

УДК 546.06; 546.562

Субмикронные частицы металлоорганического каркаса HKUST-1 с отрицательным зарядом поверхности и их электрофоретическое нанесение на ИТО

М. Махфуд (M. Mahfoudh)¹, Н. Кенусси (N. Khenoussi)², А. Хай Саид (A. Haj Said)^{1,3}

¹ Université de Monastir, Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés (LIMA), Faculté des Sciences de Monastir Boulevard de l'environnement, 5000 Monastir, Tunisia. E-mail: ahajsaid@gmail.com

² Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace (ENSISA), Université de Haute-Alsace 11 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

³ Centre de Recherche en Microélectronique et Nanotechnologie, Technopôle de Sousse BP 334, Sahloul, 4054 Sousse, Tunisia

При использовании калийной соли 4-сульфобензойной кислоты как модулятора роста кристаллов получены отрицательно заряженные кристаллы металлоорганического каркасного соединения (МОК) HKUST-1 субмикронного размера. По данным динамического рассеяния света средний размер частиц в зависимости от содержания сульфобензоата составляет 730—370 нм. Путем электрофоретического осаждения на электрод, покрытый оксидом индия-олова, нанесены тонкие пленки полученных МОК. Показано, что кристаллы HKUST-1 могут выступать как зародыши роста более крупных кристаллов.

Ключевые слова: металлоорганические каркасные соединения, модуляция синтеза, модифицированный электрод, электрофоретическое осаждение.

Недавно нами описан газовый сенсор, полученный с использованием поверхностей, функционализированных наноматериалами [1, 2]. В настоящей работе рассмотрено модифицирование электрода из оксида индия-олова (ИТО) тонкими пленками металлоорганического каркасного соединения (МОК). МОК представляют собой перспективный класс пористых наноструктурированных материалов, которые формируются из ионов металла и органических линкеров [3]. Получение МОК в виде тонких пленок является критическим условием их использования в оптоэлектронных устройствах, сенсорах и электродах для хранения и преобразования энергии. Таким образом, нанесение МОК на поверхность электрода в настоящее время является актуальной темой исследований. Для этой цели использовали разные методы [4—14]. В рамках такой задачи электрофоретическое осаждение (ЭФО) представляет собой подходящий метод получения пленок наноматериалов [15]. Про-

цесс ЭФО основан на миграции суспендированных в жидкой среде коллоидных частиц под действием электрического поля и их осаждение на электроде [16]. Недавно в работе [17] показано успешное осаждение МОК с использованием ЭФО. Фактически авторы получили положительно заряженные частицы МОК, что удалось благодаря созданию дефектов структуры, связанных с отсутствием структурных «мостиков». Таким образом, поскольку катодному ЭФО МОК препятствует восстановление металла, авторы перед осуществлением анодного ЭФО использовали анионный полиэлектролит для инвертирования знака заряда поверхности. Из этого исследования вполне понятно, что заряд поверхности МОК неконтролируемый и эффективность использования МОК может меняться из-за дополнительного барьера диффузии, который создается полиэлектролитом вокруг частиц МОК. В настоящей работе мы представляем быстрый и простой метод синтеза кри-

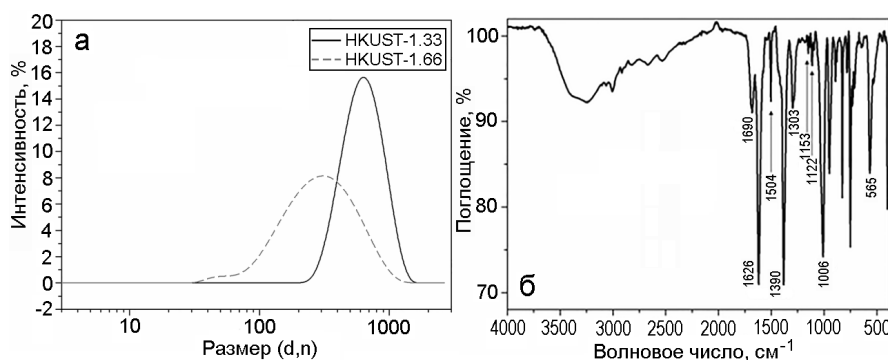


Рис. 1. *a* — Распределение частиц функционализованного HKUST-1 по размерам; *б* — ИК-спектр HKUST-1.66.

