

УДК 544.03, 544.1

## Новые подходы к получению микро- и мезопористых функциональных материалов

*А. В. Швец, Н. Д. Щербань, С. В. Колотилов*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: svk001@mail.ru

*Рассмотрены новые подходы к созданию пористых материалов разного функционального назначения на основе координационных полимеров, цеолитов и экстраширокопористых цеолитов, углеродных материалов, карбида кремния и нитрида углерода. Показано влияние строения таких материалов на их общие и отличительные свойства, отмечены возможные направления их использования как сорбентов и катализаторов органических реакций.*

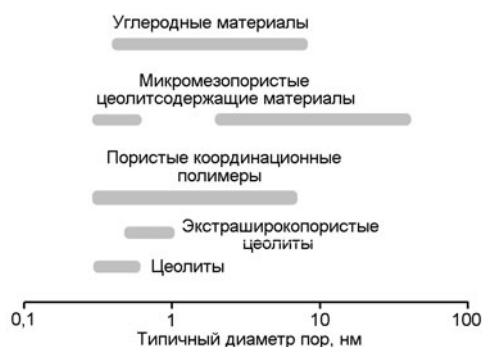
**Ключевые слова:** пористые материалы, пористые координационные полимеры, цеолиты, карбид кремния, нитрид углерода, матричный синтез, иерархическая пористость, адсорбция, каталитические свойства.

Пористые вещества и материалы широко применяются в настоящее время как сорбенты для разделения и очистки смесей [1], хранения и транспорта различных веществ [2], а также как катализаторы или носители для катализаторов [3]. Среди преимуществ таких веществ над непористыми аналогами можно отметить более высокие значения удельной площади поверхности; благодаря пористой структуре возможна селективная адсорбция молекул-гостей (что открывает пути для разделения смесей и создания селективных катализаторов) [4]; вследствие особенностей кристаллического строения пористого вещества в порах могут формироваться активные центры с определенными характеристиками, которые часто труднодостижимы в соединениях молекулярного строения [5]. Поскольку для каждой области применения требуется определенный набор функциональных свойств, к используемым пористым системам предъявляются разные требования, которые иногда являются взаимоисключающими. Как пример можно привести желание создать сильные кислотные центры, типичные для цеолитов, в порах диаметром более 1 нм. Решение такой задачи нетривиально, потому что в цеолитах алюминийсодержащие кислотные центры формируются вследствие особенностей строения такого кристаллического микропористого алюмосиликата, а в мезопористых материалах (как правило, аморфных) ионы  $Al^{3+}$  находятся в октаэдрическом окружении и не формируют сильные кислотные центры [6]. Решение этой дилеммы требует специальных подходов, рассматриваемых в настоящей работе.

Для создания пористой системы с желаемыми свойствами исследователи обращаются к веществам разных классов и применяют разные принципы формирования пористой структуры. В настоящей работе

рассмотрены пути решения некоторых современных проблем создания пористых систем с желаемыми свойствами на основе веществ и материалов разных классов — пористых координационных полимеров (ПКП), кремнеземов, алюмосиликатов и других элементзамещенных силикатов, углеродсодержащих материалов, отмечены особенности пористых веществ разного строения и перспективы их применения для решения различных задач.

Типичные значения размера пор веществ разных классов, рассматриваемых в настоящей работе, лежат в диапазоне от 2—3 Å (фактически минимальный размер пор, при котором объект может считаться пористым вообще) до приблизительно 50 нм, как показано на диаграмме:



В то же время функциональные свойства пористых систем существенно зависят от их химического состава и могут отличаться даже при близких геометрических характеристиках пор, значениях площади поверхности и объема пор.

Одно из наиболее интересных применений пористых систем — разделение смесей веществ близ-

кого строения. По-видимому, в этом аспекте наиболее перспективно использование ПКП, содержащих связанные органическими мостиковыми лигандами ионы металлов, что связано с возможностью адаптации формы, размера пор и химической природы поверхности для адсорбции желаемых веществ. С помощью ПКП удастся разделять такие вещества близкого строения, как этан и этен [7], пропан и пропилен [8]. Селективность сорбции разных веществ может быть обусловлена дискриминацией молекул по размеру; однако в последние годы показано, что такая селективность может быть связана и с разной способностью сорбата инициировать структурную перестройку сорбента [9]. Так, адсорбция спиртов в ПКП может приводить к «раздвижению» 2D-полимерных слоев в кристаллической решетке, что приводит к существенной зависимости сорбционной емкости такой системы от природы сорбата [10]. Возможность существенного изменения строения сорбента при адсорбции субстрата — взаимного расположения 2D-слоев или 1D-цепочек, объема пор в 3D-решетках вследствие изменения значений валентных углов — является особенностью ПКП, труднодостижимой в случае сорбентов других классов.

Важной задачей в области разделения смесей с использованием пористых материалов является создание технологии таких процессов. По-видимому, наиболее перспективным способом формирования мембран на основе пористых материалов для разделения газов, создания стационарных фаз для хроматографии в различных устройствах (например, сенсорах) может быть 3D-печать. Разработаны композиции на основе пористых КП, которые могут быть нанесены послойно, сохраняют форму при затвердевании, а полученные объекты не разрушаются при хроматографическом разделении на них красителей [11].

