод (ТОС) за 180 минут для анилина и 55% удаления химического потребления кислорода (ХПК) для МО. Механистический анализ реакции, предполагает наличие трех конкурирующих путей реакции

H₂O₂ с анилином, что позволяет объяснить различия в эффективности удаления ТОС между двумя типами катализаторов. Результаты этого исследования подчеркивают значимость правильного выбора и использования катализаторов для оптимизации процессов удаления опасных органических загрязнителей из сточных вод, поддерживая экологическую безопасность и устойчивость водных экосистем.

В исследовании [10] был синтезирован наноконкомпозит анатаза TiO₂@MIL-101(Cr) (TMCr), который продемонстрировал высокую эффективность в фотокаталитическом разложении БФА под воздействием УФ-излучения. Катализатор TMCr на 59% обеспечил деградацию 90% БФА и минерализацию 80% в течение 240 мин, достигая в оптимизированных условиях деградации БФА на уровне 99% с константой скорости 0,0138 мин⁻¹. Эффективность катализатора подтверждена не только этими результатами, но и экспериментами с промежуточными продуктами, обнаруженными с помощью HPLC-MS, которые показали, что радикал •O₂ играет доминирующую роль в системе. Эти процессы способствуют гидроксильрованию и расщеплению ВРА, ведущему к его минерализации до CO₂ и H₂O. Выдающаяся стабильность и возможность многократного использования делают TMCr идеальным катализатором для очистки сточных вод от токсичных органических загрязнителей, предлагая значительные преимущества для практического применения в экологических технологиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный мини-обзор наглядно демонстрирует высокий потенциал функциональных материалов на основе МОК типа MIL-101(Cr). Простота методов синтеза, высокая реакционная способность обуславливают высокий интерес со стороны научного сообщества. В рамках обзора показано, что применение различных методов постсинтетической модификации позволяет значительно улучшить физико-химические свойства MIL-101(Cr). Наличие высокой пористости и ненасыщенных металлических участков в структуре MIL-101(Cr) обуславливают его превосходные адсорбционные свойства для газов, растворов красителей и летучих соединений. Однако, микропористая структура МОК, максимальное окно захвата которого составляет всего ~16 Å, не обеспечивает быстрой диффузии и транспортировки молекул, что влияет на адсорбционные и каталитические скорости MIL-101(Cr) и значительно затрудняет его практическое применение в адсорбции и катализе в промышленных масштабах. Другим перспективным направлением можно считать создание гибридных материалов на основе МОК, с возможностью их иммобилизации на активных подложках, поиска оптимальных технологий иммобилизации различных типов наночастиц в структуре МОК. Решение всех этих задач, несомненно, откроет более обширные горизонты в практическом применении МОК состава MIL-101(Cr).

