

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА GAS REACTION CONTROLLER

Р.Р. Эльман, студент гр. А1-08,

О.В. Семенов, науч. сотрудник,

В.Н. Кудияров, к.т.н., доц.,

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,

тел.(9138)-801-428

E-mail: rrel@tpu.ru

В настоящее время водород все чаще стал рассматриваться как альтернативный источник топлива. Прогресс в области альтернативной энергетики на основе водорода связан с разработкой способов накопления и хранения водорода. 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 также для сравнения эффективности поглощения водорода различными металл-органическими каркасными структурами может применяться автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC). Однако, для возможности измерения сорбционных свойств металл-органических каркасных структур при криогенной температуре необходимо произвести модификацию комплекса и разработать методику измерений. В настоящей работе при помощи разработанной методики и комплекса GRC была получена зависимость содержания водорода от давления для образцов MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂.

Эксперименты по изучению процессов сорбции и десорбции водорода для металл-органических каркасных структур проводились следующим образом: путем синтеза с использованием терефталевой кислоты синтезируем необходимый для исследований MOF в виде порошка, затем данный материал засыпался в пробирку и взвешивался. Масса и плотность заносились в программное обеспечение комплекса. Далее образец помещался в тигель для предотвращения попадания в камеру маленьких частиц порошка. Тигель помещался камеру, позволяющую поддерживать высокое давление, а камера подсоединяется к вакуумной системе через специальное переходное устройство, представляющее собой гибкую трубку высокого давления. После этого камера вакуумировалась. Образцы активировались для сорбции водорода в камере при температуре 80 °С. Для осуществления охлаждения камеры и образца до температуры 77 К использовался сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. В процессе охлаждения так же производится непрерывная откачка. Когда на циферблате датчика зафиксируется температура 77К, производится выбор и реализация режима PSI – построение зависимости максимального количества сорбированного/десорбированного водорода от давления в камере при постоянной температуре. Используя данный режим, были получены зависимости сорбированного/десорбированного водорода от давления для MOF-5, MIL-101, UIO-66 и UIO-66-NH₂. После завершения эксперимента производилась откачка водорода из камеры и её нагрев до комнатной температуры.

На рисунке 1 представлены кривые сорбции/десорбции водорода для различных металл-органических каркасных структур. Полученные данные позволяют оценивать и сравнивать металл-органические каркасные структуры. Наибольшее количество водорода при давлении 8,2 атмосфер поглотила структура MIL-101.

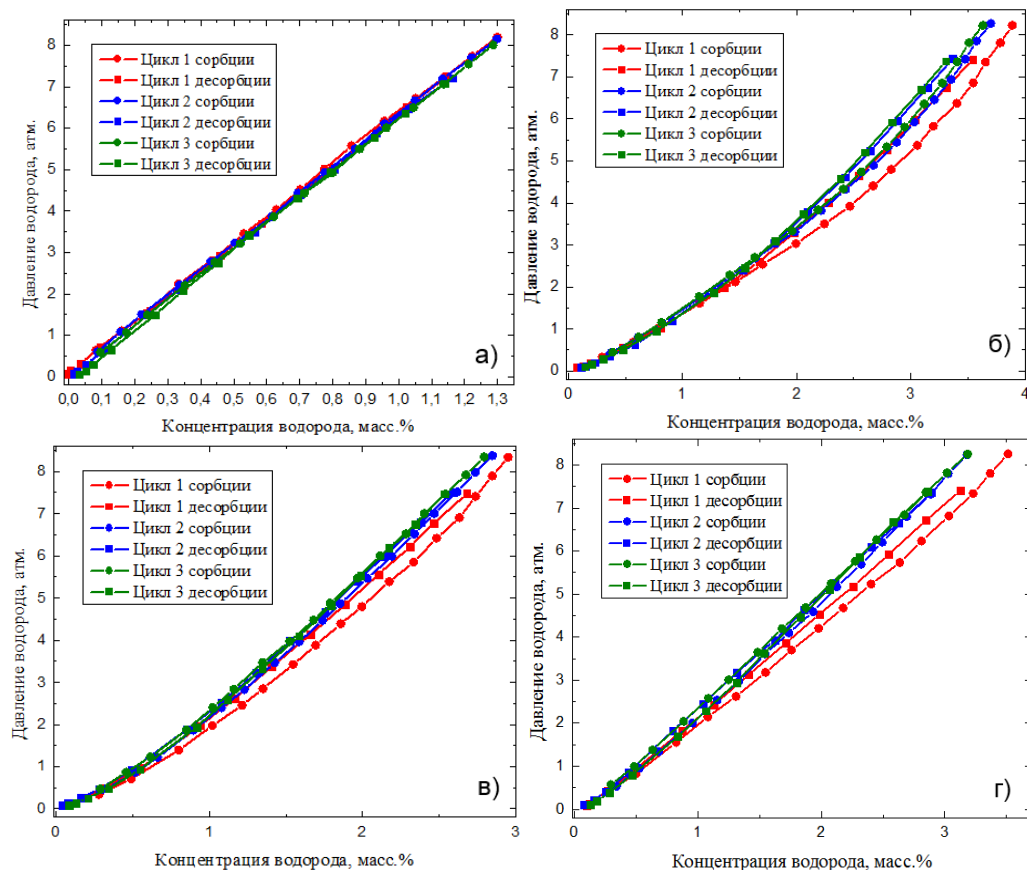


Рис. 1. Графики зависимости количества сорбированного и десорбированного водорода образцами: а) MOF-5, б) MIL-101, в) UIO-66, г) UIO-66-NH₂ от давления в камере

Из приведенных зависимостей видно, что MOF-5 поглотил меньшее количество водорода, нежели MIL-101 и UIO-66, однако данный образец обладает лучшей циклической стабильностью. Максимальная концентрация водорода при давлении 8,2 атмосфер составило 1,3 масс.%. MIL-101 поглотил 3,89 масс.%. Максимальная концентрация водорода для UIO-66 и UIO-66-NH₂ составила 2,95 и 3,51 масс.% соответственно. Полученные данные хорошо соотносятся с результатами, полученными другими авторами. Так, MOF-5 при аналогичном давлении поглощает 1,5 масс.% водорода [1], MIL-101 поглощает 4,6 масс.% [2], а UIO-66 и UIO-NH₂ сорбируют 3,1 масс.% [3] и 2,2 масс.% [4] соответственно. Таким образом, данная методика позволяет изучать металл-органические каркасные структуры при помощи модифицированного для криогенных температур автоматизированного комплекса GRC.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

Список литературы:

3. Panella B., Hirscher M. Hydrogen physisorption in metal–organic porous crystals // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol.17, N.5. – P. 538–541.
4. Rallapalli P. B. S. et al. HF-free synthesis of MIL-101 (Cr) and its hydrogen adsorption studies // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2016. – Vol.35, N.2. – P. 461–468.
5. Zhao Q. et al. Synthesis and hydrogen storage studies of metal– organic framework UiO-66 // *International journal of hydrogen energy*. – 2013. – Vol.38, N.29. – P. 13104–13109.
6. Zlotea C. et al. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs // *Dalton Transactions*. – 2011. – Vol.40, N.18. – P. 4879–4881.