таллов HKUST-1 с контролируемым размером и зарядом поверхности. Для контроля заряда и размера кристаллов МОК как модулятор добавляли калийную соль 4-сульфобензойной кислоты (КНБС). Присутствие монодентатного лиганда (КНБС) создавало конкуренцию с мостиком — ионом тримезиновой кислоты (H_3BTC), что влияло на скорость роста кристаллов и, как следствие, на их конечный размер. Более того, введение сульфонатных остатков в структуру МОК должно было привести к систематическому возникновению отрицательного заряда поверхности. Полученные МОК, функционализированные сульфогруппами, были успешно осаждены на электрод из оксида индия-олова с помощью анодного электрофоретического осаждения. Полученные пленки охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и оптической микроскопии.

Различные кристаллы HKUST-1, функционализированные сульфогруппами, синтезировали путем добавления триэтиламина (ТЭА) к раствору, содержащему Cu^{2+} , H_3BTC и КНБС в ДМСО. После перемешивания растворов в течение 10 мин при комнатной температуре полученные кристаллические продукты очищали путем последовательного центрифугирования при 3500 об/мин в ДМСО и этаноле. В проведенных синтезах отношение Cu^{2+}/H_3BTC равнялось соотношению, использованному в работе [18], тогда как количество КНБС варьировали: брали отношения КНБС/ H_3BTC , равные 0; 0,33; 0,66 и 1. Полученные МОК обозначаются HKUST-1.0, HKUST-1.33, HKUST-1.66 и HKUST-1.100 соответственно. Полученные голубые кристаллические порошки суспендировали в этаноле в концентрации 1 мг/мл. Только в случае HKUST-1.33, HKUST-1.66 образовывались достаточно стабильные коллоидные растворы. Соответствующие суспензии характеризовали методом динамического рассеяния света (ДРС) для определения распределения частиц по размеру (рис. 1, *a*). Этот

анализ показал, что средний диаметр кристаллов HKUST-1.33 составлял 730 нм, тогда как в случае HKUST-1.66 средний размер кристаллов уменьшился до 370 нм. Стоит отметить, что эти результаты воспроизводимы, а относительное среднее отклонение размеров кристаллов составляло менее 5 %. С другой стороны, значения ζ -потенциала, измеренные для HKUST-1.33 и HKUST-1.66, составляли $-5,44$ и -12 мВ соответственно. Описанные результаты показывают, что использование КНБС как модулятора действительно дало возможность получить кристаллы HKUST-1 субмикронного размера с отрицательным поверхностным потенциалом.

Положение дифракционных пиков соответствовало ранее опубликованной дифрактограмме. Найдено, что сульфированный HKUST-1 характеризуется кубической структурой с параметром ячейки $a = 26,46 \text{ \AA}$ и возможной пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Стоит отметить, что параметры ячейки несколько больше, чем приведено в литературе, что может быть связано с модулятором и/или влиянием растворителя [19].

Для идентификации характеристических полос проведено исследование методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел от 4000 до 380 cm^{-1} (рис. 1, *б*). Все найденные колебания в ИК-спектре HKUST-1.66, показанные на рис. 2, хорошо согласуются с данными, опубликованными для HKUST-1 [20]. В первой области (ниже 1000 cm^{-1}) присутствуют разные полосы, которые относятся к колебаниям лиганда BTC. Область от 1300 до 1700 cm^{-1} относится к карбоксилатным лигандам и, таким образом, может быть показателем координации BTC к ионам меди, а именно: полосы при 1690, 1626, 1504 и 1390 cm^{-1} относятся к асимметричным и симметричным колебаниям карбоксильных групп в BTC. В спектре HKUST-1.66 появляются новые полосы, что может служить подтверждением функционализации. Полосы, возникающие около 1153 и 1122 cm^{-1} , относятся к асимметричным и

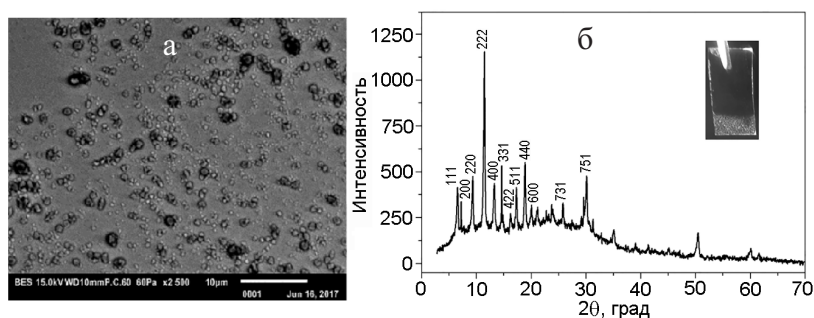


Рис. 2. *a* — Микрофотографии пленки HKUST-1.66, полученные методом СЭМ; *б* — порошковые дифрактограммы тонких пленок HKUST-1.66.

