

УДК 544.723.212

ФОРМИРОВАНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И МЕЗОПОР В СТРУКТУРЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66-NDC

© 2020 г. В. В. Бутова^{а, *}, К. С. Ветлицына-Новикова^{а, **},
И. А. Панкин^{а, b}, А. В. Солдатов^а

^аМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^бDepartment of Chemistry and NIS Interdepartmental Center, University of Torino,
via Giuria 7 Torino, I-10125 Italy

*e-mail: butovav86@gmail.com

**e-mail: kristinavetlitsyna@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2019 г.

После доработки 23.08.2019 г.

Принята к публикации 23.08.2019 г.

Металл-органический координационный полимер со структурой типа UiO-66 был синтезирован с помощью сольвотермального метода. Каркас полученного соединения состоит из кластеров $Zr_6O_4(OH)_4$, соединенных линкерами 1,4-нафталиндикарбоксилата. В процессе синтеза вводили две органические кислоты для контроля изменения свойств материала. Показано, что при добавлении уксусной кислоты формируются локальные дефекты, бензойная кислота приводит к образованию мезопор. Полученные образцы были всесторонне охарактеризованы. По данным порошковой рентгеновской дифракции во всех экспериментах получены однофазные образцы с кубической структурой типа UiO-66. Термическая стабильность была исследована методами термогравиметрического анализа и рентгеновской дифракции *in situ* при нагреве. Было обнаружено, что локальные дефекты не оказывают существенного влияния на термическую стабильность и образец сохраняет структуру до 500°C, присутствие мезопор приводит к разрушению каркаса уже при 300°C. Термогравиметрический анализ, измерения спектров рентгеновского поглощения и пористости позволили проследить образование дефектов – от локальных до крупномасштабных.

Ключевые слова: UiO-66, металл-органический координационный полимер, адсорбент, пористый материал, дефекты, микропоры, мезопоры.

DOI: 10.31857/S1028096020040056

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – новый класс пористых соединений с высокой удельной площадью поверхности [1, 2]. Спектр их применения достаточно широк: селективная сорбция и хранение газов [3–8], катализ [9–14], биомедицина [15, 16] и другие [17–22]. Успех данного класса соединений в столь разных областях обусловлен в первую очередь разнообразием их структур и составов. МОКП состоят из вторичных структурных единиц, соединенных органическими молекулами – линкерами – в трехмерный каркас [23]. Под вторичными структурными единицами понимаются отдельные или окруженные анионами неметаллов катионы металлов [24]. Ряд соединений с общим обозначением UiO (по месту открытия – университет Осло) описан впервые в 2008 г. [25]. Эти полимеры

отличаются исключительной термической и химической стабильностью и высокой пористостью [26]. В узлах кристаллической решетки UiO расположены кластеры $Zr_6O_4(OH)_4$, которые переходят в Zr_6O_6 при удалении растворителя из пор [27–29]. Они могут объединяться в трехмерный каркас с помощью разных линкеров. Первый представитель данного семейства UiO-66. Линкерами в его случае служат молекулы 1,4-бензолдикарбоксилата.

В 2009 г. была предложена концепция “координационных модуляторов”, согласно которой дополнительное введение одноосновных карбоновых кислот в ходе синтеза МОКП позволяет регулировать скорость роста и морфологию кристаллов [30]. Она позже была успешно применена к полимерам на основе меди – HKUST-1 [31, 32]. Согласно концепции модулятор в ходе синтеза

Таблица 1. Молярные соотношения прекурсоров, использованные при синтезе образцов, и их основные характеристики

Обозначение образца	Молярное соотношение исходных веществ						Удельная площадь поверхности, м ² /г*	Объем пор, см ³ /г**	Параметры элементарной ячейки***	
	ZrCl ₄	NDC	H ₂ O	BA	AA	ДМФА			a, Å	Объем, Å ³
UiO-NDC	1	1	3	—	—	300	551.5	0.265	20.8279(16)	9035.1(12)
UiO-NDC-60AA	1	1	3	—	60	300	647.3	0.284	20.8274(13)	9034.5(10)
UiO-NDC-60BA	1	1	3	60	—	300	840.2	0.325	20.8130(8)	9015.8(6)

* Удельная площадь поверхности рассчитана методом Брунауэра–Эммета–Теллера [39].

