

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ ПРИ ПОМОЩИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА GAS REACTION CONTROLLER

Р.Р. Эльман, О.В. Семёнов

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rre1@tpu.ru

METHODOLOGY OF APPLICATION OF AUTOMATED COMPLEX GAS REACTION CONTROLLER FOR METAL-ORGANIC FRAMEWORKS INVESTIGATION AS A HYDROGEN STORAGE MATERIAL

R.R. Elman, O.V. Semenov

Scientific Supervisor: Ph.D. in Technical Science V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rre@tpu.ru

***Abstract.** The aim of this work is to develop a research method for one of the most promising hydrogen storage materials – metal-organic frameworks. To achieve this aim, it is necessary to study several types of such materials using a special automated complex Gas Reaction Controller. In this work, we developed a method for determining the amount of hydrogen absorbed by metal-organic framework at a temperature of 77K using that automated complex. Such materials as MOF-5, MIL-101, UIO-66 and UIO-66-NH₂ were chosen as hydrogen-storage materials. For these metal-organic frameworks, the dependence of the concentration of hydrogen in the material on the pressure of hydrogen in the chamber was constructed.*

Введение. В настоящее время водород все чаще стал рассматриваться как альтернативный источник топлива. Водород обладает большей удельной теплотой сгорания, не токсичен и может быть получен из различных источников, в том числе при помощи возобновляемых источников энергии. Было предложено использовать для хранения водорода твердые материалы, обладающие возможностью поглощения большого количества водорода и хорошей цикличностью. Среди всего многообразия материалов-накопителей водорода выделяются металл-органические каркасные структуры (metal-organic frameworks, MOFs), обладающие высокой емкостью для хранения водорода, хорошей стабильностью и, что еще более важно, низкой температурой поглощения водорода. Для исследования количества сорбированного водорода, количества циклов введения и вывода водорода, а так же для сравнения эффективности поглощения водорода различными металл-органическими каркасными структурами может применяться автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC). В настоящей работе приведена методика исследования металл-органических каркасных структур при помощи данного автоматизированного комплекса GRC. При помощи данного комплекса получена зависимость содержания водорода от давления для образцов MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂.

Экспериментальная часть. Схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller представлена на рисунке 1.

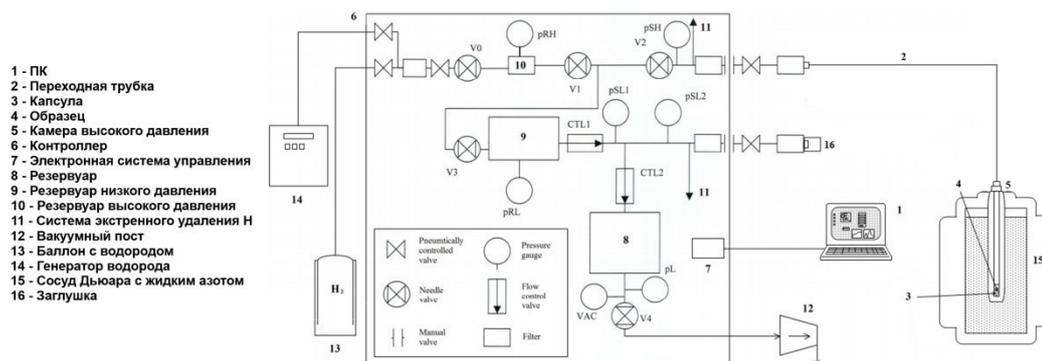
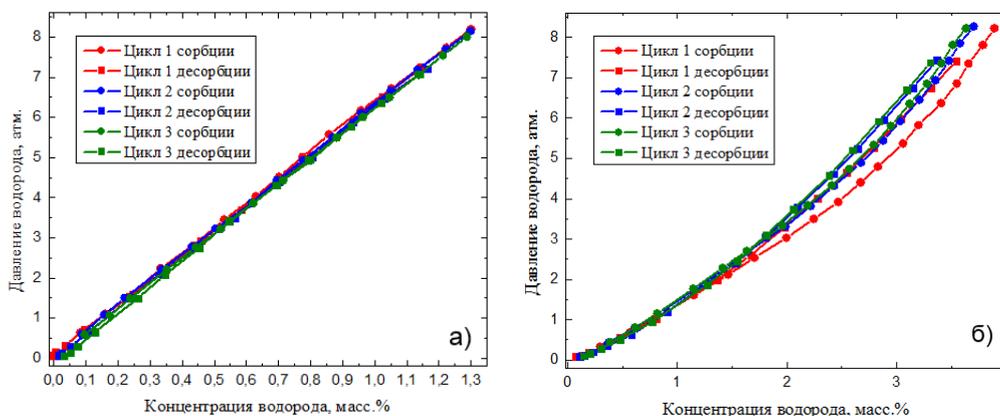