С использованием оптически активных лигандов могут быть получены хиральные ПКП, которые по сравнению с аналогичными сорбентами других классов характеризуются наибольшим массовым содержанием асимметрических центров. При использовании хиральных ПКП как стационарных фаз в жидкостной хроматографии удается разделять рацематы оптически активных веществ разных классов [12]. Установлено, что использование хиральных ПКП, характеризующихся наибольшим отличием в сорбции изомеров 2-бутанола из газовой фазы, позволяет достичь более эффективного разделения таких изомеров и при разделении рацемата методом колоночной хроматографии [13]. Такая зависимость позволяет оценивать перспективность нового хирального ПКП как носителя для хроматографии по данным адсорбции отдельных изомеров с использованием существенно меньшего количества образца (в 10 и более

раз) по сравнению с хроматографической колонкой. Показано, что эффективность хроматографического разделения рацемата 1-фенилэтанола с использованием ПКП  $[Zn_2(bdc)(S-Lact)(DMF)]_n$  ( $bdc^{2-} = 1,4$ -бензолдикарбоксилат,  $S-Lact^- = (S)$ -лактат) изменяется антибатно вязкости используемого растворителя, что может объясняться различием в скорости диффузии молекул спирта к сайтам связывания сорбента [14]. В результате исследования ПКП на основе *транс*-(*S,S*)-1,2-циклопропандикарбоксилата и (*1R,3S*)-камфората показано, что конфигурация энантиомера 2-бутанола, который преимущественно сорбируется в хиральном КП, определяется не конфигурацией отдельных асимметрических групп в составе такого сорбента, а строением сайта связывания (полости в кристаллической решетке) в целом, что объясняется важной ролью мультицентровых взаимодействий адсорбат — адсорбент [15]. Таким образом, ПКП с лигандами, содержащими около асимметрического атома углерода только одну отличную от C–H функциональную группу, могут проявлять существенное различие в сорбции оптических изомеров 2-бутанола, несмотря на неблагоприятные условия для мультицентрового связывания такого сорбата вблизи отдельного асимметрического центра сорбента, что объясняется участием нескольких асимметрических групп в формировании сайта связывания спирта.

ПКП и цеолиты, содержащие активные центры с желаемыми характеристиками, перспективны (а в некоторых случаях широко используются) как катализаторы различных органических реакций. Каталитическая активность ПКП в органических реакциях зависит от доступности активных центров, кислотности ионов металла. Показано, что каталитическая активность ПКП  $[Fe_2NiO(Piv)_6(4-ptz)]_n$  ( $4-ptz = 2,4,6$ -трис-(4-пиридил)триазин,  $Piv^- =$  пивалат) в реакции конденсации салицилового альдегида и малондинитрила в три раза выше (по критерию выхода продукта в одинаковых условиях), чем в случае конденсации 9-антраценкарбальдегида [16]. Такое отличие в каталитической активности  $[Fe_2NiO(Piv)_6(4-ptz)]_n$  связано скорее с разной доступностью каталитически активных сайтов в порах КП (атомы азота триазиновых циклов из 4-ptz, находящиеся в порах с размером «входного окна» около 0,65 нм), чем с различием в реакционной способности субстратов.

ПКП  $\{[Fe_2^{III}(OH)_{0,3}(H_2O)_{1,7}(btc)_{4/3}]Cl_{1,7}\}_n$  и  $[Cu_3(btc)_2(H_2O)_2]_n$ , в кристаллических решетках которых содержатся поры размером около 0,8 нм, катализируют реакцию конденсации нитрометана и салицилового альдегида с образованием *транс*-нитровинилфенола [17, 18]. Скорость реакции  $v$  в присутствии обоих катализаторов описывается кинетическим уравнением  $v = k[SA][Cat]$ , где  $[SA]$  — концентрация

салицилового альдегида; [Cat] — эффективная концентрация катализатора (суспензии). Константа скорости реакции  $k$  при использовании пористого КП  $\{[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{0,3}(\text{H}_2\text{O})_{1,7}(\text{btc})_{4/3}]\text{Cl}_{1,7}\}_n$  как катализатора приблизительно в 30 раз выше значения  $k$ , определенной в случае использования  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . Это отличие значений  $k$  может объясняться как разной кислотностью ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , так и отличием в скорости диффузии салицилового альдегида в КП ( $k_d = 5,0 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$  моль·мин<sup>-1/2</sup> соответственно на моль  $\text{M}_2$  в составе КП) [17, 18]. В отличие от конденсации салицилового альдегида с нитрометаном аналогичная реакция с 9-антраценкарбальдегом в присутствии пористого КП  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  практически не протекает [18]. Принимая во внимание, что этот КП не сорбирует 9-антраценкарбальдегид из раствора [18], можно заключить, что различие в протекании реакций с участием этих альдегидов связано с ситовым эффектом, как и в случае описанной выше реакции альдегидов с нитрометаном в присутствии  $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(4\text{-ptz})]_n$ .

Уникальной особенностью КП по сравнению с кремнеземными материалами и алюмосиликатами является возможность формирования редокс-активных центров, инкорпорированных в кристаллическую решетку. Такие редокс-активные центры могут быть получены благодаря использованию лигандов с органическими фрагментами (например, нафтил, антраценил, тиазолтиазол) или комплексов металлов, которые выступают как структурные элементы координационного полимера [19]. Показано, что электродные покрытия на основе КП могут катализировать реакции электрохимического восстановления галогеналканов (хлороформа,  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ ,  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ), а разница в электрокаталитической активности электродных материалов на основе пористых КП в реакции восстановления разных галогеналканов изменяется симбатно сорбционной емкости пористого КП в отношении соответствующих галогеналканов [20].

Большая часть описанных в настоящее время кристаллических пористых веществ — как ПКП, так и цеолитов и их аналогов — характеризуется микропористой структурой, что, с одной стороны, открывает возможности создания размерно-селективных сорбентов и катализаторов (примеры таких катализаторов приведены выше), но, с другой стороны, существенно ограничивает возможности применения таких систем для адсорбции и каталитических превращений молекул большого размера. В последние годы усилия многих исследователей направлены на создание материалов с диаметром пор в диапазоне от ~1 до 10 нм — как кристаллических однородных пористых веществ, так

и мезопористых материалов, состоящих из обособленных частиц и/или рентгеноаморфных соединений.

