
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 13

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

Teksty publikowane w „Pracach Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” poddawane są procedurze recenzyjnej

Na okładce zdjęcie z artykułu Michała Stachów

„Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” ukazują się w wersji papierowej i elektronicznej (<http://icimb.pl/opole/wydawnictwa>).
Wersją pierwotną jest wersja papierowa

Opracowanie redakcyjne: Maria Szwed, Janina Drozdowska



Wydawnictwo Instytut Śląski Sp. z o.o., Opole, ul. Piastowska 17, tel. 77 4540 123
e-mail: wydawnictwo@is.opole.pl
Nakład: 130 egz. Objętość: 5,50 ark. wyd., 6,75 ark. druk.

MICHAŁ STACHÓW*

Porowate nanostruktury krystaliczne – porowatość a potencjał przemysłowej aplikacji

Słowa kluczowe: MOF, ZIF, zeolity, porowatość, nanosorbenty.

Wykorzystanie porowatych układów krystalicznych naturalnych zeolitów rozpoczęło pod koniec lat czterdziestych XX w. Początkowo używano ich do oczyszczania i uzdatniania wody pitnej. Na przestrzeni lat intensywne badania doprowadziły do opracowania metod selektywnej syntezy struktur krystalicznych o pożądanej topologii. Obecnie wykorzystywane komercyjnie produkty porowatych struktur krystalicznych służą jako dodatki do betonów, czy też katalizatory w procesach obróbki petrochemicznej. Porowatość, a wraz z nią dostępna i niedostępna fizycznie przestrzeń sorpcyjna, stanowi jeden z głównych aspektów decydujących o ich potencjalnej przydatności przemysłowej. W pracy porównano dostępne komercyjnie i wybrane obiecujące porowate nanoukłady oraz dokonano analizy ich względnej całkowitej porowatości, rozkładu wielkości i topologii porów, a także dostępnej i niedostępnej powierzchni sorpcyjnej. W wyniku przeprowadzonej analizy wybrano układy MOF-5 (Metal Organic Frameworks), ZIF-6 oraz ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks), a także komercyjnie wykorzystywany ZSM-5 jako te, których właściwości sprzyjają ich stosowaniu w celach przemysłowych.

1. Wprowadzenie

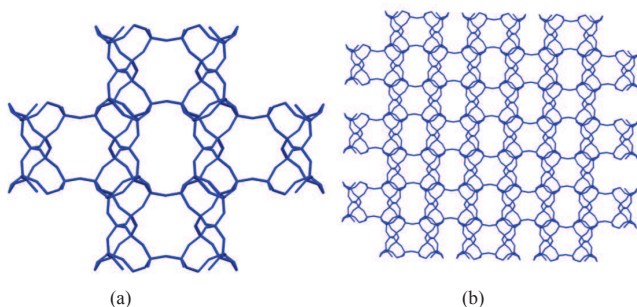
Badania krystalicznych układów porowatych prowadzono już pod koniec lat czterdziestych XX w. [1–2]. Rozpoczęcie eksploatacji złóż zeolitów naturalnych i wykorzystanie ich do oczyszczania wód [3] dało początek szerokiemu wykorzystaniu porowatych struktur krystalicznych. Ich rozwinięta powierzchnia, duża porowatość, periodyczność oraz fakt doskonałej adsorpcji szeregu jonów pozwoliły na zastosowanie naturalnych zeolitów (kopalnych) do procesów zmiękczenia i uzdatniania wody. W ciągu 60 lat doświadczeń zakres ich wykorzystania poszerzył się o separację i magazynowanie gazów, katalizę, a także