** Объем пор определен при относительном давлении $P/P_0 = 0.97$.

*** Данные профильного анализа в программном пакете Jana2006.

BA – бензойная кислота, AA – уксусная кислота.

конкурирует с линкерами за координацию ионов металла, что уменьшает количество зародышей, а также замедляет рост кристаллов. Применение данной концепции к МОКП типа UiO-66 позволило увеличить не только размер кристаллов, но и удельную площадь поверхности, а также улучшить каталитические свойства [33, 34]. К настоящему моменту многие кислоты, как неорганические, так и органические, были применены в качестве модуляторов в синтезе МОКП типа UiO-66 [26, 35–37]. Наиболее часто применяют уксусную и бензойную кислоты [38].

Ранее [37] было изучено влияние бензойной кислоты на свойства МОКП UiO-66 с 1,4-нафталиндикарбоксилатом в качестве линкера (UiO-66-NDC). Было показано, что относительно невысокие концентрации бензойной кислоты приводят к формированию точечных дефектов в структуре МОКП, а именно к вакансиям на месте линкеров. В то же время при высоких концентрациях кислоты наблюдается тенденция к агрегации точечных дефектов, в результате из структуры выпадают не линкеры, а группировки вторичных структурных единиц и координирующих их 12 линкеров. На месте пропусков формируются мезопоры, что значительно изменяет свойства материала. Так, введение бензойной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллов и пористости. С увеличением концентрации кислоты эта тенденция более выражена. Кроме того, наблюдается снижение термической стабильности UiO-66-NDC при высокой концентрации дефектов.

В настоящей работе исследовано влияние двух модуляторов – уксусной и бензойной кислот – на свойства МОКП UiO-66-NDC. Концентрацию и условия синтеза фиксировали для того, чтобы оценить влияние природы модулятора на процессы формирования дефектов в кристаллической решетке полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Исходные реактивы – ZrCl₄, уксусная кислота (99.5%), бензойная кислота, диметилформамид (ДМФА), дихлорметан (CH₂Cl₂) производства Alfa Aesar – были использованы без дополнительной очистки. Деионизированную воду получали из дистиллированной в системе очистки воды Simplicity UV. В ходе стандартного синтеза тетрахлорид циркония (ZrCl₄) растворяли в ДМФА в конической колбе. Затем к раствору добавляли воду, модулятор и NDC после его полного растворения (табл. 1). Колбу накрывали часовым стеклом и помещали в предварительно разогретую до 120°C печь на 24 ч. Полученный белый осадок отделяли декантацией и промывали два раза новыми порциями ДМФА и один раз CH₂Cl₂, затем высушивали при 60°C на воздухе.

Методики анализа

Порошковые дифрактограммы были измерены на дифрактометре Bruker D2 PHASER (CuK_α, λ = 1.5417 Å) с шагом 0.02°. Анализ профиля выполняли с использованием программного обеспечения Jana2006 [40]. Термическую стабильность образцов дополнительно проверяли методом порошковой рентгеновской дифракции в температурном интервале 25–500°C в условиях динамического вакуума в нагревательной ячейке Anton Paar на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific) с использованием излучения CuK_α. Удельную площадь поверхности измеряли на оборудовании ASAP2020 Micromeritics. Перед измерением порошки проходили процедуру дегазации – их нагревали до 200°C в условиях динамического вакуума в течение 24 ч. Изотермы адсорбции азота измеряли при –196°C. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на анализаторе (Netzsch). Образцы помещали в корундовые тигли в непрерывном потоке воздуха,

