ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 160–173

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.032.732, 53.083.2

КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ КВАРЦЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ НА КВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРАХ ПРОДОЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

© 2024 г. В. Н. Симонов[a, b, *], А. А. Фомкин[a], А. В. Школин[a], И. Е. Меньщиков[a], О. В. Соловцова[a], М. К. Князева[a], А. А. Ширяев[a]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ), Ленинский проспект, 31, корп.4, Москва, 119071 Россия*

[b]*Национальный-исследовательский ядерный университет "Московский инженерно-физический институт", Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия*

**e-mail: simonov.valer@yandex.ru*

Поступила в редакцию 27.10.2023 г.
После доработки 10.11.2023 г.
Принята к публикации 15.11.2023 г.

Рассмотрен метод контроля стабильности металл-органических каркасных структур ZrBDC, LaBTC, $Cu_3(BTC)_2$ и Basolite Z205 (BASF), подвергающихся воздействию паров растворителей: ацетона и воды. В качестве инструмента контроля предложен принцип микровзвешивания на кварцекристаллических резонаторах продольных колебаний. Показано, что по изменениям резонансной частоты и динамического сопротивления резонатора возможно не только контролировать изменение стабильности МОКС в режиме реального времени, но и фиксировать величину концентрации растворителя, при которой начинает происходить разрушение каркаса структуры. Использование метода показало, что ZrBDC и $Cu_3(BTC)_2$ оказались устойчивы к парам ацетона и воды в течение длительного времени и в широком диапазоне концентрации растворителей, в то время как LaBTC и Basolite Z205, будучи устойчивыми к одному из растворителей, оказались неустойчивы к другому: Basolite Z205 стал разрушаться через 37 часов в парах ацетона при объемной концентрации 0,9%, а LaBTC – через 7 часов пребывания в парах воды с относительной влажностью 7%.

Ключевые слова: металл-органические каркасные структуры, МОКС, кварцекристаллическое микровзвешивание, QCM, кварцевые резонаторы, QCML-сенсоры, ZrBDC (UIO-66), LaBTC, $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1), Basolite Z205

DOI: 10.31857/S0044185624020069, **EDN:** NQXVGT

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что на сегодняшний день известно о тысячах различных металл-органических каркасных структурах (МОКС), только ограниченное число их может быть использованы в неинертных условиях без изменения их пористой структуры [1–3]. Поэтому поведение МОКС в различных активных средах – тема, вызывающая значительный интерес исследователей [4]. Проблемы, связанные с исследованием стабильности МОКС и развитием инструментов для исследования их стабильности, особенно актуальны применительно к созданию и развитию направлений, связанных с контролем концентрации активных газообразных соединений (АГС), т.е. с разработкой сенсоров. Одно из таких направлений связано с сенсорами на основе кварце-кристаллических резонаторов, т.е. с микро- и нановесами (QCM, QCN). Эти устройства используются как для контроля АГС, так и для исследования процессов, сопровождающихся изменением упругих и/или диссипативных свойств материалов [5–23]. Они представляют собой измерительный комплекс, в состав которого входят сенсор в виде кварцевого резонатора (КР) с присоединенным к нему чувствительным или исследуемым материалом, схема возбуждения в КР механических колебаний и схема формирования выходных сигналов, пропорциональных изменению резонансной частоты и/или механических потерь в сенсоре. КР обычно представляет собой кварцевый пьезоэлемент (ПЭ) в форме пластины, совершающей толщинно-сдвиговые

колебания. В этом случае в качестве чувствительного к АГС материала выступает адсорбент, который необходимо нанести тонким слоем. Если слой недостаточно тонок и/или неоднороден, он искажает характер колебаний пьезоэлемента, что приводит к значительной нестабильности выходных сигналов и делает невозможным получение надежной информации о контролируемых параметрах. В связи с этим использование традиционных QCM для исследования МОКС возможно лишь для тех из них, которые синтезированы непосредственно на поверхности КР и имеют достаточно малую толщину [24–28]. Это в определенной степени ограничивает возможности метода в отношении таких объемных микропористых структур, которые (по крайней мере, на данный момент) невозможно синтезировать в виде пленок.

Ранее для построения химических сенсоров микроконцентраций АГС было предложено использовать QCM сенсоры на кварцевых резонаторах продольных колебаний (QCML – quartz crystal microbalance longitudinal) в сочетании с промышленными микропористыми адсорбентами типа активированных углей, алюмосиликатов [29]. Смысл такого технического решения заключается в том, что присоединение объемных фрагментов микропористых адсорбентов к торцу кварцевого резонатора продольных колебаний посредством клеевых компаундов хоть и снижает добротность КР, но не столь значительно, чтобы приводить к существенному ухудшению стабильности резонатора. А поскольку изотермы указанных адсорбентов имеют сверхвысокую крутизну в области микроконцентраций практически для большинства АГС, это позволяет создавать высокочувствительные адсорбционные сенсоры [30]. Более того, приводимые ниже результаты исследований показывают, что этот подход позволяет изучать такие важные свойства микропористых адсорбентов, в частности МОКС, как устойчивость к агрессивным газообразным средам.

МОКС – это гибридные пористые материалы, представляющие собой двух- или трехмерные каркасы, образованные неорганическими структурными единицами (ионами или кластерами металлов), связанными между собой органическими линкерами. Под влиянием внешнего дестабилизирующего фактора, например, адсорбируемых паров растворителя, в структуре неустойчивого к этому фактору МОКС происходят изменения, которые сопровождаются появлением дефектов в каркасе. Появление дефектов вызывает увеличение внутреннего трения, снижает механическую прочность. Одними из известных методов изучения потерь механической прочности являются методы физической акустики [31], частным случаем которых является использование колебаний, излучаемых в исследуемый образец материала – в данном случае МОКС. Адсорбция молекул дестабилизирующего вещества сопровождается изменением массы исследуемого образца и может контролироваться в QCM по изменению резонансной частоты $\boldsymbol{f}$ КР. Одновременно механические потери в МОКС могут контролироваться по изменению активного сопротивления $\boldsymbol{R}$ КР, являющегося характеристикой механической добротности $\boldsymbol{Q}$ и стабильности колебательной системы. В данной работе описываемые сенсоры выступают в роли сенсоров состояния каркаса МОКС, подвергаемого воздействию дестабилизирующих факторов, хотя в общем случае эти же сенсоры могут быть использованы и для измерения концентрации любого газообразного адсорбата (ГА).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

Возможности метода иллюстрируются на примере исследования стойкости синтезированных авторами компактированных МОКС ZrBDC, LaBTC, $Cu_3(BTC)_2$, а также МОКС Basolite Z205 фирмы BASF. Подробно технология синтеза и компактирования исследованных МОКС описана в работах: [32, 33] – ZrBDC, [34] – LaBTC, [35] – $Cu_3(BTC)_2$.