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

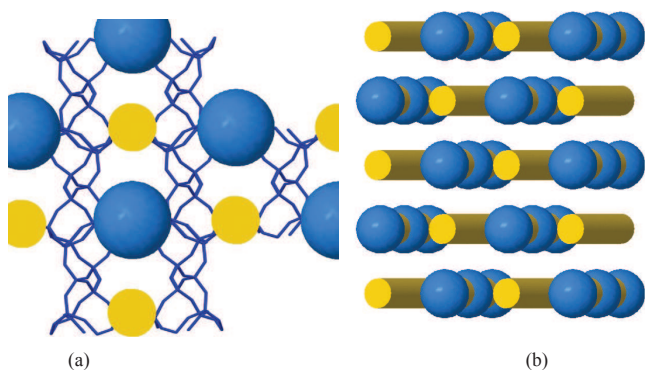
zastosowanie jako dodatków do betonów [4–8]. Ostatnie lata przyniosły znaczący postęp w metodach syntezy materiałów porowatych [9]. Otrzymywanie sztucznych zeolitów z popiołów lotnych [4, 10] stanowi wyzwanie w zakresie wykorzystania i powtórnego przetworzenia odpadów. Prace wykonane na początku lat dziewięćdziesiątych [11] doprowadziły do opracowania metaloorganicznych struktur krystalicznych (Metal Organic Framework – MOF) [12]. Rozpowszechnienie idei MOF-ów w dużej mierze należy do grupy prof. Omara Yaghiego z Uniwersytetu Berkeley [13]. Od 2001 r. zsyntezowano szereg struktur metaloorganicznych, poszerzając zakres możliwości ich zastosowania [14]. Osobną grupą metalicznych struktur porowatych są imidazolowe struktury krystaliczne (Zeolitic Imidazolate Framework – ZIF) [15–16]. Nazewnictwo pochodzi od ich izomorficznego (topologicznego) podobieństwa do naturalnych i sztucznie wytwarzanych „klasycznych” zeolitów.

2. Charakterystyka strukturalna

Nanokrystaliczne struktury porowate posiadają charakterystyczną dla danego układu periodyczność (ryc. 1) oraz pustą przestrzeń wewnętrzną (ryc. 2).



(Ryc. 1. Motyw struktury krystalicznej (a) oraz złożonego układu sieci 3 x 3 x 3 (b) na przykładzie naturalnego zeolitu klinoptylolitu [17])



(Ryc. 2. Struktura i rozmieszczenie głównych por (kulistych – niebieskie oraz cylindrycznych – żółte) w sieci krystalicznej (a) oraz w przekroju układu 2 x 2 x 2 (b) na przykładzie klinoptylolitu [17])

3. Porowatość i potencjał aplikacyjny

Efektywność sorpcji krystalicznych układów porowatych zależy od kilku czynników determinujących strukturę sorbentu: siły (energii) oddziaływania pomiędzy substancją adsorbowaną a jonem metalu lub fragmentem organicznym budującym układ porowaty. Ponadto, istotna jest gęstość materiału sorbującego, a co za tym idzie objętość dostępnej i niedostępnej pustej przestrzeni wewnątrz układu. W niniejszym artykule skupiono się na całkowitej porowatości, rozkładzie i wielkości por oraz wielkości największej nanopory jako czynnika ograniczającego dostęp do wnętrza struktury.

Wszystkie dane dotyczące porowatości zostały uzyskane dzięki oprogramowaniu ZEOMICS i MOFOMICS [18–19] oraz zdeponowanym w bazach danych strukturom krystalicznym. Do porównania wybrano szereg stosowanych i obiecujących struktur krystalicznych pochodzenia naturalnego, jak również otrzymanych syntetycznie (ZSM-5, offretyt, klinoptylolit, MOF-5, 72, 80, 604, 646, MIL-53 oraz ZIF-1-8) [15, 20–24]. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości dotyczące porowatości dla wyselekcjonowanych struktur krystalicznych. Są to jedne z kluczowych parametrów decydujących o przydatności i potencjalnej aplikacyjności wybranego materiału.

Spośród wybranych struktur największą porowatością, na poziomie 74%, wyróżnia się układ MOF-5. Jest to związek silnie hydrofilowy, co powoduje spadek jego efektywności sorpcyjnej i atrakcyjności aplikacyjnej. Stosowane komercyjnie naturalne zeolity (offretyt oraz klinoptylolit) i syntetyczny ZSM-5 również charakteryzują się znaczną porowatością na poziomie odpowiednio 45, 60 oraz 49%. Spośród imidazolowych układów krystalicznych największą porowatość, na poziomie 57%, obserwuje się dla struktury ZIF-6.