Относительно недавно найдены цеолиты, размер пор которых выше, чем у типичных представителей этого класса веществ, но недостаточно большой для отнесения их к мезопористым веществам (так называемые экстраширокопористые цеолиты). Как первый и довольно редкий пример термостабильного экстраширокопористого кристаллического материала, содержащего двумерную систему перпендикулярных 12- и 14-членных каналов размером  $8,5 \times 5,5$  и  $9,5 \times 7,1$  Å, можно привести германосиликатный цеолит структурного типа UTL, который впервые синтезирован в виде изоструктурных германосиликатов ITQ-15 [21] и IM-12 [22]. Возможность образования изоморфно замещенных форм цеолитов со структурой UTL в B-, Al-, Ga-, Fe-, In-содержащих германосиликатных реакционных средах в присутствии структуронаправляющих агентов (темплатов) — спироазоалканов различного строения, содержащих ионы четвертичного азота, определяется совокупностью параметров синтеза — концентрацией и соотношением каркасообразующих элементов, значением pH реакционной смеси, строением и свойствами темплата (в первую очередь основностью, гидрофильностью и соответствием «жесткости» его катионов по классификации Пирсона поляризационным свойствам каркасообразующих фрагментов-интермедиатов, содержащих изоморфный заместитель) [23, 24]. Управление локализацией ионов алюминия в каркасе экстраширокопористого цеолита UTL возможно путем варьирования положения алкильных заместителей в молекулах темплатов из класса спироазонийалканов и, как следствие, равновесного расстояния  $\text{N}^+-\text{CH}_x-\text{O}^--\text{Al}$ , что приводит к перераспределению  $\text{Al}^{3+}$  между кристаллографически независимыми позициями T4 и T6.

Германосиликатные цеолиты UTL после активации при температуре 400 °C содержат некоторое количество кислотных центров Льюиса (20—70 мкмоль/г), связанных с тетракоординированными атомами германия [25]. Введение электронодефицитных изоморфно замещающих элементов в каркас UTL приводит к образованию дополнительных кислотных центров как Бренстеда, так и Льюиса, сила которых увеличивается в ряду  $\text{B} < \text{Fe} < \text{Ga} \ll \text{Al}$ .

Каталитическая активность цеолитов со структурой UTL (рис. 1), содержащих в своем составе элементы группы IIIa, в реакции бензоилирования *n*-силола коррелирует с концентрацией и силой кислотных центров Бренстеда в катализаторе и повышается в ряду  $\text{UTL} < \text{B-UTL} < \text{Ga-UTL} < \text{Al-UTL}$  [26]. Однако аномально высокая активность Fe- и In-содержащих систем обусловлена вкладом гомогенно-каталитиче-

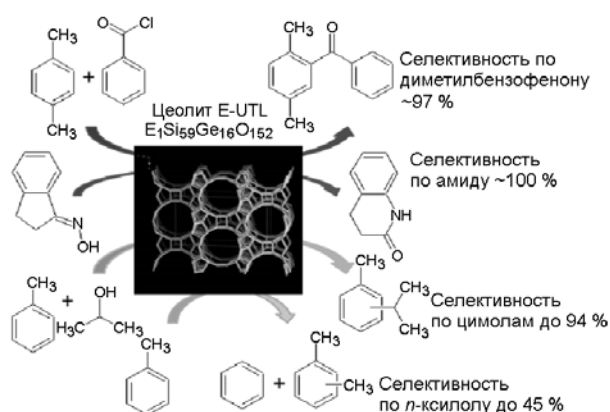


Рис. 1. Каталитическая активность экстраширокопористых цеолитов типа UTL ([26], а также собственные неопубликованные ранее результаты).

ской составляющей процесса, возникающей в результате перехода части катионов в жидкую фазу (под действием HCl, которая является одним из побочных продуктов реакции). Водородные формы Fe- и В-содержащих экстраширокопористых цеолитов со структурой UTL характеризуются более высокой активностью в процессе перегруппировки ацетофеноноксима в ацетанилид по сравнению с Ga- и Al-содержащими аналогами и цеолитом H-(Al)BEA, что обусловлено как возможностью адсорбционной активации оксима на слабых кислотных центрах, так и облегчением десорбции из них продукта реакции.

Другим путем создания мезопористых материалов с доступными каталитически активными центрами является контролируемая агрегация (наноструктурирование) микропористых веществ или их прекурсоров. Этот подход успешно реализуется для создания как микромезопористых алюмосиликатов [27], так и координационных полимеров [28].

Микромезопористые материалы, содержащие как прекурсоры цеолита ZSM-5, так и частично цеолитизированные микромезопористые алюмосиликаты, могут быть получены при сближении составов реакционных смесей и условий образования цеолитов и мезопористых молекулярных сит (ММС). По сравнению с алюмосиликатами, синтезированными в битемплатных смесях при более высокой температуре, полученные образцы обладают большей общей удельной поверхностью и поверхностью мезопор, а также высокой концентрацией кислотных центров Бренстеда и Льюиса при приемлемых значениях коэффициента доступности (0,74—0,82, определяется как отношение количества кислотных центров Бренстеда в исследуемом образце, доступных для 2,6-ди-трет-бутилпиридина, к суммарному числу кислотных центров Бренстеда, доступных для пиридина) [29, 30].

Темплатным методом на основе начальных продуктов кристаллизации цеолита BEA получены цео-

литоподобные мезопористые пены ячеистой структуры, обладающие высокими текстурными ( $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $690 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}}$  до  $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{пор}} = 21\text{—}23 \text{ нм}$ ) и неаддитивными кислотными характеристиками и проявляющие высокую каталитическую активность в реакции изомеризации вербенон оксида — вещества с линейным размером молекул около  $0,7 \text{ нм}$  — до соединения со структурой *n*-ментола, обладающего антипаркинсонской активностью [27].