В качестве дестабилизирующих факторов использованы пары ацетона (Х.Ч.), как представителя сильных растворителей, и дистиллированной воды, как самого распространенного растворителя.

Технология изготовления сенсоров на МОКС

Сенсор изготавливали посредством приклейки эпоксидным клеем марки “Секунда” (Ningbo Pasco Industry Co., Ltd., Китай) к одному из торцов ПЭ фрагмента компактированного МОКС. После затвердевания клея фрагменту МОКС посредством подшлифовки придавали необходимые размеры и форму, контролируя процесс по частоте, добротности и сопротивлению КР. При этом исходили из следующих обеспечивающих приемлемые параметры сенсоров и полученных экспериментально условий: боковые размеры МОКС не должны превышать поперечные размеры торца КР, а толщина МОКС должна обеспечивать снижение частоты КР в пределах 0.3–1.3 % от номинальной частоты и снижение

добротности до значений не ниже 5×10^3. Сенсор с присоединенным МОКС выдерживали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 20–24 часов. На рис. 1 приведены фотографии QCML-сенсоров на основе компактированной МОКС бензолтрикарбоксилата меди $Cu_3(BTC)_2$.

Параметры сенсоров, исследованных в работе, приведены в табл. 1. Частота и сопротивление резонаторов до присоединения к ним адсорбентов находились в пределах 100 ± 2 кГц и 650–900 Ом.

Теория QCML-сенсоров

В основе математического описания работы используемых QCML-сенсоров лежит уравнение для расчета резонансной частоты f продольных колебаний пластины КР длиной L, к одному из концов которой прикреплено тело массой m [36]:

$$\alpha \mathrm{tg}(\alpha) = -\frac{M}{m}, \qquad (1)$$

где $\alpha = 2\pi fL / V_q = \pi f / (f_0 L)$ – постоянная распространения продольных колебаний в КР, V_q – скорость распространения продольных колебаний в кристаллическом кварце вдоль длины КР, $f_0 = V_q / 2L$ – резонансная частота пластины при $m = 0$, f – частота колебаний пластины при $m \neq 0$, M – масса пластины.

В рассматриваемом случае в роли тела выступает МОКС вместе с адсорбированным ГА и клеем. Поэтому масса m представляет собой функцию концентрации C адсорбата и равна:

$$m(C) = m_0 + \Delta m(C) + m_к, \qquad (2)$$

где m_0 – масса адсорбента при $C = 0$, $\Delta m(C)$ – масса адсорбированного ГА, $m_к$ – масса клея.

Рис. 1. Образцы сенсоров на продольных колебаниях с фрагментами МОКС $Cu_3(BTC)_2$.

В реальной ситуации $M \gg m(C)$. С учетом этого соотношения уравнение (1) можно существенно упростить:

$$\Delta f(C) = -f_0 m(C) / M, \qquad (3)$$

где $\Delta f(C) = f(C) - f_0$ – изменение частоты f в результате адсорбции ГА с концентрацией C, $f(C)$ и $m(C)$ – соответственно частота сенсора и масса адсорбента в среде с адсорбатом.

В первом приближении:

$$m(C) = m_0 \left(1 + a(C)\right), \qquad (4)$$

где $a(C) = \Delta m(C) / m_0$ – адсорбционная емкость адсорбента.

Таблица 1. Параметры сенсоров на основе синтезированных МОКС

№	Адсорбент сенсора	f, Гц	R, Ом	Q, отн. ед.	Масса МОКС адсорбента*, mg
1	ZnBTB	98 113	7420	6404	3.92
2	LaBTC	98 860	5200	9038	2.57
3	LaBTC	99 010	4200	10 032	2.75
4	ZrBDC	98 675	2703	11 999	2.79
5	$Cu_3(BTC)_2$	99 456	1360	21 100	1.25
6	$Cu_3(BTC)_2$	99 120	1125	22 300	1.83

* Масса МОКС вместе с клеем, рассчитана с использованием выражения (5) при $\boldsymbol{C} = 0$.

Из (3) и (4) следует, что:

$$\Delta m(C) = M\Delta f(C) / f_0, \quad (5)$$

$$a(C) = \Delta m(C) / m_0 = \Delta f(C) / \Delta f(m_0), \quad (6)$$

где $\Delta f(m_0)$ – изменение частоты КР в результате присоединения к нему адсорбента массой m_0.

В теории пьезоэлектрических резонаторов механические потери η в резонаторе характеризуются динамическим сопротивлением R [30]. Поэтому потери $\Delta\eta(C)$, возникающие в системе КР – МОКС под влиянием АГ и характеризующие устойчивость МОКС, определим как

$$\Delta\eta(C) = \left(R(C) - R_0\right) / R_0, \quad (7)$$

где $R(C)$ и R_0 – сопротивление КР в составе сенсора соответственно при $C \neq 0$ и $C = 0$.

Функция $R(C)$ и характер ее изменения позволяет определить момент, когда в МОКС начинается разрушение каркаса, а выражение (7) дает возможность количественно оценить степень этого разрушения. Поскольку $\Delta\eta(C)$ и $\Delta f(C)$ зависят от концентрации C, можно по результатам испытаний каждого МОКС получить функцию $\Delta\eta(a(C))$, которая удобна для оценки устойчивости МОКС и наглядна для сравнения поведения различных МОКС в агрессивной среде.

Методика проведения эксперимента

На рис. 2 приведены технические средства для формирования газообразной смеси необходимой концентрации и проведения экспериментов с сенсорами на основе МОКС. КР *1* с присоединенным к его торцу исследуемым МОКС *2* помещали в сосуд *3* и подключали к микропроцессорному измерителю параметров резонатора (МИП) *4*, который, в свою очередь, был подключен к компьютеру *5*. Перед подготовкой газообразной смеси, а также для удаления остатков паров АГС при проверке степени возвращения параметров сенсора после прогона по диапазону концентраций АГС продували сосуд *3* с сенсором *2* сухим азотом. Микрошприцем 6 производили набор необходимого объема пара или жидкого растворителя *7* из сосуда *8* и вводили этот объем в сосуд *3* с сенсором. Получаемая таким образом АГС, введенная непосредственно или образующаяся вследствие испарения введенного жидкого растворителя, адсорбировалась МОКС и изменяла параметры КР.