скорость нагрева составляла 10 град/мин. Спектры рентгеновского поглощения вблизи и за *K*-краем Zr измеряли на рентгеновском лабораторном спектрометре Rigaku R-XAS Looreg. Источником излучения служила рентгеновская трубка с вольфрамовыми катодом и анодом, рабочие значения тока и напряжения 70 мА и 26 кВ соответственно. В качестве монохроматора был использован изогнутый кристалл Si (840), обеспечивающий энергетическое разрешение 2 эВ в диапазоне 17.8–18.4 кэВ. Измерения проводили при комнатной температуре в стандартной геометрии эксперимента “на прохождение”. Детектор падающего на образец рентгеновского излучения представлял собой ионизационную камеру, заполненную Ar под давлением 300 мбар. Для измерения интенсивности отраженного пучка использовали рентгеновский сцинтилляционный детектор SC-70. Порошкообразные образцы были измельчены для обеспечения высокой степени однородности и спрессованы в таблетки диаметров 13 мм. Масса образцов была оптимизирована для получения наилучшего скачка поглощения, однако при подготовке образцов UiO-NDC с добавлением уксусной (UiO-NDC-60AA) и бензойной (UiO-NDC-60BA) кислот массы вещества МОКП были эквивалентны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции все полученные образцы изоструктурны, все наблюдаемые рефлексы соответствуют кубической симметрии, пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (№ 225) (рис. 1). Однако можно отметить разную степень кристалличности полученных образцов. Так, например, рефлексы в интервале 2θ 43°–44° (557 и 0010) в образце UiO-NDC в значительной степени перекрываются, в случае образцов UiO-NDC-60AA и UiO-NDC-60BA они представляют собой два хорошо различимых пика. Кроме того, при добавлении уксусной кислоты параметр *a* кубической элементарной ячейки полученных МОКП уменьшается незначительно, добавление бензойной кислоты уменьшает его почти на 0.1% (табл. 1). Последнее можно объяснить более высокой концентрацией дефектов в образце UiO-NDC-60BA.

Изотермы адсорбции азота приведены на рис. 2. При добавлении уксусной кислоты наблюдается небольшое увеличение удельной площади поверхности, а в случае бензойной кислоты значительно возрастает пористость материала (табл. 1). Для интерпретации данной тенденции было изучено распределение пор по размеру методом Баррета–Джойнера–Халенды [41] (рис. 2). Из диаграммы видно, что при добавлении бензойной кислоты наблюдается резкое увеличение количества дефектных пор диаметром 2–2.5 нм. Это ука-

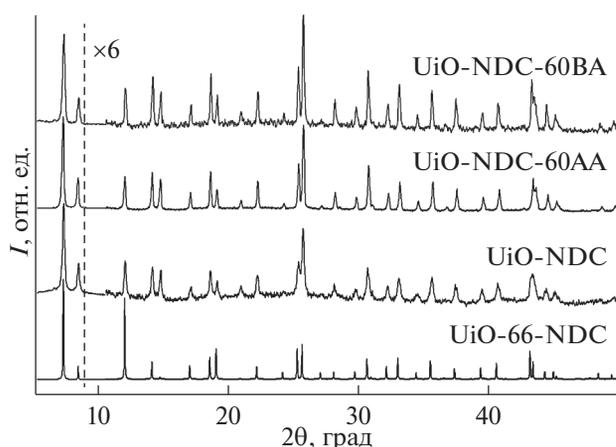


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов. Профили приведены со смещением по оси ординат, после пунктирной линии интенсивности рефлексов умножены на 6. Профиль UiO-66-NDC рассчитан из кристаллографических данных [37].

зывает на различную форму дефектов, зависящую от природы модулятора. Небольшое увеличение пористости в образце UiO-NDC-60AA можно объяснить формированием точечных дефектов. Так как вакансии на месте линкеров не вносят серьезных изменений в структуру МОКП, форма изотермы и распределение пор по размерам практически не изменяются, а удельная площадь поверхности возрастает. В случае бензойной кислоты наблюдается формирование крупных дефектов, обусловленных вакансиями в позициях вторичных структурных единиц. Поэтому образец содержит мезопоры, на диаграмме распределения пор по размерам, и удельная площадь поверхности возрастает в 1.5 раза по сравнению с образцом UiO-NDC.