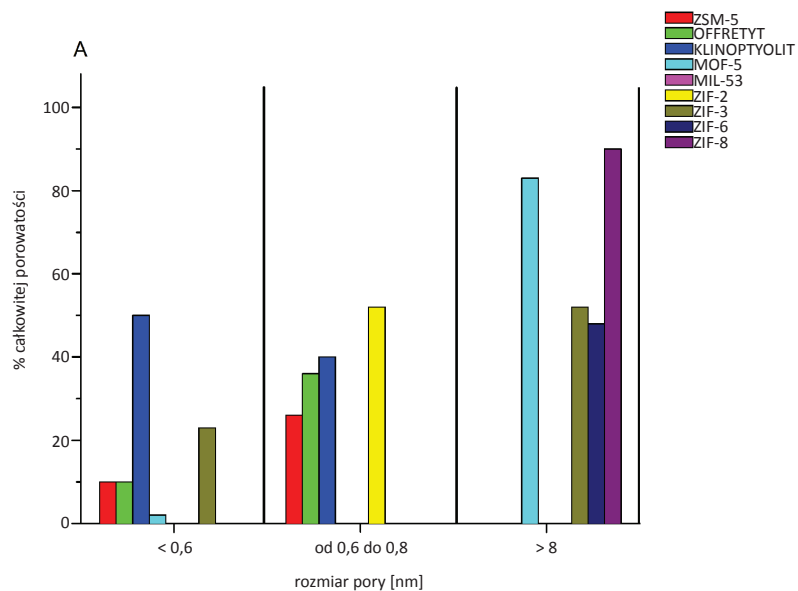
Jednym z czynników determinujących potencjał wdrożeniowy struktury jest średnica największej nanopory. Im większa średnica nanopory, tym łatwiejszy dostęp do przestrzeni wewnętrznej ma substancja adsorbowana. Spośród wybranych układów największymi średnicami nanopor charakteryzowały się struktury MOF-5, ZIF-8, 6, MIL-53 offretytu oraz ZSM-5 o wielkości odpowiednio: 15; 11,4; 9,5; 7,3; 7,3 oraz 7 Å. Przyjęto arbitralnie 7 Å jako próg średnicy „dużej” nanopory.

T a b e l a 1

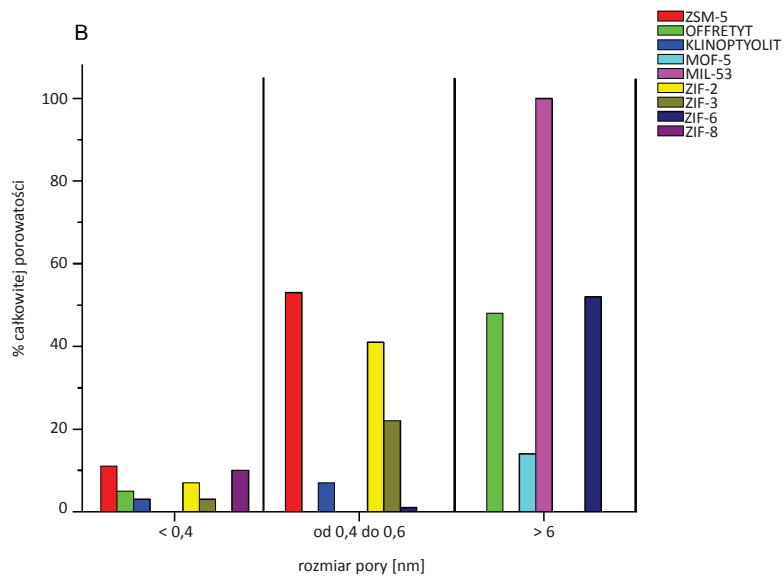
Porównanie wybranych właściwości porowatych nanoukładów krystalicznych [18–19]

System	Średnica największej nanopory [Å]	Porowatość	
		cm ³ /g	% całkowitej objętości
Zeolity			
ZSM-5	7,0	0,242	45
OFFRETYT	7,3	0,375	60
KLINOPTYLOLIT	6,6	0,279	49
Struktury „metaloorganiczne” (MOF-y)			
MOF-5	15,0	1,216	74
MOF-72	4,0	0,077	14
MOF-80	4,3	0,096	15
MOF-604	2,7	0,019	3
MOF-646	5,3	0,124	17
MIL-53	7,3	0,415	38
Struktury imidazolowe (ZIF-y)			
ZIF-1	5,8	0,191	23
ZIF-2	6,1	0,467	43
ZIF-3	8,5	0,443	39
ZIF-4	4,9	0,197	24
ZIF-5	3,8	0,094	15
ZIF-6	9,5	0,749	57
ZIF-7	5,6	0,176	22
ZIF-8	11,4	0,485	44