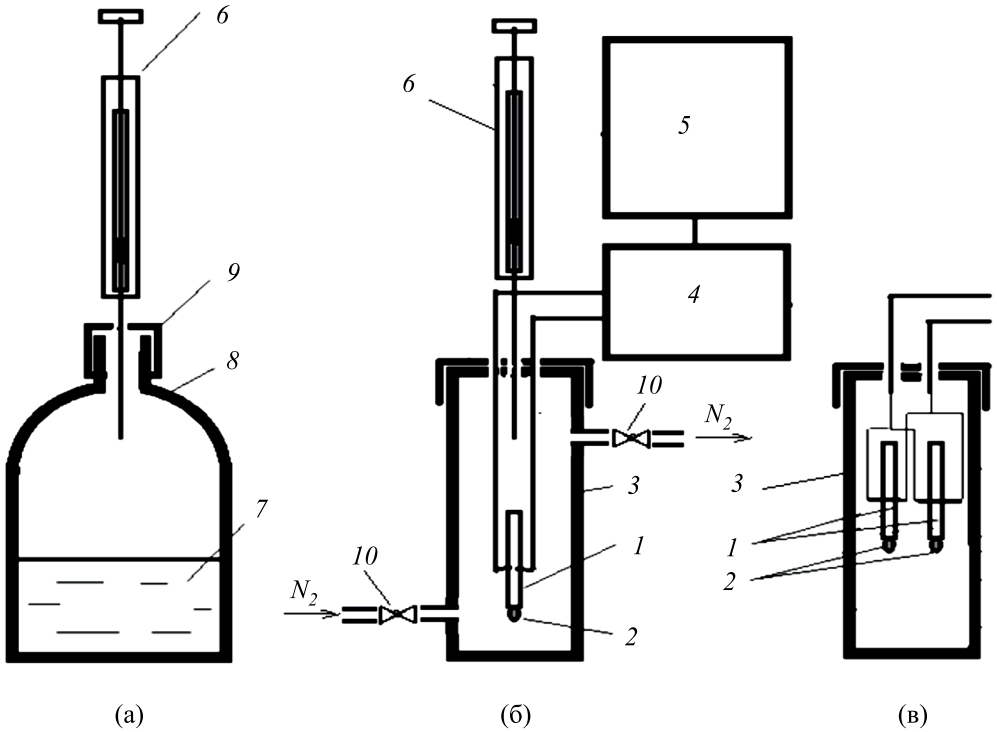

Рис. 2. Схемы формирования АГС необходимой концентрации (а) и стенда для проведения экспериментов с одним (б) или двумя (в) сенсорами. *1* – кварцевый резонатор, *2* – МОКС, *3* – сосуд, *4* – МИП, *5* – компьютер, *6* – микрошприц, *7* – исследуемый растворитель, *8* – сосуд, *9* – крышка, *10* – краны.

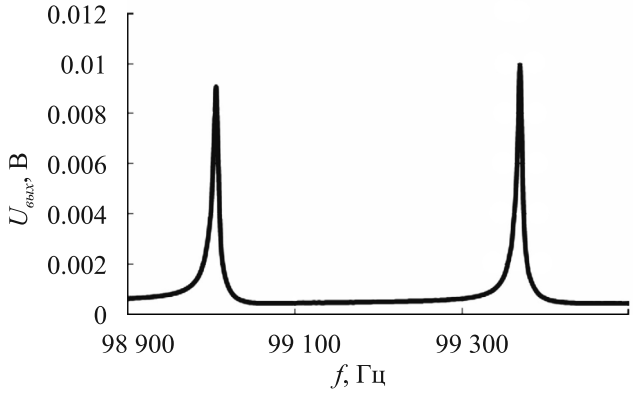

Рис. 3. Амплитудно-частотная характеристика пары параллельно включенных сенсоров.

МИП осуществлял измерение этих параметров: частоты f КР, динамического сопротивления R и добротности Q по π-методу нулевой фазы в соответствии с международным стандартом МЭК [37]. Объем сосуда *3* составлял 1 л, объемы применяемых микрошприцев – 1 и 25 мкл. Все эксперименты проводились в комнатных условиях, при температуре 20–25°С. Сосуд *3* помещали в пассивный термостат из поролона (на рис. 2 не показан).

Флуктуации измеренного при помощи данного устройства значения резонансной частоты: для КР без МОКС с частотой 100 кГц и добротностью ~10^5 лежат в пределах $\pm(0.5/1) \times 10^{-7}$, а при наличии адсорбента на КР с МОКС с добротностью $(1/3) \times 10^4$ – в пределах $\pm(1–3) \times 10^{-7}$. Повторяемость (воспроизводимость) значений сопротивления лежит в пределах ±(5/10)%. На монитор компьютера *5* в режиме реального времени с заданным интервалом выводятся графики амплитудно- и фазо-частотной характеристик (АЧХ и ФЧХ), а также значения частоты $f(t)$, сопротивления $R(t)$ и добротности $Q(t)$ КР, как функций времени.

Описываемый метод позволяет анализировать одновременно изменение параметров нескольких сенсоров. Необходимо лишь, чтобы они были включены параллельно, а их АЧХ не накладывались одна на другую, т.е. необходимо, чтобы частоты их резонансов отличались, по крайней мере, на несколько десятков значений ширины их резонансных кривых. На рис. 3 приведена АЧХ 2-х включенных параллельно сенсоров с частотами 99 005 Гц и 99 368 Гц. Возможность одновременного измерения параметров нескольких сенсоров повышает производительность и надежность результатов, когда испытываются сенсоры с одинаковыми МОКС и наглядность различий в стабильности МОКС, когда они разные.