Термическая стабильность полученных образцов была изучена методом прокаливания и путем измерения порошковых дифрактограмм *in situ* (рис. 3). Как следует из приведенных данных, образец UiO-NDC сохраняет стабильность при нагреве до 400°С включительно. При дальнейшем нагреве до 500°С полимер разлагается с образованием частиц тетрагонального оксида циркония (рис. 3а). В образце UiO-NDC-60AA наблюдается сохранение структуры МОКП вплоть до 300°С, при дальнейшем нагреве до 400°С полимер частично аморфизуется, хотя отдельные пики исходной фазы хорошо различимы. При 500°С образец полностью разлагается с образованием единственного кристаллического продукта – ZrO₂ (рис. 3б). Ситуация резко изменяется при переходе к образцу UiO-NDC-60BA – уже при 300°С фаза становится почти полностью аморфной. Можно различить только два первых наиболее интенсивных рефлекса. Оксид циркония также

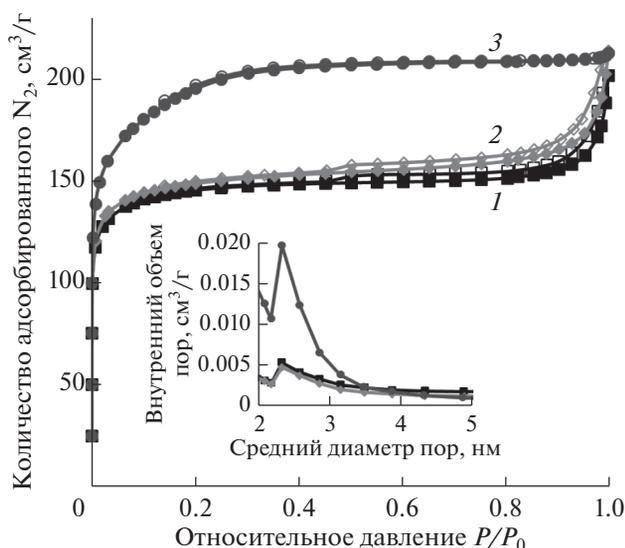


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота образцов: UiO-NDC (1); UiO-NDC-60AA (2); UiO-NDC-60BA (3). Ветви адсорбции обозначены заполненными символами, десорбции – открытыми. На вставке – распределение пор по размерам в соответствующих образцах, рассчитанное по модели Баррета–Джойнера–Халенды [41].

формируется только при 500°C (рис. 3в). Таким образом, можно сделать вывод о незначительном снижении термической стабильности образца, полученного с использованием уксусной кислоты, стабильность образца UiO-NDC-60BA снижается практически вдвое.

Результаты ТГА полностью соответствуют данным порошковой дифракции при нагревании (рис. 4). Кривые образцов UiO-NDC и UiO-NDC-60AA имеют ярко выраженное плато в диапазоне температур 300–450°C, после которого наблюдается резкая потеря массы, связанная с разрушением структуры и сгоранием линкеров. Напротив, кривая образца UiO-NDC-60BA демонстрирует плавную потерю массы начиная с 250°C, что указывает на менее стабильную структуру. Кроме анализа термической устойчивости данные ТГА можно использовать для оценки дефектности образцов [27]. Можно заметить, что масса оксида циркония, формирующегося при разложении образцов, уменьшается в следующем порядке: UiO-NDC, UiO-NDC-60AA, UiO-NDC-60BA. Так как цирконий в структуре МОКП содержится только во вторичных структурных единицах, можно сделать вывод об уменьшении их количества, а, следовательно, о наличии крупных дефектов.