Рис. 1. Схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller

Эксперименты по изучению процессов сорбции и десорбции водорода выполняются в следующей последовательности: путем синтеза с использованием терефталевой кислоты получаем необходимый для исследований MOF в виде порошка, затем MOF засыпается в пробирку и взвешивается. Масса и плотность заносятся в программное обеспечение комплекса. Далее образец помещается в тигель для предотвращения попадания в камеру маленьких частиц порошка. Тигель же, в свою очередь, помещается камеру, позволяющую поддерживать высокое давление. Камера подсоединяется к вакуумной системе через специальное переходное устройство, представляющее собой гибкую трубку высокого давления, и вакуумируется. Образцы активировались для сорбции водорода в камере при температуре 80 °С. Для осуществления охлаждения камеры и образца до температуры 77 К используется сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. В процессе охлаждения так же производится непрерывная откачка. Когда на циферблате датчика зафиксирована температура 77К, производится выбор и реализация режима PCI – построение зависимости максимального количества сорбированного/десорбированного водорода от давления в камере при постоянной температуре. Используя данный режим, были получены результаты зависимости абсорбированного/десорбированного водорода от давления для MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂. После завершения эксперимента производилась откачка водорода из камеры и нагрев до комнатной температуры.

Результаты. На рисунке 2 представлены кривые абсорбции/десорбции водорода для различных металл-органических каркасных структур.



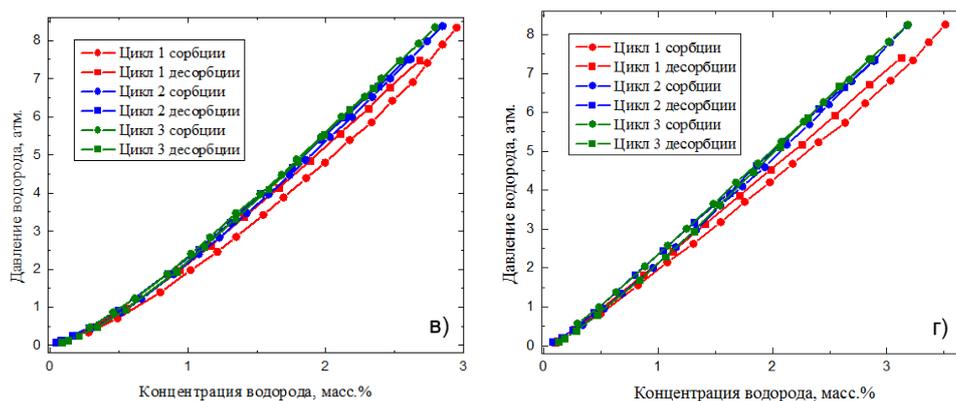


Рис. 2. График зависимости количества сорбированного и десорбированного водорода образцами: а) – MOF-5, б) – MIL-101, в) – UIO-66, г) – UIO-66-NH₂ от давления в камере (скорректированные с помощью температурного коэффициента данные)

По полученным данным была составлена таблица 1 с указанием полученного абсорбированного водорода в материале при определенном давлении. Проведено сравнения результатов исследования с литературными данными по металл-органическим каркасным структурам. Полученные данные хорошо соотносятся с данными, полученными другими авторами.

Таблица 1

Максимальное содержание водорода при данном давлении

| Название MOFs | Содержание водорода, масс. % | Давление, атм. | Содержание водорода, масс. % | Давление, атм. | Ссылка |
|----------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|--------|
| Полученные в работе данные | | | Литературные данные | | |
| MOF-5 | 1,30 | ~ 8,2 | 1,5 | ~ 8,2 | [1] |
| MIL-101 | 3,89 | | 4,6 | | [2] |
| UIO-66 | 2,95 | | 3,1 | | [3] |
| UIO-66-NH ₂ | 3,51 | | 2,2 | | [4] |

Заключение. Была описана схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller, разработана методика проведения экспериментов по изучению процессов сорбции и десорбции водорода для металл-органических каркасных структур. Построены изотермы абсорбции/десорбции водорода для MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panella B., Hirscher M. Hydrogen physisorption in metal-organic porous crystals // Advanced Materials. – 2005. – V. 17., №. 5. – P. 538-541.
2. Rallapalli P. B. S. et al. HF-free synthesis of MIL-101 (Cr) and its hydrogen adsorption studies // Environmental Progress & Sustainable Energy. – 2016. – V. 35., №. 2. – P. 461-468.
3. Zhao Q. et al. Synthesis and hydrogen storage studies of metal-organic framework UiO-66 // International journal of hydrogen energy. – 2013. – V. 38., №. 29. – P. 13104-13109.
4. Zlotea C. et al. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs // Dalton Transactions. – 2011. – V. 40., №. 18. – P. 4879-4881.