Analiza rozkładu, topologii oraz dostępności por należą do szczególnie ważnych parametrów determinujących przydatność danego układu do potencjalnych zastosowań przemysłowych. Na rycinie 3 przedstawione są rozkłady wielkości (średnicy) i względnej ilości porów o podanych kształtach (kulistym – ryc. 3a oraz cylindrycznym – ryc. 3b) w stosunku do całkowitej porowatości danego układu. Spośród badanych układów największym zróżnicowaniem wielkości i rodzaju porów charakteryzowały się zeolity: naturalne – offretyt, klinoptylolit oraz syntetyczny ZSM-5. Największą homogenicznością porów cechuje się układ MIL-53, w którym występują jedynie cylindryczne pory o wielkości powyżej 8 Å. Dla wybranych układów można stwierdzić, że pory kuliste i cylindryczne o najmniejszej średnicy stanowią niewielką część z całkowitej liczby wolnej przestrzeni wewnątrz badanych układów. Pory średniej (od 6 do 8 Å oraz od 4 do 6 Å) i dużej (powyżej 6 i 8 Å) średnicy stanowią większość dostępnej pustej przestrzeni sorpcyjnej.



(a)



(b)

Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Porównanie udziału procentowego kulistych (a) oraz cylindrycznych (b) porów w stosunku do całkowitej porowatości wybranych układów

4. Podsumowanie

Dzięki badaniom porowatości, jej rozkładu oraz topologii i wielkości porów w wybranych układach nanokrystalicznych, można oszacować ich potencjał aplikacyjny i porównać do istniejących produktów komercyjnych (ZSM-5). Nowoczesne, syntetyczne materiały porowate, tj. „metaloorganiczne” układy krystaliczne (MOF-y), czy też ich odmiana imidazolowych struktur zeolitowych (ZIF-y), stanowią nową gałąź nauki o znaczącym potencjale aplikacyjnym. Spośród wybranych struktur syntetycznych układy MOF-5, ZIF-8 i 6 oraz MIL-53 posiadają dobre właściwości porowate, co stanowi podstawę do dalszych badań mających charakter aplikacyjny. Warto nadmienić, że wybrane układy naturalnych offretytu i klinoptylolitu oraz syntetycznego ZSM-5 zeolitów także charakteryzują się dobrymi właściwościami porowatymi, co potwierdza ich zastosowanie w przemyśle*.

Literatura

- [1] Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites*, „Journal of the American Chemical Society” 1947, Vol. 69, s. 2836–2848.
- [2] Boyd G.E., Schubert J., Adamson A.W., *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, ion-exchange equilibria*, „Journal of the American Chemical Society” 1947, Vol. 69, s. 2818–2829.
- [3] Walker J.G., *The lime-zeolite process – a method of water treatment which is finding increasing application*, „Chemistry and Industry” 1948, s. 695–697.
- [4] Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., *Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview*, „International Journal of Coal Geology” 2002, Vol. 50, s. 413–423.
- [5] Queen W.L., Brown C.M., Britt D.K., Zajdel P., Hudson M.R., Yaghi O.M., *Site-Specific CO₂ Adsorption and Zero Thermal Expansion in an Anisotropic Pore Network*, „The Journal of Physical Chemistry C” 2011, Vol. 115, s. 24915–24919.
- [6] Yu J., Balbuena P.B., *Water Effects on Postcombustion CO₂ Capture in Mg-MOF-74*, „The Journal of Physical Chemistry C” 2013 Vol. 117, s. 3383–3388.
- [7] Yu K., Kiesling K., Schmidt J.R., *Trace flue gas contaminants poison coordinatively unsaturated metal organic frameworks: implications for CO₂ adsorption and separation*, „The Journal of Physical Chemistry C” 2012, Vol. 116, s. 20480–20488.
- [8] Bae Y.-S., Farha O.K., Spokoyny A.M., Mirkin C.A., Hupp J.T., Snurr R.Q., *Carborane-based metal-organic frameworks as highly selective sorbents for CO₂ over methane*, „Chemical Communications” 2008, s. 4135–4137.

* Autor składa podziękowania dla Erica Firsta z Uniwersytetu w Princeton za użyteczną pomoc przy obróbce danych.

