ALTERNATOR
Misliti znanost.

Kovinsko-organski porozni materiali – Quo vadis?

1. 12. 2022

Number: 37/2022

Author:

- Nataša Zabukovec Logar



Kovinsko-organski porozni materiali, posneti z elektronskim mikroskopom. Posnetek: Mojca Opresnik

Leta 1999 je ameriški znanstvenik Omar Yaghi s sodelavci v reviji *Nature* objavil članek (https://doi.org/10.1038/46248) o novih kovinsko-organskih poroznih materialih z izjemnimi specifičnimi površinami (https://en.wikipedia.org/wiki/Specific_surface_area) , ki so za nekajkrat presegale vrednosti do tedaj poznanih poroznih materialov, kot so aluminosilikati zeoliti ali porozni ogljik, ki igrajo ključno vlogo pri predelavi nafte, čiščenju zraka in vode itd. V letih, ki so sledila, je razvoj kovinsko-organskih poroznih materialov (angl. *Metal-Organic Framework materials*, okrajšano MOF) dosegel neslutene razsežnosti s 15.000 znanstvenimi objavami v letu 2021. Vzporedno z odkrivanjem novih struktur se namreč odpirajo vedno nove možnosti njihove uporabe (https://doi.org/10.1002/anie.202106259) na področjih nizkoogljičnih tehnologij, senzorike in elektronike, pa tudi na področjih kontrolirane priprave biomolekul ter sproščanja zdravilnih učinkovin in plinov v telesu. Zaradi izjemnega potenciala MOF-ov je bil profesor Yaghi, ki od leta 2012 deluje na Univerzi Berkeley v Združenih državah Amerike, eden najresnejših kandidatov za Nobelovo nagrado za kemijo v letu 2022. Kovinsko-organske porozne materiale od leta 2008 raziskujemo tudi pri nas.

Kaj so kovinsko-organski porozni materiali?

Njihove strukture gradijo kovinski poliedri, ki so preko organskih gradnikov povezani v kristalinične strukture s porami velikosti do 3 nm. Glede na to, da lahko za kovinske gradnike uporabimo večino kovin iz periodnega sistema in organske gradnike, ki imajo zelo različne funkcionalne skupine, je število novih mogočih struktur skoraj neomejeno. Prav tako lahko z delnim spreminjanjem izbranih mest v porah ali ogrodju MOF-ov natančno prilagajamo njihove kemijske in fizikalne lastnosti ter s tem optimiziramo materiale za ciljno uporabo. Bistvena prednost MOF-ov pred ostalimi poroznimi materiali,

ki jih trenutno uporabljamo v industriji v procesih ločevanja plinov, katalitskih pretvorb ogljikovodikov ali čiščenja vode in zraka, kot so prej omenjeni zeoliti in porozni ogljik, je ravno njihova strukturna in kemijska raznolikost, ki jo lahko enostavno nadzorujemo z izbiro gradnikov in pogoji sinteze. Prvo sintezo kovinsko-organskega ogrodja je sicer že leta 1959 objavila skupina japonskih znanstvenikov v reviji *Bulletin of the chemical society of Japan* (https://doi.org/10.1246/bcsj.32.1221) , prav tako so japonski raziskovalci (https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/cl.1991.623) predstavili nekaj novih kovinsko-organskih ogrodnih struktur v 90-ih letih 20. stoletja. Vendar je pozornost znanstvene javnosti zares pritegnila šele zgoraj omenjena objava v reviji *Nature* leta 1999, kjer je bila poudarjena stalna poroznost MOF-ov, ki se ohrani tudi po odstranitvi topila iz por ali s termično obdelavo do 300 °C, prav tako je bil jasno izpostavljen izjemen potencial novih materialov. Na polindustrijski skali se nekateri MOF materiali proizvajajo že več kot deset let, s širjenjem proizvodnje se znižuje tudi njihova cena (trenutno 50 $/kg pri 100-tonski letni proizvodnji).

Zaradi urejene porozne strukture in izjemno velikih specifičnih površin – en gram praškastega MOF-a lahko ima specifično površino velikosti površine nogometnega igrišča – se MOF-i vedno intenzivneje preučujejo tudi kot nosilci za aktivne nanodelce, npr. kovinske okside, ki jih z vgradnjo v kovinsko-organsko ogrodje stabiliziramo in tako vplivamo na dolgoročnost njihove aktivnosti ter uporabe v različnih kemijskih procesih. Med zadnjimi odmevnimi primeri uporabe MOF-ov kot nosilcev je izredna učinkovitost TiO_2-MOF kompozita (https://doi.org/10.1038/s41586-020-2738-2) v pretvorbi ogljikovega dioksida v bolj aktivni in uporabni molekuli ogljikov monoksid in metan. MOF-i se uporabljajo tudi kot elektrodni materiali za povečanje učinkovitosti Li baterij (https://doi.org/10.1038/s41467-021-23335-1) , kot materiali za učinkovito pridobivanje pitne vode iz zraka (https://doi.org/10.1038/s41467-022-32642-0) , kjer ni drugih vodnih virov, ter v medicini kot vsadni fleksibilni biokemični senzorji (https://doi.org/10.1007/s12274-021-3421-0) .