Введение добавки мицеллярного темплата в реакционную смесь, содержащую бифункциональный молекулярный темплат, приводит к формированию кристаллов цеолита ZSM-5 размером от 27 до 36 нм, что сопровождается увеличением удельной поверхности материала, формированием мезопор, а также повышением концентрации доступных кислотных центров Бренстеда [31]. Путем подбора темплата можно добиться образования наночастиц (так называемых пилларов) между слоями ZSM-5, способствующих сохранению слоистой мезоструктуры в процессе детемплатирования [31]. Аналогичный подход — формирование нанокристаллов в присутствии ограничителей роста — применяется и для получения микромезопористых КП [32].

Контролируемое агрегирование наночастиц или нановолокон в наноструктурированные пористые материалы открывает широкие возможности создания систем с высокоразвитой поверхностью, которые не могут быть получены традиционными способами. Так, карботермическим восстановлением углерод-кремнеземных композитов на основе аэросила или исходных кремнеземных ММС типа SBA-3, SBA-15, KIT-6, MCF получены образцы  $\beta$ -модификации карбида кремния с кристаллитами размером  $\sim 17\text{—}70 \text{ нм}$ , которые обладают удельной поверхностью  $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $410 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $V_{\text{пор}}$  до  $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$  (рис. 2, а) [33].

Основными факторами, определяющими морфологию (в частности, наличие волокон) и, как следствие, текстурные характеристики образующегося карбида кремния, являются пористость углеродной составляющей исходных углерод-кремнеземных композитов, а также число зон контакта кремнеземной и углеродной фаз. Содержание волокон в образцах карбида кремния уменьшается с повышением удельной поверхности мезопор углеродных компонентов композитов (определенной для углеродного материала, полученного путем удаления кремнезема из углерод-кремнеземного композита), которая определяет площадь контакта углеродной и кремнеземной составляющих, что, в свою очередь, может свидетельствовать о темплатирующем действии углерода в реакции карботермического восстановления [34]. Показано, что максимальной удельной поверхностью

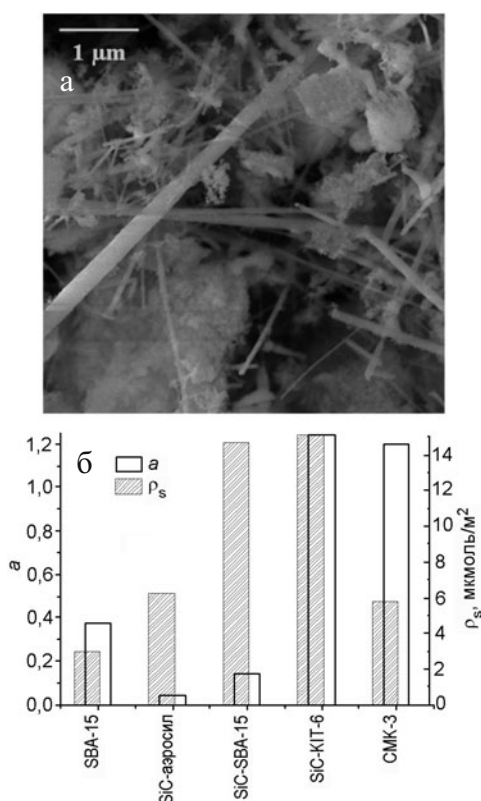


Рис. 2. Карбид кремния, образующийся из углерод-кремнеземного композита на основе SBA-15 (а) и параметры адсорбции водорода образцами карбида кремния (SiC-аэросил, SiC-SBA-15, SiC-KIT-6, полученные с использованием аэросила, SBA-15 и KIT-6 соответственно), кремнеземного ММС (SBA-15) и соответствующей углеродной реплики (CMK-3) для сравнения (б, [33]).

(более 400 м<sup>2</sup>/г) обладает SiC, полученный на основе пористой матрицы KIT-6, что объясняется удачным сочетанием взаимопересекающейся системы мезопор, большим сорбционным пространством и возможностью достижения близкого к стехиометрическому отношения C/SiO<sub>2</sub> [33]. Возможность и перспективность практического применения карбида кремния определяется его высокой теплопроводностью и исключительно высокой по сравнению с пористыми аналогами термической, механической и химической стабильностью в сочетании с полупроводниковой природой [35, 36]. Образцам SiC, полученным с использованием описанного подхода, свойственна максимальная среди изученных пористых материалов удельная адсорбция водорода (до 15 мкмоль/м<sup>2</sup>), что соответствует практически полному заполнению водородом их поверхности в исследуемых условиях (рис. 2, б) [33].

В последние годы среди микромезопористых материалов выделяют отдельный тип систем, обладающих так называемой иерархической пористостью — наличием пор как минимум двух типов (размеров), и

каждый из этих типов пор выполняет определенную функцию, дополняющую функцию пор другого типа (например, система с организованными микро- и мезопорами, в которой мезопоры обеспечивают эффективный транспорт реагентов к активным центрам в микропорах) [37].

Иерархические материалы могут быть синтезированы рядом методов, одним из которых является формирование дефектных мезопор при частичном растворении ПКП [38], частичном dealюминировании или десилицировании традиционных цеолитов [39]. Альтернативой может быть расслоение объемных слоистых материалов с дальнейшим их превращением в иерархические с упорядоченным или неупорядоченным размещением слоев [40] или матричный синтез с использованием углеродных материалов [41]. Также разработан ряд прямых методов, базирующихся на использовании гибридных органо-неорганических силанов как дополнительных источников кремния [42] или специально сконструированных органических структурно-направляющих агентов [43].