На рис. 5 представлены нормированные спектры рентгеновского поглощения вблизи (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure) и за *K*-краем Zr (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure)

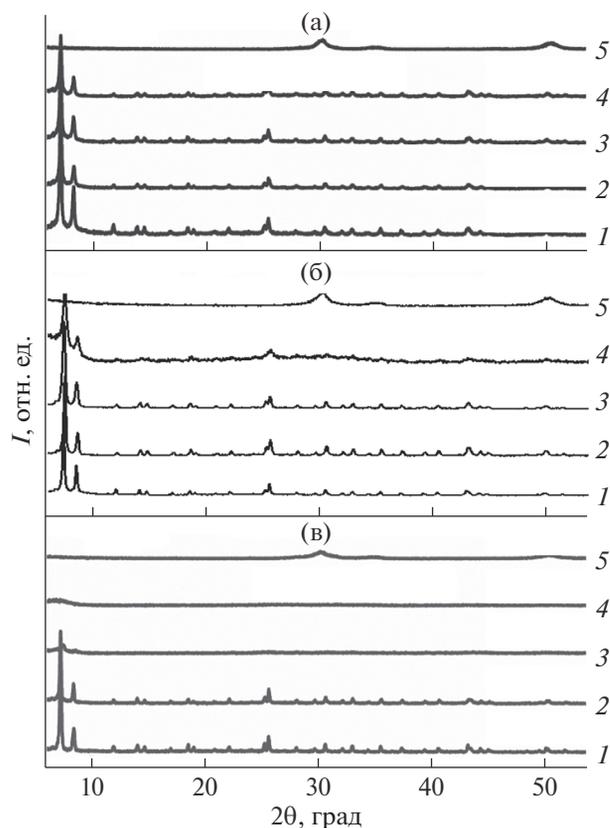


Рис. 3. Данные порошковой рентгеновской дифракции в образцах UiO-NDC (а), UiO-NDC-60AA (б) и UiO-NDC-60BA (в) при температуре: 25 (1); 200 (2); 300 (3); 400 (4); 500°C (5). Кривые смещены по шкале интенсивности для лучшего представления.

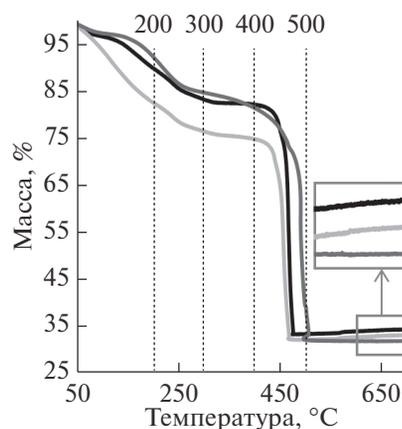


Рис. 4. Кривые ТГА образцов UiO-NDC (1), UiO-NDC-60AA (2), UiO-NDC-60BA (3). На вставке – увеличенная область в температурном диапазоне 600–700°C.

ture) для образцов UiO-NDC, UiO-NDC-60AA и UiO-NDC-60BA. Как и ожидалось, спектры рассматриваемых образцов не демонстрируют существенных различий. Важно отметить лишь умень-

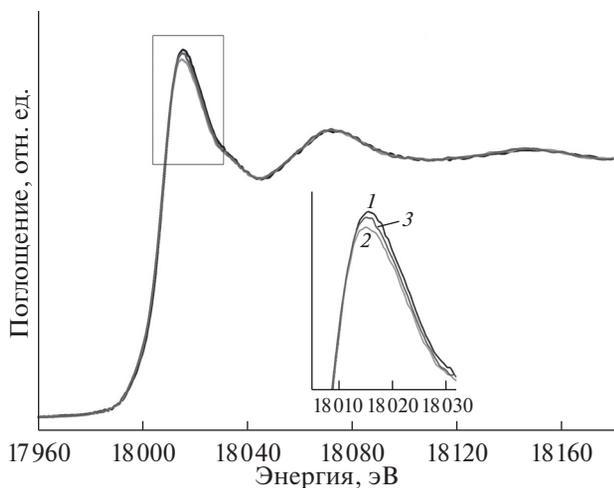


Рис. 5. Нормированные спектры рентгеновского поглощения вблизи и за K -краем Zr для образцов $UiO-NDC$ (1), $UiO-NDC-60AA$ (2) и $UiO-NDC-60BA$ (3). На вставке – область спектра, выделенная прямоугольником.