На 1-ом этапе было проведено исследование влияния клея на результаты испытаний МОКС QCML-методом. Эпоксидные клеи проявляют высокую стойкость к воде, но растворяются в жидком ацетоне. Поскольку поведение используемого в сенсоре эпоксидного клея в парах ацетона различной концентрации было неизвестно, для проведения этого исследования был изготовлен имитатор сенсора, в котором роль “адсорбента” исполнял шарик из оловянно-свинцового сплава ПОС-63, приклеенный к КР исследуемым клеем. Поскольку сплав обладает практически нулевой адсорбцией паров ацетона и воды, изменение параметров такого сенсора позволяло выявить реальный вклад клея в адсорбционные характеристики испытываемых сенсоров. Масса “адсорбента” была подобрана близкой к массе исследуемых МОКС, чтобы ее влияние на частоту КР лежало в пределах изменения частоты приклеенными образцами МОКС – около 700 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование имитатора сенсора

На рис. 4 приведена зависимость изменения частоты и сопротивления имитатора сенсора в диапазоне концентраций паров ацетона 0–20 %. После снижения концентрации до нуля путем продувки сухим азотом оба параметра практически возвращаются к начальным значениям. На 1% изменения концентрации C паров ацетона в среднем изменение частоты $\Delta f(C) = -0.35$ Гц/%, а изменение сопротивления $R(C) = 30$ Ом/%. Из сравнения этих величин с величинами изменения частоты и сопротивления в момент начала разрушения структуры МОКС Basolite Z205 (см. ниже) следует, что влиянием адсорбции ацетона клеем на процесс, по крайней мере, в диапазоне концентрации паров ацетона от 0 до 20% об. можно пренебречь.

Влияние паров воды на параметры имитатора сенсора оказалось еще на порядок меньше, чем влияние паров ацетона, поэтому конкретные результаты не приводятся.

Исследование адсорбционной емкости и стабильности МОКС

Исследование адсорбционной емкости синтезированных МОКС по отношению к парам ацетона и воды проводилось согласно описанной выше методике. Для создания АГС различной концентрации в сосуд *3* с сенсором (рис. 2) впрыскивали порции ацетона или воды в зависимости от того, по какому АГС исследовалась

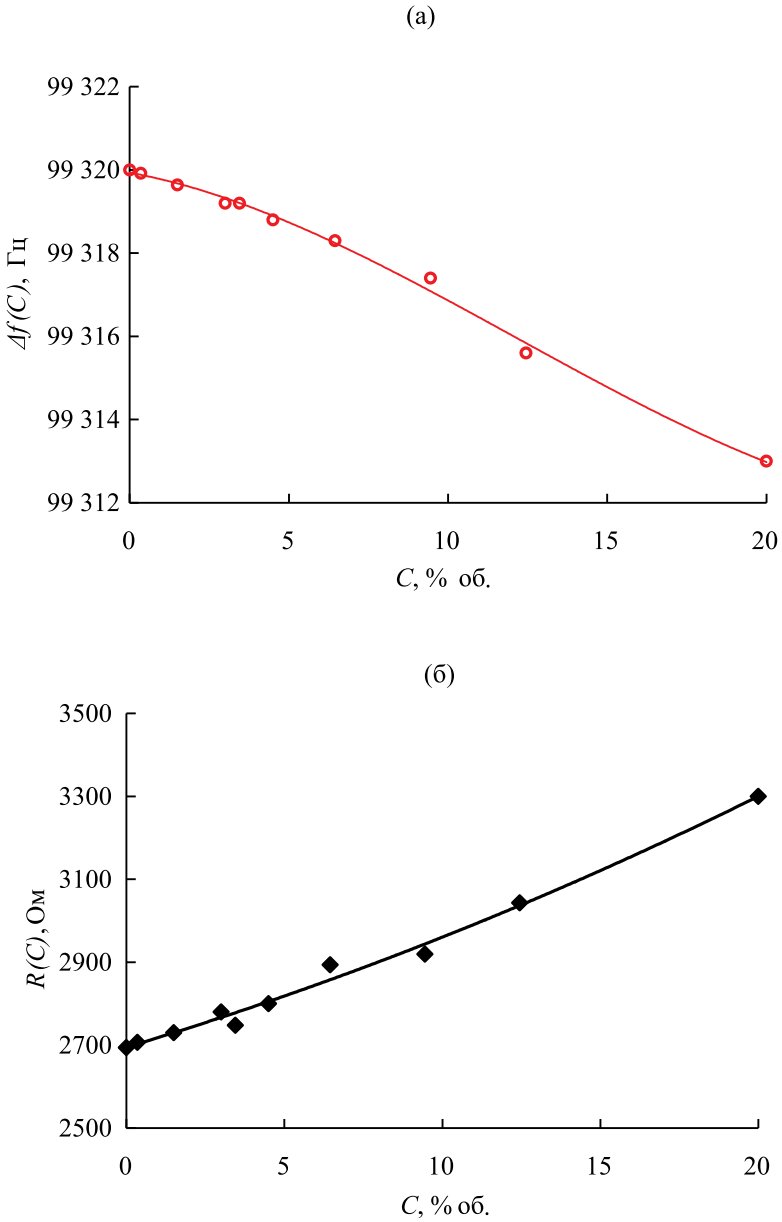

Рис. 4. Изменения частоты (а) и сопротивления (б) имитатора сенсора под влиянием паров ацетона.

МОКС. С момента начала испытаний частота и сопротивление сенсора записывались автоматически в непрерывном режиме.

В процессе измерения адсорбционной емкости МОКС обнаружилось, что сенсоры, реализованные на основе Basolite Z205 и LaBTC, потеряли адсорбционные свойства и даже разрушились. При этом Basolite Z205 оказался нестойким к парам ацетона, а LaBTC – к парам воды.

Исследование стабильности Basolite Z205 по отношению к парам ацетона. Испытания сенсора № 1 (табл. 1) на МОКС Basolite Z205 на стабильность к парам ацетона продлились неполных 3 дня. Значения концентрации ацетона в различные периоды времени испытания и качественная оценка стабильности показаний частоты f и сопротивления R приведены в табл. 2.

На рис. 5 приведены результаты испытаний сенсора на Basolite Z205 в 1-ый и 2-ой день. Отсчет времени на графиках рис.5 ведется от начала испытания в соответствующий день. В 1-ый день испытаний (1-ый и 2-ой впрыски) и во 2-ой день испытаний (3-ий и 4-ый впрыски) до 4-го впрыска ацетона на 80-ой минуте изменения частоты и сопротивления сенсора соответствовали обычному адсорбционному процессу, когда