Работа выполнена в рамках проекта ГФ АР19676626, финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Zorainy M.Y. et al. Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9, No. 39. – P. 22159–22217.
- Zou M., Dong M., Zhao T. Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101(Cr) // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23, No. 16. – P. 9396.
- Chen C. et al. Surface engineering of a chromium metal-organic framework with bifunctional ionic liquids for selective CO₂ adsorption: Synergistic effect between multiple active sites // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – Vol. 521. – P. 91–101.
- Zhao T. et al. Synthesis of stable hierarchical MIL-101(Cr) with enhanced catalytic activity in the oxidation of indene // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8, No. 9.
- Zhang J.-Y. et al. Adsorption of Uranyl ions on Amine-functionalization of MIL-101(Cr) Nanoparticles by a Facile Coordination-based Post-synthetic strategy and X-ray Absorption Spectroscopy Studies // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, No. 1. – P. 13514.
- Serra-Crespo P. et al. Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101(Al): Separation and catalytic properties // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, No. 10. – P. 2565–2572.
- Li Z. et al. Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): The role of arsenic chemical structures // *Journal of Colloid and Interface Science*. – Elsevier Inc., 2019. – Vol. 554. – P. 692–704.
- Hong D.Y. et al. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, No. 10.
- Mutyal S. et al. CO₂ capture and adsorption kinetic study of amine-modified MIL-101 (Cr) // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – Vol. 143.
- Tang Y. et al. Anatase TiO₂@MIL-101(Cr) nanocomposite for photocatalytic degradation of bisphenol A // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Vol. 596.
- Liu Q. et al. Adsorption of Carbon Dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration conditions and influence of flue gas contaminants // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 1–6.
- Chong K.C. et al. Solvent-Free Synthesis of MIL-101(Cr) for CO₂ Gas Adsorption: The Effect of Metal Precursor and Molar Ratio // *Sustainability (Switzerland)*. – 2022. – Vol. 14, No. 3. – P. 1–12.
- Steenhaut T., Filinchuk Y., Hermans S. Aluminium-based MIL-100(Al) and MIL-101(Al) metal-organic frameworks, derivative materials and composites: synthesis, structure, properties and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9, No. 38.
- Jia D. et al. MIL-101(Fe) Metal-Organic Framework Nanoparticles Functionalized with Amino Groups for Cr(VI) Capture // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Vol. 6, No. 8.
- Rallapalli P.B.S. et al. HF-free synthesis of MIL-101(Cr) and its hydrogen adsorption studies // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. – 2016. – Vol. 35, No. 2.
- Sheikh Alivand M. et al. Synthesis of a modified HF-free MIL-101(Cr) nanoadsorbent with enhanced H₂S/CH₄, CO₂/CH₄, and CO₂/N₂ selectivity // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7, No. 2.
- Châu V.T.T., Đức H.V. a Study on Hydrothermal Synthesis of Metal-Organic Framework Mil-101 // *Hue University Journal of Science: Natural Science*. – 2017. – Vol. 126, No. 1C. – P. 21.
- Yang L.T. et al. Rapid hydrothermal synthesis of MIL-101(Cr) metal-organic framework nanocrystals using expanded graphite as a structure-directing template // *Inorganic Chemistry Communications*. – Elsevier B.V., 2013. – Vol. 35. – P. 265–267.
- Soltanolkotabi F. et al. Introducing a dual-step procedure comprising microwave and electrical heating stages for the morphology-controlled synthesis of chromium-benzene dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO₂ adsorption // *Journal of Environmental Management*. – Elsevier, 2019. – Vol. 250, No. August. – P. 109416.
- Pourehbrahimi S., Kazemeini M. A kinetic study of facile fabrication of MIL-101(Cr) metal-organic framework: Effect of synthetic method // *Inorganica Chimica Acta*. – Elsevier B.V., 2018. – Vol. 471. – P. 513–520.
- Zhao Z. et al. Adsorption and Diffusion of Benzene on Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101 Synthesized by Microwave Irradiation // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, No. 4.
- Jhung S.H. et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, No. 1.
- Soltanolkotabi F. et al. The effect of reaction mixture movement on the performance of chromium-benzene-dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO₂ adsorption through a new circulating solvothermal synthesis process // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – Springer Berlin Heidelberg, 2020. – Vol. 17, No. 1. – P. 17–24.
- Llewellyn P.L. et al. High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, No. 14.
- Liu K. et al. Understanding the Adsorption of PFOA on MIL-101(Cr)-Based Anionic-Exchange Metal-Organic Frameworks: Comparing DFT Calculations with Aqueous Sorption Experiments // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – Vol. 49, No. 14. – P. 8657–8665.
- Nikseresht A., Ghoochi F., Mohammadi M. Postsynthetic Modification of Amine-Functionalized MIL-101(Cr) Metal-Organic Frameworks with an EDTA-Zn(II) Complex as an Effective Heterogeneous Catalyst for Hantzsch Synthesis of Polyhydroquinolines // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9, No. 26. – P. 28114–28128.
- Yoo D.K., Abedin Khan N., Jung S.H. Polyaniline-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr): Promising adsorbent for CO₂ capture with increased capacity and selectivity by polyaniline introduction // *Journal of CO₂ Utilization*. – Elsevier, 2018. – Vol. 28, No. August. – P. 319–325.
- Quan X. et al. Surface functionalization of MIL-101(Cr) by aminated mesoporous silica and improved adsorption selectivity toward special metal ions // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48, No. 16.