шение интенсивности основного максимума в случае образца $UiO-NDC-60BA$, что может также свидетельствовать о более дефектной структуре образца и, в частности, о большей степени разупорядочения локальной атомной структуры

вблизи атомов Zr . Тем не менее, качественный анализ EXAFS-спектров, чувствительных только к изменению длин связей, но не к углам, демонстрирует, что большая плотность дефектов типа потери линкера, наблюдаемая для образца $UiO-NDC-60BA$, не приводит к существенному изменению длин связей в первой и второй координационных сферах Zr , обусловленных преимущественно однократным рассеянием $Zr-O$ и $Zr-Zr$. Однако прослеживаются несущественные изменения формы фурье-трансформанты EXAFS-сигнала для двух образцов с добавлением модуляторов по сравнению с образцом сравнения $UiO-66-NDC$ (рис. 6б, 6г). Количественный EXAFS-анализ затруднен вследствие низкого качества спектров и большого набора параметров подгонки ввиду нетривиальности структуры МОКП $UiO-66$.

Как было ранее продемонстрировано в [37], анализ ненормированных спектров рентгеновского поглощения позволяет оценить относительное содержание поглощающего элемента в сравниваемых образцах. Более низкая концентрация атомов Zr была обнаружена в образце $UiO-NDC-60BA$ по сравнению с $UiO-NDC-60AA$ (рис. 6а). Учитывая, что на рентгеновских дифрактограммах не было обнаружено оксидной фазы ZrO_2 (при комнатной температуре) или ка-

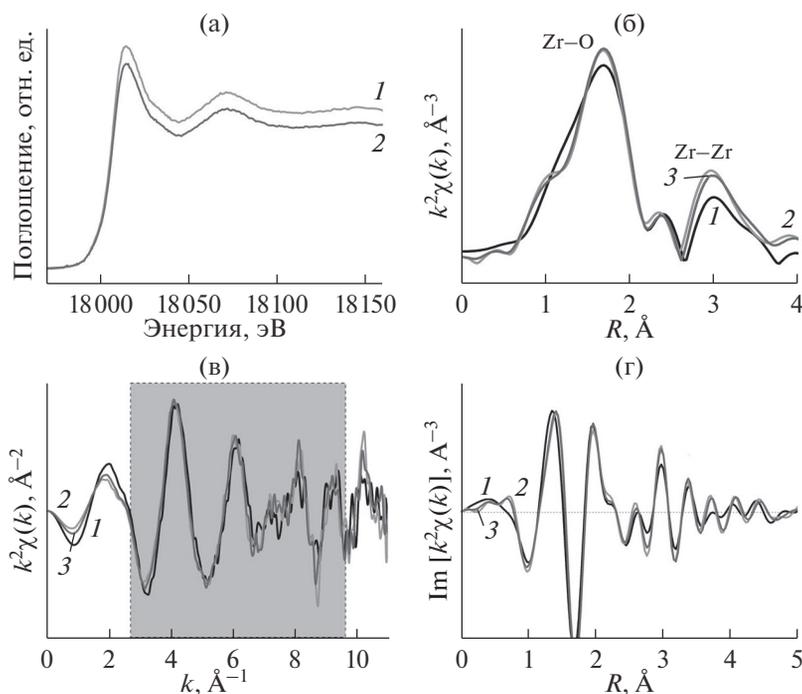


Рис. 6. Спектры рентгеновского поглощения вблизи и за K -краем Zr : а – ненормированные для образцов $UiO-NDC-60AA$ (1) и $UiO-NDC-60BA$ (2); б – k^2 -взвешенные модули фурье-трансформанты сигнала $\chi(k)$ без учета коррекции фаз для образцов $UiO-NDC$ (1), $UiO-NDC-60AA$ (2), $UiO-NDC-60BA$ (3); в – k^2 -взвешенный сигнал (затемненная область указывает интервал в k -представлении, использованный для фурье-трансформанты); г – мнимая часть фурье-трансформанты без учета коррекции фаз.