Германосиликатные цеолиты со структурой UTL в определенном диапазоне химического состава могут быть деламинарованы кислотной обработкой, что приводит к сохранению целостности цеолитных «силикатных слоев» — получению 2D-цеолитов, характеризующихся поперечным размером около 1,3 и 1000—5000 нм в двух других направлениях (рис. 3, а) [44, 45]. Полученные цеолитные монослои могут быть стабилизированы сшивкой мостиками —O—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—O— или самоорганизованы (swelling) с использованием катионного ПАВ с последующей стабилизацией пилларированием силикатными фрагментами.

Пилларированные аморфными силикатными фрагментами материалы, изготовленные из монослоев деламинарованного алюмогерманосиликатного цеолита UTL, показали значительно более высокую каталитическую активность по сравнению с промышленными образцами цеолита BEA в реакции гидроксилкирования стирола объемным реагентом — *n*-трет-бутилфенолом [46].

В последние годы оптимизированы методы прямого гидротермального синтеза иерархических цеолитных материалов различных структурных типов (MFI, MOR, BEA, MTW) и морфологии (нанослои, наностержни, агрегированные наночастицы) (рис. 3, б) с использованием органических поликатионных ПАВ различной структуры в качестве темплатов [47]. Основными факторами, влияющими на топологию кристаллических фаз иерархических цеолитов, являются структура гидрофильной части молекулы органического темплата, природа гетероэлемента, соотношение Si/E и pH реакционной смеси.

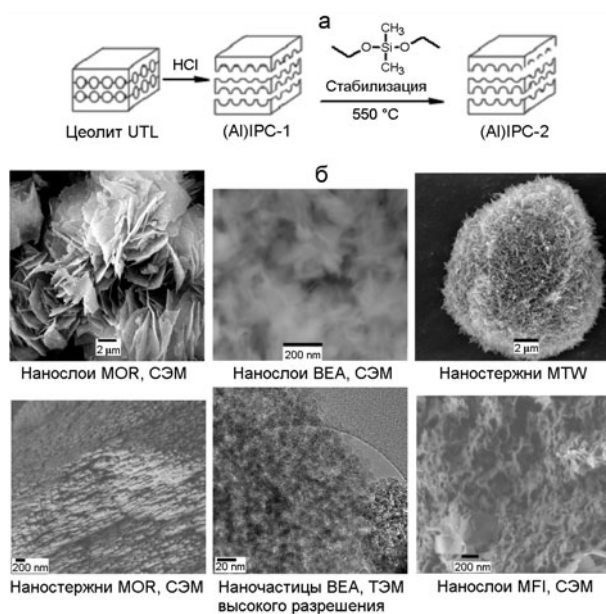


Рис. 3. Схема кислотного деляминации цеолитов типа UTL ([44, 45]) (а) и микрофотографии иерархических цеолитов различной морфологии (б).

В условиях, благоприятных для образования определенных цеолитных фаз, морфологию нанокристаллов цеолита определяет баланс заряда темплата и цеолитной решетки.

Изоморфным введением трех- и четырехвалентных элементов в широком диапазоне регулируются концентрация и сила кислотных центров в иерархических цеолитах. В отличие от крупнокристаллических цеолитов, до 70 % кислотных центров иерархических цеолитов структурных типов MFI, BEA, MOR и MTW доступны для объемных молекул 2,6-ди-трет-бутилпиридина. Влияние природы гетероэлемента, типа цеолитной структуры и морфологии наночастиц на силу кислотных центров в таких веществах может быть оценено путем анализа изменения изостерических теплот адсорбции триэтиламина ( $Q$ ) на водородных формах алюмосиликатных иерархически-пористых цеолитов. Установлено, что  $Q$  растет в ряду  $MTW < BEA < MOR$  симбатно увеличению содержания алюминия, а для изоструктурных материалов одинакового химического состава — снижается в ряду наночастицы  $>$  наностержни  $>>$  нанослои ( $0D > 1D > 2D$ ), в то время как в случае изоморфных заместителей кремния снижается в ряду  $Al > Ga >> B$  [48].

Водородные формы иерархических цеолитов со структурами MFI, BEA показали значительно более высокую каталитическую активность (и различную селективность) в реакциях аннелирования фенолов с получением хроманов и реакции Пехмана (конденсации фенолов с  $\beta$ -кетоэфирами с получением кума-

ринов) по сравнению с промышленно используемыми цеолитами BEA, MFI [47]. Иерархические олово- и цирконийсиликатные цеолиты типа MTW и алюмооловосиликатные типа BEA показали высокую селективность в синтезе несимметричных эфиров *n*-метоксибензилового спирта из соответствующих бензальдегидов [49]. Водородные формы исходных и модифицированных оксидом индия иерархических цеолитов BEA и MOR проявили высокую активность в реакциях восстановления оксидов азота(I, II) пропенном, в том числе в условиях СКВ-процесса и в присутствии паров воды [50].

Недавно предложен оригинальный подход к созданию кремнеземного мезопористого молекулярного сита типа SBA-15 с диаметром пор около 20 нм, который заключается в использовании мицелл Pluronic 123 с солубилизованным трехъядерным никотинатом хрома(III) как темплатом [51]. В полученном материале частицы оксида хрома находятся преимущественно в микропорах и характеризуются льюисовской кислотностью средней силы [51]. Пористые соединения такого типа перспективны для получения мезопористых катализаторов для превращений молекул большого размера.

Пиролиз сахарозы, предварительно обработанной фосфорной кислотой, приводит к образованию углеродных материалов, обладающих кислотными и катионообменными (2,6—7,7 ммоль/г) свойствами, а также высокими параметрами пористости ( $V_{\text{микро}} \approx 0,50 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $V_{\Sigma} \approx 0,80 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Активация объемной карбонизации сахарозы хлоридом цинка вместо фосфорной кислоты ведет к формированию мезопористых углеродных образцов ( $V_{\text{мезо}} = 1,23\text{—}1,54 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{мезо}} = 1019\text{—}1486 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что может объясняться большим размером темплатирующих частиц  $ZnCl_2$  по сравнению с  $H_3PO_4$  [52]. Таким образом, применение различных активирующих агентов в процессе пиролиза сахарозы позволяет регулировать пористую структуру образующегося углеродного материала в широких пределах.