Kovinsko-organski porozni materiali kot adsorbenti

Shranjevanje plinov v visokotlačnih in nizkotemperaturnih hranilnikih, kar sta že dlje časa prevladujoči tehnologiji shranjevanja, zaradi velike porabe energije in višanjem cen le-te potrebuje alternativo. Trenutno velja za najbolj obetavno alternativo shranjevanje plinov v kovinsko-organskih poroznih materialih, ki temelji na adsorpciji (https://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption) plinov na površino MOF-ov. Izjemna učinkovitost adsorpcije različnih molekul plinov ali pare v MOF-ih je posledica velike površine in povezanega velikega števila adsorpcijskih mest. Poleg visoke kapacitete shranjevanja, omogoča razmeroma šibka vezava plinskih molekul na MOF, pri kateri prevladujejo van der Waalsove interakcije (https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_force) , hitro in popolno regeneracijo adsorbenta za ponovno uporabo z nizkimi energijskimi vložki. Njihova kristalinična ogrodna struktura in prilagojena kemijska sestava omogočata tudi izredno selektiven zajem želenih molekul iz mešanice plinov, npr. industrijski dimni plini vsebujejo dušik, ogljikov dioksid, vodno paro, sledove žveplovih in dušikovih oksidov idr., kar dodatno pripomore k energijski učinkovitosti in ceni zajema.

V zgodnjih letih razvoja MOF-ov so največ pozornosti pritegnile raziskave (https://doi.org/10.1126/science.1083440) zajema in varnega shranjevanja vodika, in sicer je učinkovitost shranjevanja močno presegla alternativno shranjevanje v trdnih kovinskih hidridih (https://en.wikipedia.org/wiki/Hydride) predvsem zaradi nizke gostote MOF-ov (pod 0,2 g cm^{-3}), ter velikih hitrosti polnjenja in praznjenja hranilnikov. Zadnje raziskave (https://doi.org/10.1021/jacs.1c04926) so pokazale kapaciteto shranjevanja optimiziranega MOF-5 materiala več kot 30 g vodika v litru rezervoarja pri 77 K (25 g L^{-1} je kapaciteta shranjevanja v visokotlačnem hranilniku pri 700 barih). Visoko učinkovitost z majhno porabo energije so MOF-i pokazali tudi pri shranjevanju metana in ločevanju plinov, npr. pri ločevanju etena in etina, metana in ogljikovega dioksida ali vode in etanola.

Zajem ogljikovega dioksida

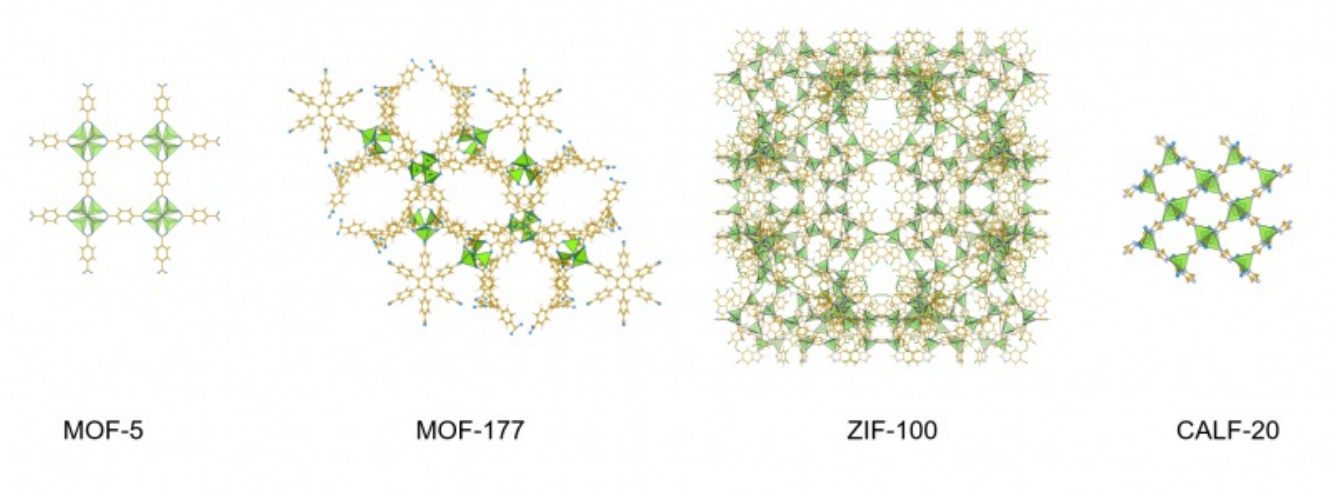
V zadnjem desetletju je večina raziskav (https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.45) MOF adsorbentov usmerjena v uporabo za selektivni zajem in shranjevanje ogljikovega dioksida, ki je eden od najpomembnejših toplogrednih plinov. Kritično visoke koncentracije ogljikovega dioksida v ozračju so posledica intenzivne uporabe fosilnih goriv ter nekaterih, sicer nujnih, industrijskih procesov, kot so proizvodnja cementa, jekla ali stekla. Zajem ogljikovega dioksida na trdnih adsorbentih, kot so MOF-i, predstavlja eno najbolj obetavnih alternativ trenutni tehnologiji zajema v tekočih aminih (https://sl.wikipedia.org/wiki/Amin) . Slednja je energijsko potratna zaradi težavne regeneracije aminov, prav tako lahko predstavlja okoljsko tveganje.