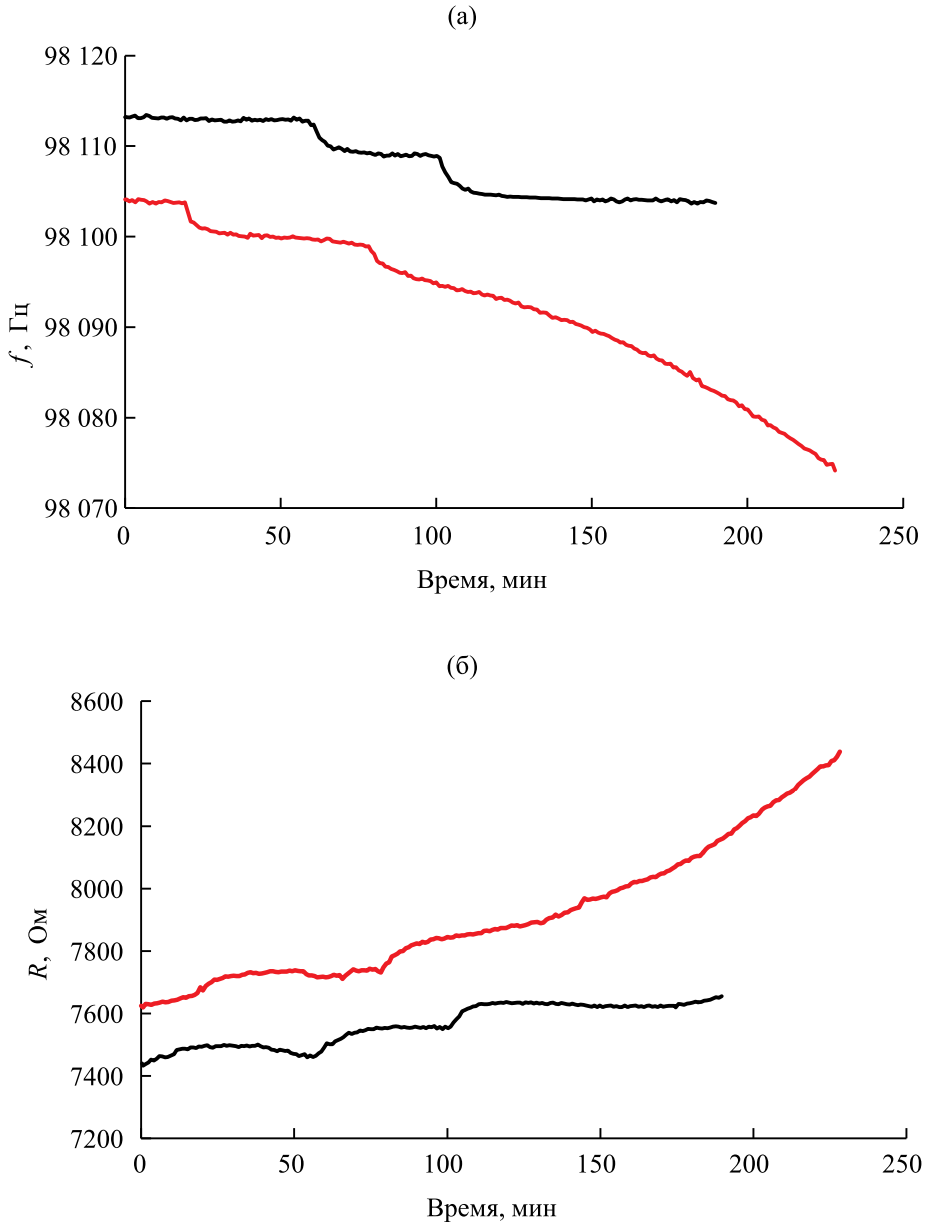

Рис. 5. Изменение частоты (а) и сопротивления (б) сенсора на основе Basolite Z205 под воздействием паров ацетона в 1-ый (черным) и 2-ой (красным) дни испытаний.

Таблица 2. Время впрыска $t_{впр}$ с момента начала испытаний, приращения концентрации ΔC_t и концентрация паров ацетона C_t в различные интервалы времени испытаний сенсора на МОКС Basolite Z205

№ впрыска	$t_{впр}$, ч	ΔC_t, % об.	C_t, % об.	Стабильность показаний $\boldsymbol{f}$ и $\boldsymbol{R}$
1	1.0	0.2	0.2	Стабильные
2	1.67	0.25	0.45	Стабильные
3	18.0	0.25	0.7	Стабильные
4	37	0.2	0.9	Начало проявления нестабильности
5	44.5	0	0.9	Нестабильные

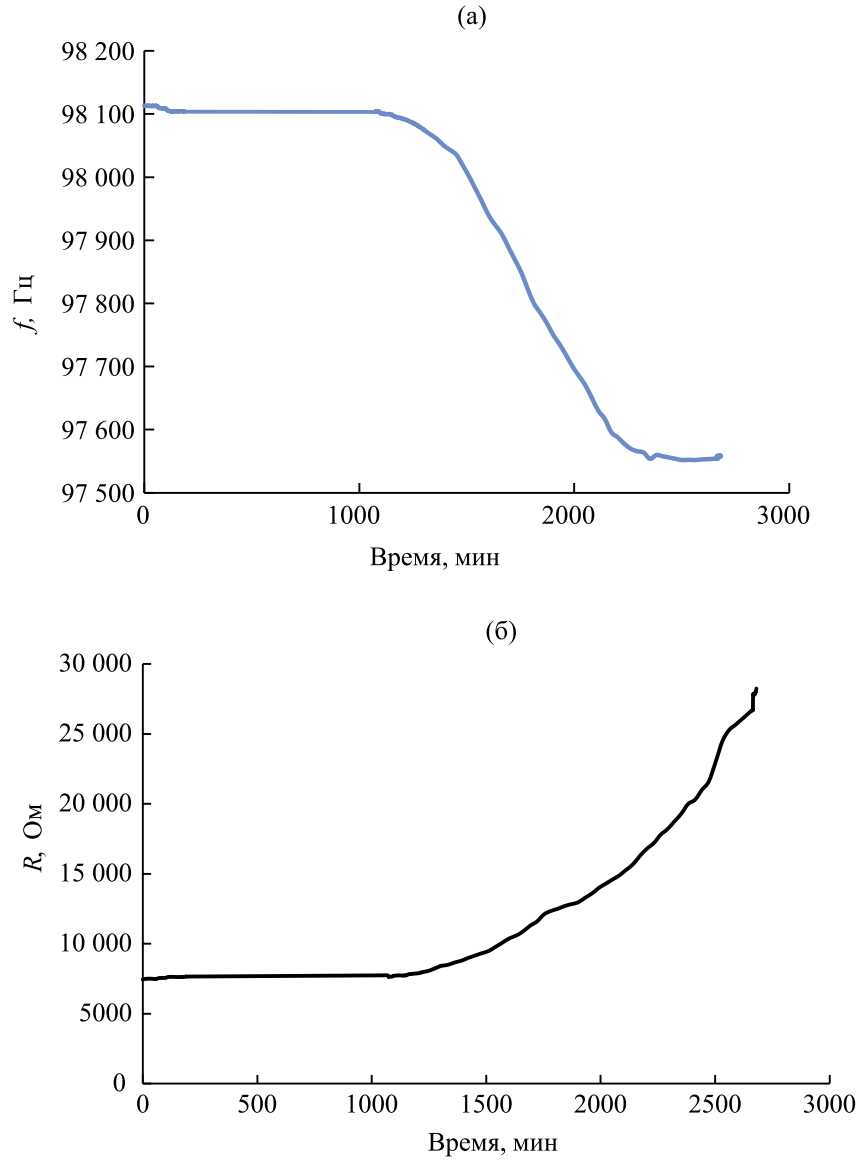

Рис. 6. Изменение частоты (а) и сопротивления (б) сенсора на основе Basolite Z205 под воздействием паров ацетона.