Один из подходов к созданию мезопористых материалов — формирование пористой структуры в матрице (экзотемплат, hard template) и получение реплики, отражающей обратную структуру исходной матрицы, поры в которой образуются в результате удаления вещества каркаса (рис. 4) [53].

Матричная и объемная карбонизация сахарозы в присутствии меламин позволяет получить мезо- и микропористые азотсодержащие углеродные материалы, обладающие однородной мезо- ( $D = 3,5 \text{ нм}$ ,  $V = 1,00 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и микропористостью ( $D \approx 0,5 \text{ нм}$ ,  $V$  до  $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ ), а также основными группами (до  $1,7 \text{ ммоль/г}$ ). N-содержащие углеродные образцы характеризуются высокой межфазной емкостью (до

0,21 Ф/м<sup>2</sup>) и стабильны при повторных циклах заряд/разряд [54].

Найдены условия формирования материалов, состоящих из нитридов углерода разного состава и содержащих до 60 % азота, которые являются полупроводниками с уникальной электронной структурой и значительной электронной плотностью состояний на краю запрещенной зоны, что позволяет использовать их в качестве эффективных фотокатализаторов [55, 56]. Матричным и объемным пиролизом меламина получены нанопористые и нанодисперсные образцы нитрида углерода, обладающие пространственной упорядоченностью и развитой поверхностью [57]. Графитоподобный нитрид углерода, полученный матричным пиролизом меламина в мезоячейистой пене MCF, проявляет более высокую активность в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа до ацетальдегида и метана, чем образец, синтезированный объемным методом, что может найти применение в процессах превращения CO<sub>2</sub> в ценные органические вещества [57].

Матричный пиролиз этилендиамина в присутствии CCl<sub>4</sub> в MMC KIT-6 и MCF позволяет получить нестехиометрический нитрид углерода, обладающий пространственной упорядоченностью и развитой пористой структурой ( $V_{\text{пор}}$  до 0,8 см<sup>3</sup>/г,  $S_{\text{ВЕТ}}$  до 585 м<sup>2</sup>/г). Содержание азота и, как следствие, концентрация основных азотсодержащих групп в полученных материалах превышают соответствующие величины для азотсодержащих углеродных материалов, полученных термообработкой смесей пористого углерода с меламином, — 0,68 по сравнению с 0,46 ммоль/г соответственно. Наличие в углеродном каркасе атомов азота также ведет к повышению адсорбционной способности полученных образцов к водороду и углекислому газу [58].

Путем матричного синтеза могут быть получены не только углеродсодержащие, но и металлоксидные материалы. Разработан матричный метод получения мезопористого оксида вольфрама (рис. 4) с бимодальным распределением пор ( $D_{\text{пор}}$  около 5 и 14 нм; поры второго типа образуются путем объединения двух пор первого типа из-за дефекта в стенке) с высокими структурно-сорбционными характеристиками ( $S_{\text{уд}}$  = 65—80 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}}$  = 0,23—0,34 см<sup>3</sup>/г) [59]. Адсорбционные характеристики мезопористого WO<sub>3</sub> (распределение пор по размерам, величина удельной поверхности, объем микро- и мезопор) зависят от типа используемой матрицы, природы использованных вольфрамсодержащих веществ, степени заполнения пор и температуры прокаливания композитов. Мезопористый оксид вольфрама характеризуется наличием центров Льюиса средней силы при полном отсутствии кислотных центров Бренстеда. Получен-

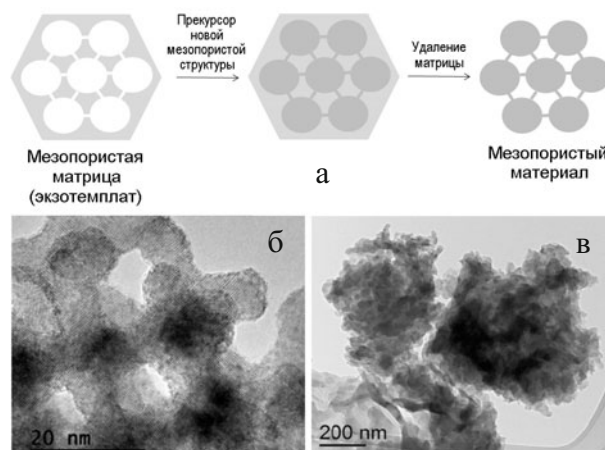


Рис. 4. Схема получения мезопористых материалов методом матричного синтеза (а) и микрофотографии (ПЭМ) мезопористого WO<sub>3</sub> (б) и нанодисперсного C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (в), полученных методом матричного синтеза [57, 59].

ный материал может быть использован как катализатор реакций, в которых кислотные центры Бренстеда могут приводить к образованию нежелательных побочных продуктов.