- [9] Gassensmith J.J., Furukawa H., Smaldone R.A., Forgan R.S., Botros Y.Y., Yaghi O.M., Stoddart J.F., *Strong and reversible binding of carbon dioxide in a green metal organic framework*, „Journal of the American Chemical Society” 2011, Vol. 133, s. 15312–15315.
- [10] Babu B.K., Purayil J.V., Padinhattayil H., Shukla S., Warriar K.G., *Silica-Based NTPC-Fly Ash for dye-removal application and effect of its modification*, „International Journal of Applied Ceramic Technology” 2013, Vol. 10, s. 186–201.
- [11] Fujita M., Kwon Y.J., Washizu S., Ogura K., *Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of Cadmium (II) and 4,4'-Bipyridine*, „Journal of the American Chemical Society” 1994, Vol. 116, s. 1151–1152.
- [12] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Modular Chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal organic carboxylate frameworks*, „Accounts of Chemical Research” 2001, Vol. 34, s. 319–330.
- [13] Zhou H.-C., Long J.R., Yaghi O.M., *Introduction to metal organic frameworks*, „Chemical Reviews” 2012, Vol. 112, s. 673–674.
- [14] Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.Ö., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M., *Ultra-high porosity in metal-organic frameworks*, „Science” 2010, Vol. 329, s. 424–428.
- [15] Park L.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*, „Proceedings of the National Academy of Sciences” 2006, Vol. 103, s. 10186–10191.
- [16] Morris W., He N., Ray K.G., Klonowski P., Furukawa H., Daniels I.N., Houndonougbo Y.A., Asta M., Yaghi O.M., Laird B.B., *A combined experimental-computational study on the effect of topology on carbon dioxide adsorption in zeolitic imidazolate frameworks*, „The Journal of Physical Chemistry C” 2012, Vol. 116, s. 24084–24090.
- [17] Armbruster T., *Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray, study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K, Sample Dehyd 3*, „American Mineralogist” 1993, Vol. 78, s. 260–264.
- [18] First E.L., Gounaris C.E., Wei J., Floudas C.A., *Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach*, „Physical Chemistry Chemical Physics” 2011, Vol. 13, s. 17339–17358.
- [19] First E.L., Floudas C.A., *MOFomics: Computational pore characterization of metal-organic frameworks*, „Microporous and Mesoporous Materials” 2013, Vol. 165, s. 32–39.
- [20] Maes M., Vermoortele F., Alaerts L., Couck S., Kirschhock C.E.A., Denayer J.F.M., De Vos D.E., *Separation of styrene and ethylbenzene on metal organic frameworks: analogous structures with different adsorption mechanisms*, „Journal of the American Chemical Society” 2010, Vol. 132, s. 15277–15285.
- [21] Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, „Nature” 1999, Vol. 402, s. 276–279.
- [22] Rosi N.L., Kim J., Eddaoudi M., Chen B., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Rod packings and metal organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units*, „Journal of the American Chemical Society” 2005, Vol. 127, s. 1504–1518.

[23] Barman S., Furukawa H., Blacque O., Venkatesan K., Yaghi O.M., Berke H., *Azulene based metal-organic frameworks for strong adsorption of H₂*, „Chemical Communications” 2010, Vol. 46, s. 7981–7983.

[24] Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M., *Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5*, „The Journal of Physical Chemistry” 1981, Vol. 85, s. 2238–2243.

MICHAŁ STACHÓW

POROUS CRYSTALLINE NANOSTRUCTURES
– POROSITY VS. INDUSTRIAL APPLICATION POTENTIAL

Keywords: MOF, ZIF, zeolites, porosity, nanosorbents.

The use of porous crystalline systems such as natural zeolites began in the late 40's. Initially, they were used for the purification and waste water treatment. Over the years, intensive research led to development of methods for selective synthesis of the crystal structure with desired topology. Currently, commercially used products of porous crystalline structures are utilized as the additives for concretes as well as catalysts in various petrochemical processes. Total porosity and combined with it physically accessible and inaccessible sorption space is one of the major aspects for their potential industrial application. In this work commercially available and promising for industrial application several porous nanosystems (MOF-5, ZIF-6, ZIF-8 and commercially used ZSM-5) were compared in terms of their general porosity, pores distribution, limiting pore size and accessible as well as inaccessible space.