симметричным колебаниям группы SO_3^- и деформационным колебаниям группы SO_3^- соответственно. Симметричные деформационные колебания SO_3^- проявляются при 565 см^{-1} . Кроме того, измеренный спектр подтверждает наличие растворителей. Полосы около 3000 , 1303 и 1000 см^{-1} относятся к колебаниям ДМСО, а полосы при 3500 и 1700 см^{-1} — воды [21].

Для нанесения МОК методом ЭФО полученные частицы HKUST-1.66 суспендировали в разных растворителях при обработке ультразвуком. В настоящей работе нами протестированы два растворителя, которые характеризуются разной полярностью — этанол и толуол. Фактически ЭФО обычно производится в полярных растворителях. Однако недавно был опубликован обзор о ЭФО нанокристаллов в неполярных растворителях [22]. Использование неполярных растворителей позволяет исключить многие трудности, такие как ван-дер-ваальсовы взаимодействия между кристаллами и электролиз растворителя, используемого для суспендирования. Эксперименты по ЭФО проводили в течение 30 мин с использованием в качестве электродов стекло, покрытых оксидом индия-олова, при значениях потенциала 60, 90 и 120 В. Наши попытки осадить пленки МОК в этаноле оказались безуспешными. Возможно, осаждению кристаллов препятствовало выделение газа, вызванное электролизом остаточной воды в этаноле. В толуоле при 60 В образование пленки не наблюдалось. Однако при 90 В на электроде, покрытом оксидом индия-олова, осаждалась пленка МОК субмикронного размера с высокой кристаллическостью, что видно по данным СЭМ (рис. 2, *a*). Стоит отметить, что некоторые частицы МОК были агрегированы. В отличие от этого эксперимента, при 120 В получена пленка с трещинами.

Кристаллическая фаза осажденных частиц HKUST-1.66 была охарактеризована методом рентгенофазового анализа. Соответствующая дифракто-

грамма (рис. 2, *б*) подтверждает успешное формирование кристаллической и высокоориентированной тонкой пленки HKUST-1.66 на электроде, покрытом оксидом индия-олова. Более того, найдено, что соответствующая пространственная группа и параметры ячейки такие же, как у массивного материала.

Для повышения качества осажденных пленок проводили второй этап роста в обычных условиях. После проведения ЭФО модифицированный электрод с оксидом индия-олова помещали в раствор, содержащий соль меди и H_3BTC в этаноле. В результате модифицированная поверхность электрода оказалась покрытой плотно упакованными частицами МОК микронного размера.

Таким образом, результаты работы демонстрируют, что KHBSC является эффективным модулятором, регулирующим размер и поверхностный заряд кристаллов HKUST-1. Наилучшие результаты получены при отношении KHBSC/ H_3BTC , равном 0,66. Это условие позволяет получить частицы субмикронного размера (373 нм) с отрицательным значением ζ -потенциала (-12 мВ) и, как следствие, коллоидные растворы с достаточной стабильностью. Данные ИК-спектроскопии и РФА подтверждают образование МОК, функционализированных сульфогруппами. Такие МОК были осажжены в виде тонких пленок на стекло, покрытое оксидом индия-олова, путем анодного электрофоретического осаждения. Пленки исследовали методами ИК-спектроскопии, РФА и СЭМ. Показано, что осажденные кристаллы могут использоваться как зародыши для дальнейшего роста МОК при простом помещении стекла с оксидом индия-олова в раствор исходных соединений, содержащий катион металла и мостиковый лиганд.

В перспективе представленный метод функционализации будет проверен для других типов МОК. Более того, отрицательно заряженные частицы МОК будут использоваться как зародыши для выращивания кристаллов МОК на положительно заряженных поверхностях, покрытых полиэлектролитами.