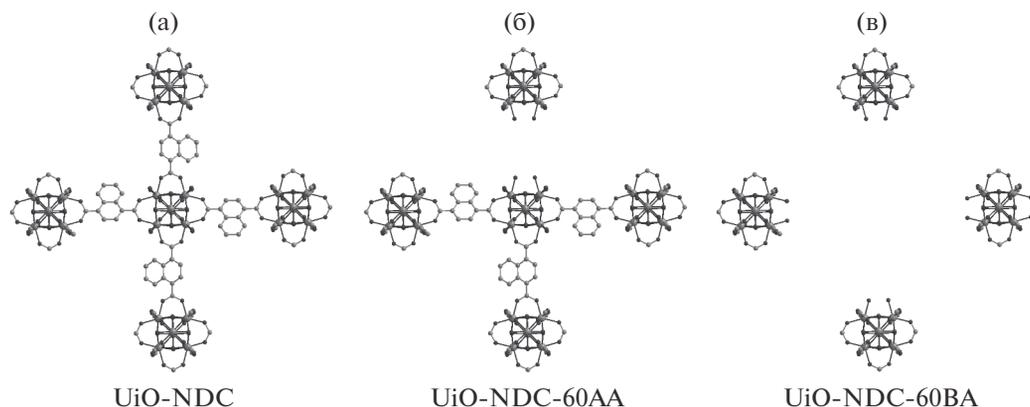


Рис. 7. Схематическое изображение дефектов, формирующихся в образцах: а – идеальная структура; б – точечные дефекты, вызванные вакансиями на месте линкеров; в – мезопоры на месте вакансий в позициях вторичных структурных единиц. Темно-серыми шариками обозначены атомы кислорода, светло-серыми – углерода, серыми – циркония.

кой-либо другой сторонней фазы, содержащей Zr, можно предположить, что уменьшение скачка поглощения в образце UiO-NDC-60BA обусловлено вакансиями в позициях вторичных структурных единиц (рис. 7в) в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа и изотерм адсорбции–десорбции азота. Экспериментально наблюдаемый скачок поглощения в образцах UiO-NDC-60AA и UiO-NDC-60BA составил 1.77 и 1.60, соответственно, что позволяет предположить отсутствие порядка 10% вторичных структурных единиц в структуре МОКП при использовании бензойной кислоты в качестве модулятора, что согласуется с ранее полученными результатами [37].

ВЫВОДЫ

В ходе работы было установлено, что одинаковые количества уксусной и бензойной кислот, добавленных в качестве модуляторов в ходе синтеза МОКП UiO-66-NDC, индуцируют образование дефектов двух типов (рис. 7). Уксусная кислота провоцирует образование локальных дефектов – вакансий на месте линкеров (рис. 7б). Это увеличивает удельную площадь поверхности получаемого материала, практически не снижая термической стабильности. Бензойная кислота инициирует формирование в микропористой структуре мезопор, что значительно увеличивает доступный объем пор, но также серьезно снижает термическую стабильность образца (рис. 7в). Таким образом, было показано, что использование соответствующих модуляторов позволяет “настраивать” свойства материала для конкретных применений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 16.3871.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444.
2. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications* / Ed. Kaskel S. Weinheim: John Wiley & Sons, 2016.
3. Li J.R., Kuppler R.J., Zhou H.C. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1477.
4. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1294.
5. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage* / Ed. Farrusseng D. Weinheim: Wiley, 2011.
6. Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 724.
7. Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G. et al. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. № 73. P. 13918.
8. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 9. P. 5074.
9. Ma L.Q., Abney C., Lin W.B. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1248.
10. Corma A., Garcia H., Xamena F. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 8. P. 4606.
11. Ranocchiari M., van Bokhoven J.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 14. P. 6388.
12. *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts* / Ed. Xamena F.L., Gascon J. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013.
13. Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. № 10. P. 2363.
14. Chughtai A.H., Ahmad N., Younus H.A. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 19. P. 6804.
15. Horcajada P., Gref R., Baati T. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1232.