изменения (частота уменьшается, а сопротивление увеличивается) прекращаются по достижению равновесного состояния. После впрыска паров ацетона на 80-ой минуте 2-го дня (по прошествии 37 часов с начала испытаний) параметры сенсора стали указывать на появление изменений в структуре МОКС: частота монотонно уменьшалась, а сопротивление монотонно увеличивалось, не устанавливаясь на постоянном значении.

Значения частоты и сопротивления сенсора к 3-ему дню испытаний (44-й час) существенно изменились: 97 555 Гц и 26.9 кОм соответственно и перестали реагировать на подачу паров ацетона. После продувки сосуда *3* сухим азотом частота и сопротивление не вернулись к исходным значениям.

На рис. 6 показан характер изменений частоты и сопротивления сенсора на протяжении всех 3-х дней испытаний. Как видно из графиков, сопротивление выросло в 4 раза и не вернулось к исходному значению, что указывает на существенное увеличение механических потерь и изменение структуры образца.

Образец МОКС отслоился, изогнулся и держался на одном кончике (рис. 7). При демонтаже сенсора из сосуда МОКС отвалился от КР. Часть материала в виде тонкого слоя осталась на резонаторе, поскольку прочность клея оказалась выше прочности подверженного действию

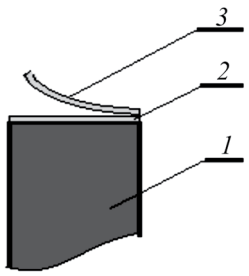

Рис. 7. Вид пьезоэлемента КР (*1*) с оставшимся на КР (*2*) и отслоившимся (*3*) слоями МОКС.

ацетона МОКС. Рентгеновская дифрактограмма образца МОКС после того, как он был подвергнут воздействию паров ацетона (рис. 8, зеленая линия), приобрела форму широких размытых гало, характерных для аморфных материалов, в то время как до воздействия ацетона дифрактограмма соответствовала поликристаллической структуре (рис. 8, красная линия).

Исследование стабильности LaBTC и ZrBDC по отношению к парам воды. Два сенсора – на основе LaBTC и ZrBDC были параллельно подключены к схеме измерения параметров резонаторов (рис. 2б) и одновременно подверглись воздействию серии порций водяного пара с шагом по 1% относительной влажности Ψ каждая.

На рис. 9 приведены изменения частоты Δf и сопротивления R. Изменения частот сенсоров показаны в разных масштабах, чтобы характер изменений на участке был наглядно виден. В начале испытания (при концентрациях пара до 6%) изменения параметров сенсоров хорошо соответствовали типичным кинетическим характеристикам адсорбции. На 432-ой минуте после введения 7-ой порции водяного пара (при концентрации 7%) характер поведения частоты и сопротивления сенсора на МОКС LaBTC резко изменились. Частота стала быстро снижаться, а потом практически скачком выросла на 1155 Гц до 99 930 Гц и в дальнейшем изменялась хаотично вблизи этого значения, не реагируя на изменение концентрации воды и обдув сухим азотом. Сопротивление также скачком выросло до 250 кОм, затем хаотично стало снижаться и установилось вблизи 9.6 кОм, мало реагируя на обдув сухим азотом и не вернувшись к начальному значению 5.2 кОм.

После окончания испытаний и демонтажа сенсоров оказалось, что элемент МОКС LaBTC отвалился от КР, что объясняет скачкообразный переход частоты и сопротивления к значениям, близким свободному от МОКС резонатору. Как и в случае с сенсором на основе Basolite Z205, некоторый слой LaBTC с клеевым слоем остался на резонаторе. То, что разрушение образца произошло по самой МОКС-структуре, а не по клеевому шву, хорошо видно на рис. 10, где показаны фотографии торца резонатора, к которому был приклеен образец МОКС. Рентгеновская дифрактограмма (рис. 11) показала, что структура образца МОКС, имевшая ярко выраженный для кристаллического материала вид до воздействия воды, стала соответствовать полностью аморфной структуре после воздействия, что указывает на деструктивное влияние паров воды на структуру LaBTC.

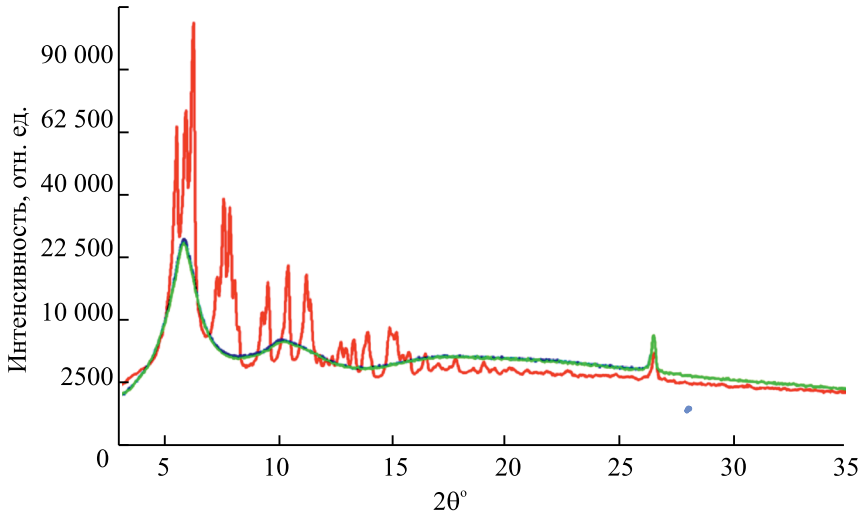

Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма образца Basolite Z205 до (красная линия) и после (зеленая линия) воздействия паров ацетона.