Литература

1. Sakly N., Haj Said A., Ben Ouada H. // Mater Sci. Semicond. Process. — 2014. — **27**. — P. 130.
2. Sakly N., Haj Said A., Ben Ouada H. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. — 2015. — **26**. — P. 3440.
3. *The chemistry of metal-organic frameworks: synthesis, characterization, and applications* / Ed. by S. Kaskel. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
4. Betard A., Fischer R. A. // Chem. Rev. — 2012. — **112**. — P. 1055.
5. Shekhah O., Liu J., Fischer R. A., Wöll C. // Chem. Soc. Rev. — 2011. — **40**. — P. 108.
6. Bradshaw D., Garai A., Huo J. // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**. — P. 2344.
7. Deep A., Bhardwaj S. K., Paul A. K. et al. // Biosensors and Bioelectronics. — 2015. — **65**. — P. 226.
9. Shekhah O., Wang H., Zacher D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2009. — **48**. — P. 5038.
10. Biemmi E., Scherb C., Bein T. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. — **129**. — P. 8054.
11. Zou X., Zhu G., Zhang F. et al. // Cryst. Eng. Commun. — 2010. — **12**. — P. 352.
12. Al-Kutubi H., Gascon J., Sudhölter E. J. R., Rassaei L. // ChemElectroChem. — 2015. — **4**. — P. 447.
13. Makiura R., Motoyama S., Umemura Y. et al. // Nat. Mater. — 2010. — **9**. — P. 565.
14. Makiura R., Kitagawa H. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2010. — **24**. — P. 3715.
15. *Electrophoretic deposition of nanomaterials* / Ed. by J. H. Dickerson, A. R. Boccaccini. — New York : Springer, 2011. — (Nanostructure Science and Technology).
16. Besra L., Liu M. // Progr. Mater. Sci. — 2007. — **52**. — P. 1.
17. Zhu H., Liu H., Zhitomirsky I., Zhu S. // Mater. Lett. — 2015. — **14**. — P. 219.
18. Lin K.-S., Adhikari A. K., Ku C.-N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2012. — **37**. — P. 13865.
19. Bristow J. K., Tiana D., Walsh A. // J. Chem. Theory Comput. — 2014. — **10**. — P. 4644.
20. Li Y., Yang R. T. // AIChE Journal. — 2007. — **54**. — P. 269.
21. Larkin P. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. — Amsterdam : Elsevier, 2011.
22. Dickerson J. H. // *Electrophoretic deposition of nanomaterials* / Eds. J. H. Dickerson, A. R. Boccaccini. — New York : Springer, 2011. — P. 131.

Поступила в редакцию 16 апреля 2018 г.
В окончательном варианте 30 мая 2018 г.

Субмікронні частинки металоорганічного каркасу HKUST-1 з негативним зарядом поверхні та їх електрофоретичне нанесення на ІТО

M. Махфуд (M. Mahfoudh)¹, Н. Кенуссі (N. Khenoussi)², А. Хай Саїд (A. Haj Said)^{1,3}

¹ Université de Monastir, Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés (LIMA), Faculté des Sciences de Monastir Boulevard de l'environnement, 5000 Monastir, Tunisia. E-mail: ahajsaid@gmail.com

² Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace (ENSISA), Université de Haute-Alsace 11 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

³ Centre de Recherche en Microélectronique et Nanotechnologie, Technopôle de Sousse BP 334, Sahloul, 4054 Sousse, Tunisia

При використанні калійної солі 4-сульфобензойної кислоти як модулятора росту кристалів одержано негативно заряджені кристали металоорганічного каркасного з'єднання (МОК) HKUST-1 субмікронного розміру. За даними динамічного розсіювання світла середній розмір часток залежно від вмісту сульфобензоата складає 730-370 нм. Шляхом електрофоретичного осадження на електрод, вкритий оксидом індію-олова, нанесено тонкі плівки одержаних МОК. Показано, що кристали HKUST-1 можуть виступати як зародки росту крупніших кристалів.

Ключові слова: металоорганічні каркасні з'єднання, модуляція синтезу, модифікований електрод, електрофоретичне осадження.

Submicron Particles of Metal–Organic Framework HKUST-1 with Negative Surface Charge and Their Electrophoretic Deposition on ITO

M. Mahfoudh¹, N. Khenoussi², A. Haj Said^{1,3}

¹ Université de Monastir, Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés (LIMA), Faculte des Sciences de Monastir Boulevard de l'environnement, 5000 Monastir, Tunisia. E-mail: ahajsaid@gmail.com

² Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace (ENSISA), Université de Haute-Alsace
11 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

³ Centre de Recherche en Microélectronique et Nanotechnologie, Technopôle de Sousse
BP 334, Sahloul, 4054 Sousse, Tunisia

Negatively charged submicron-sized metal–organic framework crystals (HKUST-1) were prepared using the 4-sulfobenzoic acid potassium salt as a crystal growth modulator. As shown by dynamic light scattering, average particle size was 730–370 nm depending on sulfobenzoate content. Thin films of the obtained MOFs were successfully deposited on indium tin oxide electrode using electrophoretic deposition. It was shown that the HKUST-1 crystals could act as the seeds for larger crystal growth.

Key words: metal–organic framework, synthesis modulation, modified electrode, electrophoretic deposition.