Таким образом, на основе разных типов пористых веществ могут быть созданы материалы разного функционального назначения — селективные сорбенты, стационарные фазы для хроматографии, катализаторы кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций, носители для катализаторов. Преимущества ПКП над пористыми системами других типов заключаются, по-видимому, в возможности достижения селективности адсорбции или катализа благодаря формированию уникальной пористой структуры (по-видимому, это преимущество наиболее ярко проявляется в энантиоселективных процессах), а также в возможности создания катализаторов с различными активными центрами (как кислотно-основными, так и редокс-активными). К преимуществам экстраширокопористых цеолитов можно отнести относительно высокую термическую стабильность при возможности регулирования силы кислотных центров путем изоморфного замещения гетероэлемента. Как недостаток большинства ПКП и всех цеолитов можно рассматривать ограниченную доступность ионов металлов в порах для молекул большого размера; этот недостаток может быть устранен путем наноструктурирования такого вещества (что ведет к повышению вклада внешней поверхности частиц), а также формирования мезопористого материала, содержащего наночастицы ПКП и цеолитов в транспортных мезопорах. Получаемые мезопористые материалы наиболее перспективны как катализаторы органических реакций. Создание веществ с высокой удельной поверхностью может также дости-

гаться путем матричного синтеза. Этот подход позволяет формировать пористые системы на основе широкого набора различных классов соединений.

Авторы выражают благодарность В. Г. Ильину, В. В. Павлицуку, Р. Ю. Баракову, Е. М. Коньшевой, М. Н. Курмачу, А. С. Литвиненко, Р. А. Полунину, Ю. А. Сацкой, С. А. Сергиенко, С. Н. Филоненко, П. С. Яремову (Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины), К. С. Гавриленко (Научно-образовательный химико-биологический центр Киевского национального университета имени Тараса Шевченко), И. Л. Еременко, В. М. Новоторцеву и М. А. Кискину (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН), Д. Ю. Мурзину (Академия Або, Финляндия), И. Чейке, М. В. Шамжи, М. В. Опанасенко (Институт физической химии им. Я. Гейровского АН ЧР), Н. В. Касьян (Католический университет Лёвена) за вклад в исследования, на основании результатов которых написана настоящая обобщающая работа. Публикация содержит результаты исследований, проведенных по гранту Президента Украины по конкурсному проекту «Физико-химические основы создания новых нанопористых и композитных материалов на основе нитрида углерода — катализаторов синтеза биологически активных веществ для фармацевтики» Государственного фонда фундаментальных исследований Украины. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке целевой программы научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства».

### Литература

1. Wang Z., Knebel A., Grosjean S. et al. // Nature Commun. — 2016. — **7**. — 13872.
2. Wu M.-X., Yang Y.-W. // Adv. Mater. — 2017. — DOI: 10.1002/adma.201606134.
3. Cejka J., Morris R. E., Nachtigall P. Zeolites in catalysis: properties and applications. — RSC publ., 2017.
4. Huang Y.-B., Liang J., Wang X.-S., Cao R. // Chem. Soc. Rev. — 2017. — **46**. — P. 126—157.
5. Zhang W., Chen Z., Al-Naji M. et al. // Dalton Trans. — 2016. — **45**. — P. 14883—14887.
6. Corma A., Fornes V., Navarro M. T., Perezpariente J. // J. Catal. — 1994. — **148**, N 2. — P. 569—574.
7. Zhang Y., Li B., Krishna R. et al. // Chem. Commun. — 2015. — **51**. — P. 2714—2717.
8. Bae Y.-S., Lee C. Y., Kim K. C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2012. — **51**. — P. 1857—1860.
9. Alhamami M., Doan H., Cheng C.-H. // Materials. — 2014. — **7**. — P. 3198—3250.
10. Polunin R. A., Kiskin M. A., Cador O., Kolotilov S. V. // Inorg. chim. acta. — 2012. — **380**. — P. 201—210.
11. Пат. на корпусну модель 107235 Україна, МПК (2016.01) В 01 J 20/00. Композиція для формування мікропористих функціональних матеріалів за допомогою 3D-друку / Ю. А. Сацька, С. О. Сотнік, В. А. Андришвілі, С. В. Колотілов. — Опубл. 25.05.16, Бюл. № 10.
12. Peluso P., Mamane V., Cossu S. // J. Chromatography A. — 2014. — **1363**. — P. 11—26.
13. Сацька Ю. А., Комарова Н. П., Гавриленко К. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 1. — С. 41—48. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 1. — P. 45—53 (Engl. Transl.)].
14. Сацька Ю. А., Комарова Н. П., Гавриленко К. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 3. — С. 192—197. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 3. — P. 204—209 (Engl. Transl.)].
15. Satska Y. A., Mikhalyova E. A., Chernenko Z. V. et al. // RSC Adv. — 2016. — **6**. — P. 93707—93714.
16. Sotnik S. A., Polunin R. A., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chem. — 2015. — **54**. — P. 5169—5181.
17. Сотнік С. А., Колотілов С. В., Кискин М. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2014. — С. 862—869.
18. Sotnik S. A., Gavrilenko K. S., Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V. // Inorg. chim. acta. — 2015. — **426**. — P. 119—125.
19. Литвиненко А. С., Колотілов С. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 4. — С. 199—212. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 4. — P. 197—211 (Engl. Transl.)].
20. Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chem. — 2014. — **53**. — P. 4970—4979.
21. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Rey F. // Chem. Commun. — 2004. — P. 1356—1357.
22. Paillaud J.-L., Harbuzaru B., Patarin J. // Science. — 2004. — **304**. — P. 990—992.
23. Shvets O. V., Zukal A., Kasian N. et al. // Chem. Mater. — 2010. — **22**, N 11. — P. 3482—3495.
24. Shamzhy M. V., Shvets O. V., Opanasenko M. V. et al. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 31. — P. 15793—15803.
25. Shamzhy M., Shvets O. V., Opanasenko M. V. et al. // Adv. Porous Mater. — 2013. — **1**, N 1. — P. 103—113.
26. Shamzhy M. V., Shvets O. V., Opanasenko M. V. et al. // ChemCatChem. — 2013. — **5**, N 7. — P. 1891—1898.
27. Torozova A., Mäki-Arvela P., Shcherban N. D. et al. // Catal. Struct. and React. — 2015. — **1**, N 3. — P. 146—154.
28. Xuan-Dong D., Vinh-Thang H., Kaliaguine S. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2011. — **141**. — P. 135—139.
29. Barakov R., Shcherban N., Yaremov P. et al. // J. Porous Mater. — 2016. — **23**, N 6. — P. 1619—1632.
30. Barakov R., Shcherban N., Yaremov P. et al. // J. Mater. Sci. — 2016. — **51**, N 8. — P. 4002—4020.
31. Barakov R., Shcherban N., Yaremov P. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2017. — **237**. — P. 90—107.
32. Huang X.-X., Qiu L.-G., Zhang W. et al. // CrystEngComm. — 2012. — **14**. — P. 1613—1617.
33. Shcherban N. D., Filonenko S. M., Yaremov P. S. et al. // J. Mater. Sci. — 2017. — **52**. — P. 3917—3926.
34. Shcherban N. D., Filonenko S. M., Sergiienko S. A. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2017. — DOI: 10.1111/ijac.12757.
35. Borchardt L., Hoffmann C., Oschatz M. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**. — P. 5053—5067.
36. Shcherban N. D. // J. Ind. and Eng. Chem. — 2017. — **50**. — P. 15—28.
37. Schwieger W., Machoke A. G., Weissenberger T. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2016. — **45**. — P. 3353—3376.