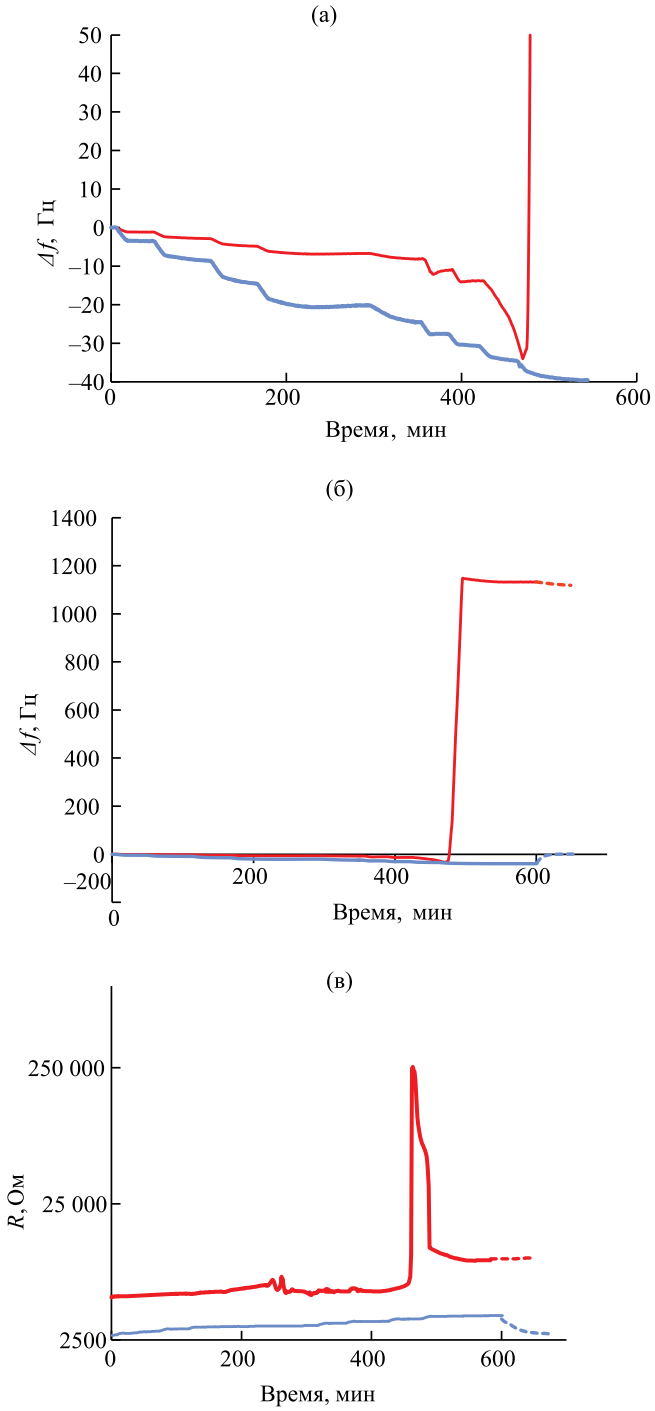

Рис. 9. Изменения частот и сопротивлений сенсоров на МОКС структурах ZrBDC (синие линии) и LaBTC (красные линии) в условиях воздействия паров воды (сплошные линии) и при обдуве сухим азотом (пунктир в конце кривых). (а) – изменения частот до начала разрушения LaBTC, (б) и (в) – изменения частот и сопротивлений соответственно на протяжении всего испытания.

Сенсор на основе ZrBDC остался в рабочем состоянии, его частота и сопротивление практически вернулись к первоначальным значениям. Испытания этого сенсора на устойчивость к парам воды вплоть до значений относительной влажности 95% показали, что МОКС устойчив к такому воздействию. Этот результат по устойчивости этого МОКС к парам воды качественно хорошо согласуется с результатами работ [38, 39].

Испытания другого сенсора на основе ZrBDC (№ 3, табл. 1) на воздействие паров ацетона показало его устойчивость к этому фактору. Зависимости изменения частоты от концентрации паров ацетона в диапазоне 0–6 % сенсоров на основе ZrBDC и LaBTC приведены на рис. 12.

Прекрасно проявили себя по отношению к парам воды оба сенсора на медных МОКС $Cu^3(BTC)^2$ (№ 5 и № 6 табл. 2). Для иллюстрации этого на рис. 13 приведена их характеристики адсорбционной емкости по отношению к парам воды.

Для сравнительного анализа поведения МОКС в парах воды и ацетона были построены зависимости потерь $\Delta\eta(\Delta f)$ от адсорбционной емкости Δf двух МОКС – Basolite Z205 (рис. 14), как пример неустойчивого, и ZrBDC (рис. 15), как пример устойчивого поведения в среде АГС.

Изменение потерь $\Delta\eta$ и массы $\Delta m(C)$ в Basolite Z205 в последние часы эксперимента, включая продувку азотом, практически не происходило, и тот и другой параметры не вернулись к исходным значениям. Величина потерь после окончания воздействия ацетона в 6 раз превзошла начальную величину. Потери $\Delta\eta$ и массы $\Delta m(C)$ в ZrBDC в последние часы эксперимента, включая продувку азотом, продолжали изменяться, отслеживая концентрацию АГС, а после включения продувки сухим азотом вернулись к исходным значениям. Максимальное значение потерь не превысило половины начальной величины. Несовпадение прямого и обратного ходов объясняется различиями в задании концентрации АГС при прямом (ступенчатое увеличение на небольшие значения $\boldsymbol{C}$) и обратном (снижение $\boldsymbol{C}$ до нуля сразу) ходах.

Анализ полученных результатов показывает, что возрастание механических потерь во время адсорбции МОКС АГС в области сохранения структурной устойчивости происходит практически пропорционально концентрации C пара и объясняется демпфированием колебаний адсорбированным паром (газообразным и/или конденсированным) в порах МОКС. Подобное демпфирование хорошо известно [40, 41].