Kovinsko-organski material, ki je prvi pritegnil pozornosti za shranjevanje ogljikovega dioksida, je bil leta 2005 predstavljeni MOF-177 (https://doi.org/10.1021/ja0570032) s kapaciteto shranjevanja 33,5 litrov CO_2 na liter materiala, za kar pa je bil potreben visok tlak, 45 barov. Že leta 2008 je Yaghi s sodelavci predstavil nov material ZIF-100 (https://doi.org/10.1038/nature06900) , ki je lahko zajel in shranil 30 litrov CO_2 pri normalnem tlaku. Na splošno je bilo na začetku največ pozornosti namenjene temeljnim raziskavam različnih pristopov sinteze, in optimizaciji kemijske sestave in strukture za čim višjo kapaciteto zajema. V zadnjem času se raziskave (https://doi.org/10.1007/978-3-642-33497-9_8) vse bolj usmerjajo v razvoj MOF za praktično uporabo v hranilnikih, kar vključuje zagotavljanje dolgotrajne stabilnosti materialov pri pogojih uporabe v industriji (tlak, temperatura idr.), oblikovanje MOF materialov v oblike membran, tankih filmov, granul ali monolitov za doseganje primerne selektivnosti in pretoka plinov ter tudi cenovno sprejemljivo pripravo.

Pred kratkim je bil tako v reviji *Science* predstavljen nov MOF, t. i. CALF-20 (https://doi.org/10.1126/science.abi7281) , z

razmeroma preprosto strukturo iz dostopnih osnovnih gradnikov, kot so cink, oksalat in triazolat, kar omogoča poceni pripravo na večji skali. Kljub enostavni strukturi se material ponaša z izjemno termokemično stabilnostjo, ki omogoča hitro in učinkovito regeneracijo adsorbenta ter visoko kapaciteto in selektivnostjo za CO_2 v prisotnosti vodne pare. Slednja pogosto bistveno zmanjša kapaciteto zajema CO_2. Uporabnost in učinkovitost materiala so tudi že preverili na demonstracijskem objektu v cementarni v Kanadi (https://www.advancedsciencenews.com/calf-20-a-carbon-capture-success-story/) . Pri omenjenem materialu je najbolj presenetljiv hitri, le nekajletni razvoj od laboratorijske sinteze novega materiala do širše proizvodnje in demonstracijskega preizkušanja, kar hkrati kaže potencial MOF-ov in veliko potrebo po novih rešitvah za zmanjševanje količine CO2 v ozračju.

Raziskovalci se trenutno posvečamo predvsem oblikovanju samostoječih MOF monolitov in pripravi monolitnih MOF kompozitov z različnimi polimeri ali MOF stekli za zajem ogljikovega dioksida iz dimnih plinov in tudi za direktni zajem CO_2 iz zraka. Omenjeni pristopi omogočajo natančno optimizacijo makrostruktur ter izboljšajo stabilnost MOF-ov in učinkovitosti zajema zaradi kemijske raznolikosti in visoke fleksibilnosti možnih sinteznih poti. Poleg tega lahko fizikalno-kemijske lastnosti nosilnih materialov v kompozitih sinergijsko vplivajo na uporabne lastnosti MOF-ov ali celo omogočajo nove možnosti uporabe, ki jih osnovne strukture MOF ne kažejo.



Shematski prikaz kovinsko-organskih poroznih struktur, ki jih gradijo cinkovi poliedri, povezani z organskimi povezovalci (zeleno: cinkovi poliedri, rumeno: ogljikovi atomi, modro: kisikovi atomi). Sheme struktur je pripravil Aljaž Škrjanc.

Zeleni materiali za zeleno kemijo

MOF-i omogočajo ali bodo v kratkem omogočili mnoge nove procese in zelene postopke z nižjo porabo energije. Hkrati tudi pri pripravi samih MOF-ov vedno pogosteje sledimo principom zelene sinteze. Pri nas tako že nekaj časa uspešno razvijamo alternativne postopke sinteze MOF-ov z nadomeščanjem okolju škodljivih topil, kot je imetilformamid, ki je sicer eno izmed najpogosteje uporabljenih topil pri pripravi MOF-ov, z okolju prijaznimi topili, kot sta voda ali γ-valerolakton, ki je običajen produkt razgradnje celulozne biomase. Poleg zelenih topil uvajamo tudi mehanokemijske postopke sinteze, kjer topila sploh niso potrebna, s čimer postaja uporaba MOF-ov vedno bolj trajnostna, z minimalnimi negativnimi vplivi na okolje.

https://www.alternator.science/en/long/kovinsko-organski-porozni-materiali-quo-vadis/