38. Koo J., Hwang I.-C., Yu X. et al. // Chem. Sci. — 2017. — DOI: 10.1039/C7SC02886E.
39. Holm M. S., Taarning E., Egeblad K., Christensen C. H. // Catal. Today. — 2011. — **168**. — P. 3—16.
40. Cambor M. A., Corma A., Diaz-Cabañas M.-J., Baerlocher C. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — **102**. — P. 44—51.
41. Chen H., Wydra J., Zhang X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**. — P. 12390—12393.
42. Choi M., Cho H. S., Srivastava R. et al. // Nature Mater. — 2006. — **5**. — P. 718—723.
43. Cho K., Na K., Kim J. et al. // Chem. Mater. — 2012. — **24**. — P. 2733—2738.
44. Roth W. J., Shvets O. V., Shamzhy M. V. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2011. — **133**, N 16. — P. 6130—6133.
45. Roth W. J., Nachtigall P., Morris R. E. et al. // Nature Chem. — 2013. — **5**, N 7. — P. 628—633.
46. Eliášová P. Synthesis, characterization and catalytic application of novel zeolites : Dizertacni prace. — Praha, 2017.
47. Швець А. В., Коньшова К. М., Курмач М. М., Яремов П. С. // Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства. — К. : Академперіодика, 2016. — С. 157—167.
48. Коньшова Е. М., Яремов П. С., Черненко Ж. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017, в печати.
49. Курмач М. Н., Яремов П. С., Скорик Н. А., Швець А. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 3. — С. 188—195. [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 190—196 (Engl. Transl.)].
50. Коньшова Е. М., Бойчук Т. М., Швець О. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 89—95. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 90—96 (Engl. Transl.)].
51. Швець А. В., Касьян Н. В., Яремов П. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 2. — С. 122—129. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 2. — P. 133—139 (Engl. Transl.)].
52. Shcherban N. D., Yaremov P. S., Ilyin V. G. et al. // J. Anal. and Appl. Pyrolysis. — 2014. — **107**. — P. 155—164.
53. Ryoo R., Joo S. H., Jun S. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — **103**. — P. 7743—7746.
54. Shcherban N. D., Filonenko S. M., Yaremov P. S. et al. // J. Mater. Sci. — 2014. — **49**. — P. 4354—4362.
55. Liu J., Wang H., Antonietti M. // Chem. Soc. Rev. — 2016. — **45**, N 8. — P. 2308—2326.
56. Cao S., Low J., Yu J. et al. // Adv. Mater. — 2015. — **27**, N 13. — P. 2150—2176.
57. Ovcharov M., Shcherban N., Filonenko S. et al. // Mater. Sci. and Eng. B. — 2015. — **202**. — P. 1—7.
58. Shcherban N. D., Filonenko S. M., Yaremov P. S. et al. // J. Ind. and Eng. Chem. — 2016. — **34**. — P. 292—299.
59. Kasian N., Yaremov P. S., Shvets O. V. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2014. — **194**. — P. 15—23.

Поступила в редакцию 22 сентября 2017 г.  
В окончательном варианте 28 сентября 2017 г.

## Нові підходи до одержання мікро- та мезопористих функціональних матеріалів

О. В. Швець, Н. Д. Щербань, С. В. Колотілов

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: svk001@mail.ru

*Розглянуто нові підходи до створення пористих матеріалів різного функціонального призначення на основі координаційних полімерів, цеолітів та екстраширокопористих цеолітів, вуглецевих матеріалів, карбиду кремнію і нітриду вуглецю. Показано вплив будови таких матеріалів на їх спільні та відмінні властивості, відмічено можливі напрями їх використання як сорбентів і каталізаторів органічних реакцій.*

**Ключові слова:** пористі матеріали, пористі координаційні полімери, цеоліти, карбід кремнію, нітрид вуглецю, матричний синтез, ієрархічна пористість, адсорбція, каталітичні властивості.

## New Approaches to Creation of Micro- and Mesoporous Functional Materials

O. V. Shvets, N. D. Shcherban, S. V. Kolotilov

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru

*The new approaches to creation of porous materials of different functional purpose on the basis of coordination polymers, zeolites and extrawide-porous zeolites, carbon materials, silicon carbide and carbon nitride are considered. The influence of such material structure on their common properties and differences is shown, possible directions of their application as sorbents and catalysts of organic reactions are presented.*

**Key words:** porous materials, porous coordination polymers, zeolites, silicon carbide, carbon nitride, matrix synthesis, hierarchical porosity, adsorption, catalytic properties.