16. He C.B., Liu D.M., Lin W.B. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 19. P. 11079.
17. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. // Ang. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 18. P. 2334.
18. Ferey G. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 1. P. 191.
19. Dybtsev D.N., Ponomareva V.G., Aliev S.B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 7. P. 5161.
20. Furukawa H., Muller U., Yaghi O. M. // Ang. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 11. P. 3417.
21. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 3. P. 280.
22. Lysova A., Samsonenko D., Dybtsev D., Fedin V. // Crystals. 2018. V. 8. № 1. P. 7
23. Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al. // Nature. 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
24. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1257.
25. Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 42. P. 13850.
26. Shearer G.C., Chavan S., Bordiga S. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 3749.
27. Valenzano L., Civalleri B., Chavan S. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 7. P. 1700.
28. Chavan S., Vitillo J.G., Gianolio D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. № 5. P. 1614.
29. Jakobsen S., Gianolio D., Wragg D.S. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 12. P. 125429.
30. Tsuruoka T., Furukawa S., Takashima Y. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 26. P. 4739.
31. Diring S., Furukawa S., Takashima Y. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 16. P. 4531.
32. Umemura A., Diring S., Furukawa S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 39. P. 15506.
33. Vermoortele F., Bueken B., Le Bars G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 31. P. 11465.
34. Wu H., Chua Y.S., Krungleviciute V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 28. P. 10525.
35. Vandichel M., Hajek J., Vermoortele F. et al. // Cryst-EngComm. 2015. V. 17. № 2. P. 395.
36. Liang W.B., Coghlan C.J., Ragon F. et al. // Dalton Transac. 2016. V. 45. № 11. P. 4496.
37. Butova V.V., Budnyk A.P., Guda A.A. et al. // Cryst. Growth Design. 2017. V. 17. № 10. P. 5422.
38. Schaate A., Roy P., Godt A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. № 24. P. 6643.
39. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309.
40. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345.
41. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 1. P. 373.

Formation of Local Defects and Mesopores in the Structure of Metal-Organic Framework UiO-66-NDC

V. V. Butova^{1,*}, K. S. Vetlitsyna-Novikova^{1,**}, I. A. Pankin^{1,2}, A. V. Soldatov¹

¹The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²Department of Chemistry and NIS Interdepartmental Center, University of Torino, via Giuria 7 Torino, I-10125 Italy

*e-mail: butovav86@gmail.com

**e-mail: kristinavetlitsyna@gmail.com

Metal-organic framework with a UiO-66 type structure has been synthesized by the solvothermal method. The framework of the obtained compound consists of $Zr_6O_4(OH)_4$ clusters connected by 1,4-naphthalenedicarboxylate linkers. In the synthesis process, two organic acids have been introduced to control changes in the properties of the material. It is shown that acetic acid additive results in a material with local defects, benzoic acid leads to the formation of mesoporous. The samples obtained have been comprehensively characterized. According to X-ray powder diffraction data, single-phase samples with a cubic structure of the UiO-66 type have been obtained in all synthesis. Thermal stability has been studied by thermogravimetric analysis and in situ X-ray diffraction upon heating. Local defects are found to not significantly affect thermal stability and sample retains its structure up to 500°C; mesoporous result in framework destruction at 300°C. Thermogravimetric analysis, measurements of the X-ray absorption spectra and porosity make it possible to trace defect formation, from local to large-scale.

Keywords: UiO-66, metal-organic framework, adsorbent, porous material, defects, micropores, mesoporous.