29. Xu W. et al. Modulation of MIL-101(Cr) morphology and selective removal of dye from water // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2021. – Vol. 18, No. 1.
30. Jiang D. et al. Synthesis and post-synthetic modification of MIL-101(Cr)-NH₂ via a tandem diazotisation process // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48, No. 99. – P. 12053.
31. Modrow A. et al. Introducing a photo-switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH₂ by covalent post-synthetic modification // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41, No. 28. – P. 8690–8696.
32. Bernt S. et al. Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47, No. 10. – P. 2838–2840.
33. Du J. et al. Enhanced proton conductivity of metal organic framework at low humidity by improvement in water retention // Journal of Colloid and Interface Science. – Elsevier Inc., 2020. – Vol. 573. – P. 360–369.
34. Sharma P., Shahi V.K. Assembly of MIL-101(Cr)-sulphonated poly(ether sulfone) membrane matrix for selective electrodialytic separation of Pb²⁺ from mono-/bi-valent ions // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 382.
35. Wickenheisser M., Janiak C. Hierarchical embedding of micro-mesoporous MIL-101(Cr) in macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) high internal phase emulsions with monolithic shape for vapor adsorption applications // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 204, No. C.
36. Pham X.N. et al. Designing a novel heterostructure AgInS₂@MIL-101(Cr) photocatalyst from PET plastic waste for tetracycline degradation // Nanoscale Advances. – 2022. – Vol. 4, No. 17.
37. Sarmah M.K. et al. Sustainable hydrogen generation and storage – a review // RSC Advances. – 2023. – Vol. 13, No. 36. – P. 25253–25275.
38. Mulky L. et al. An overview of hydrogen storage technologies – Key challenges and opportunities // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 325. – P. 129710.
39. Yue M. et al. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 146. – P. 111180.
40. Yu Z. et al. Hydrogen adsorption and kinetics in MIL-101(Cr) and hybrid activated carbon-MIL-101(Cr) materials // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, No. 12. – P. 8021–8031.
41. Prasanth K.P. et al. Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metal-organic framework // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, No. 13.
42. Karikkethu Prabhakaran P., Deschamps J. Doping activated carbon incorporated composite MIL-101 using lithium: Impact on hydrogen uptake // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, No. 13.
43. Kayal S., Chakraborty A. Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 334. – P. 780–788.
44. Tiow K. IMECE2015-50751. – 2017. – Vol. 101. – P. 2015–2018.
45. Lee Y.R. et al. Selective Adsorption of Rare Earth Elements over Functionalized Cr-MIL-101 // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – Vol. 10, No. 28. – P. 23918–23927.
46. Fang Y. et al. Enhanced adsorption of rubidium ion by a phenol@MIL-101(Cr) composite material // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 251. – P. 51–57.
47. Lim C., Lin S., Yun Y. Journal of Hazardous Materials. – Elsevier B.V., 2019. – Vol. 101, No. 11. – P. 121689.
48. Bai Z.Q. et al. Introduction of amino groups into acid-resistant MOFs for enhanced U(VI) sorption // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, No. 2.
49. Zhuang H. et al. Vapor Deposition-Prepared MIL-100(Cr)- And MIL-101(Cr)-Supported Iron Catalysts for Effectively Removing Organic Pollutants from Water // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No. 39.

MIL-101(Cr) МЕТАЛДЫҚ-ОРГАНИКАЛЫҚ ҚАҢҚАЛАР НЕГІЗІНДЕГІ ФУНКЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ ӘЗІРЛЕУ: ШАҒЫН ШОЛУ

А. Н. Алимханова^{1,2}, С. Р. Ракишева^{1,2}, А. А. Машенцева^{1,2*}, Ф. У. Абуова², Д. Т. Нурпейсова^{1,2}

¹ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

² Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: a.mashentseva@inp.kz

MIL-101(Cr) – хром негізіндегі металл-органикалық қаңқалар (МОҚ) ең жақсы зерттелген үлгілерінің бірі, ол металл хром ионы және терефтал қышқылы лигандынан тұрады. Бұл МОҚ-тың бірегей физикалық-химиялық қасиеттері (өте жоғары беттік ауданы, порлардың өлшемі, термиялық, химиялық тұрақтылығы және т.б.) оған заманауи материалтану саласындағы әр түрлі қолданыстарды қамтамасыз етеді. Құрылымдағы Льюис қышқылдық орталықтардың қанықпаған болуының арқасында MIL-101(Cr) оңай модификацияланады және көп жағдайда, туындылар бастапқы МОҚ салыстырғанда жақсартылған сипаттамаларды көрсетеді. Шолуда MIL-101(Cr) практикалық қолданыстың негізгі бағыттары келтірілген, оларға сулы ерітінділерден әр түрлі класстардың қосылыстарын адсорбциялау, газдарды сақтау мен бөлу және катализ кіреді.

Түйін сөздер: металл-органикалық қаңқалар, MIL-101(Cr), химиялық модификация, сорбция, катализ.

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON MIL-101(Cr) METAL-ORGANIC
FRAMEWORKS: A MINI REVIEW

A. N. Alimkhanova^{1,2}, S. R. Rakisheva^{1,2}, A. A. Mashentseva^{1,2*}, F. U. Abuova², D. T. Nurpeisova^{1,2}

¹ RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

² L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: a.mashentseva@inp.kz

MIL-101(Cr) is one of the most well-studied chromium-based metal-organic frameworks (MOF) consisting of a metallic chromium ion and a terephthalic acid ligand. The unique physicochemical properties of this MOF (ultra-high specific surface area, pore size, thermal and chemical stability, etc.) provide it with a wide range of applications in various fields of advanced materials science. Due to unsaturated Lewis acid sites in the structure, MIL-101(Cr) can be easily modified. In most cases, its derivatives demonstrate significantly improved characteristics compared to the pristine MOF. The review provides information on the practical application of MIL-101(Cr) in the adsorption of various compounds from aqueous solutions, gas storage and separation, and catalysis.

Keywords: metal-organic frameworks, MIL-101(Cr), chemical modification, sorption, catalysis.