После начала разрушения структуры МОКС потери резко возрастают вследствие появления и разрастания дефектов. Окончание процесса

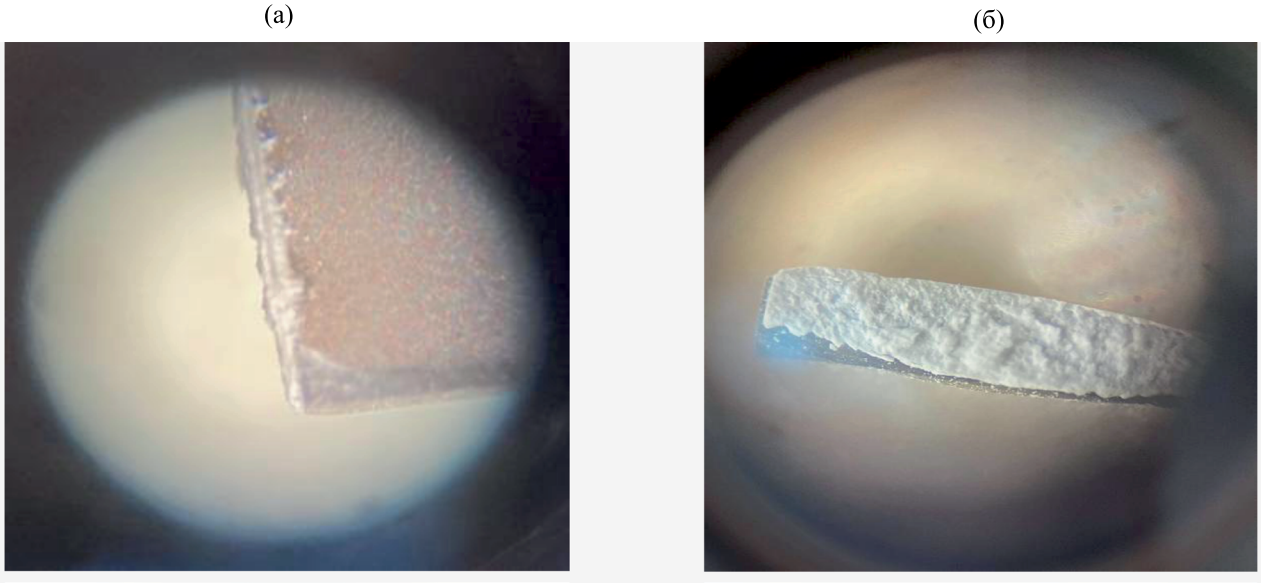

Рис. 10. Фотографии торца резонатора, на котором находился образец LaBTC, после разрушения и отслоения. (а) – вид сбоку, (б) – вид сверху.

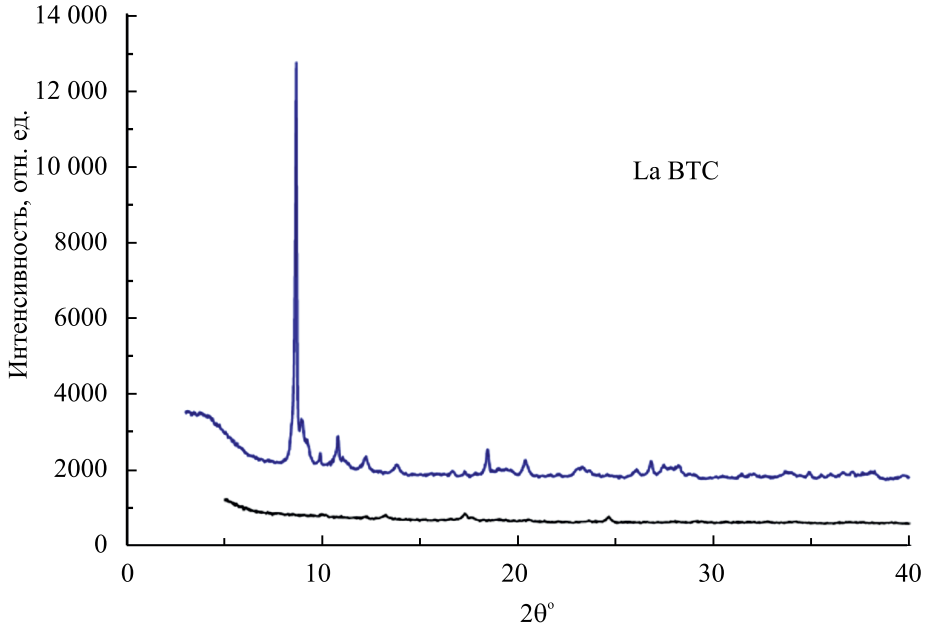

Рис. 11. Рентгеновская дифрактограмма образца LaBTC до (синяя) и после (черная) воздействия паров воды.

разрушения структуры сопровождается потерей адсорбционных свойств, когда КР уже не реагирует на увеличение концентрации. Потери $\Delta\eta$ и сопротивление R многократно возрастают, а Q и прочность материала столь же многократно снижаются. При этом под влиянием знакопеременных механических напряжений колебаний КР в области их максимальных значений (вблизи крепления МОКС к КР) происходит разрушение структуры и отторжение образца по структуре МОКС. После продувки сухим азотом параметры КР с устойчивым к АГС МОКС возвращаются, а с неустойчивым – не возвращаются к значениям до воздействия АГС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с тем, что проблема исследования температурной стабильности МОКС очень актуальна [42], один из возможных вариантов дальнейшего развития описанного метода

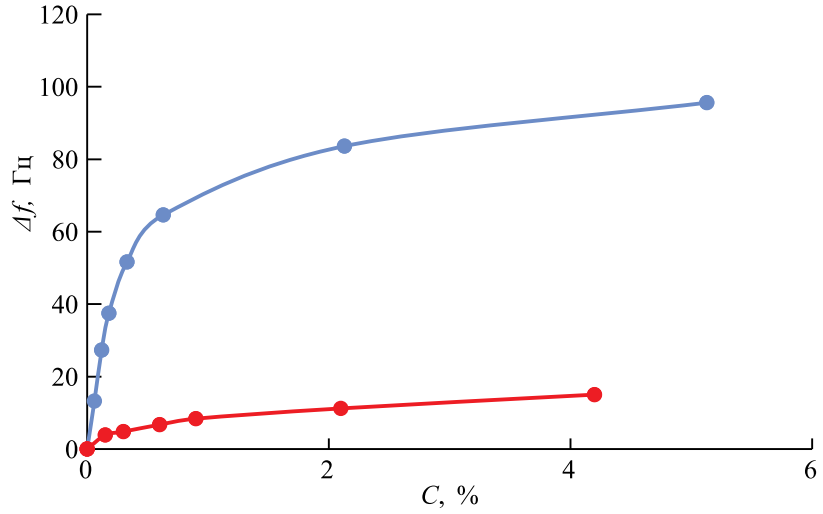

Рис. 12. Зависимости изменения частоты от концентрации паров ацетона сенсоров на ZrBDC (синяя линия) и LaBTC.

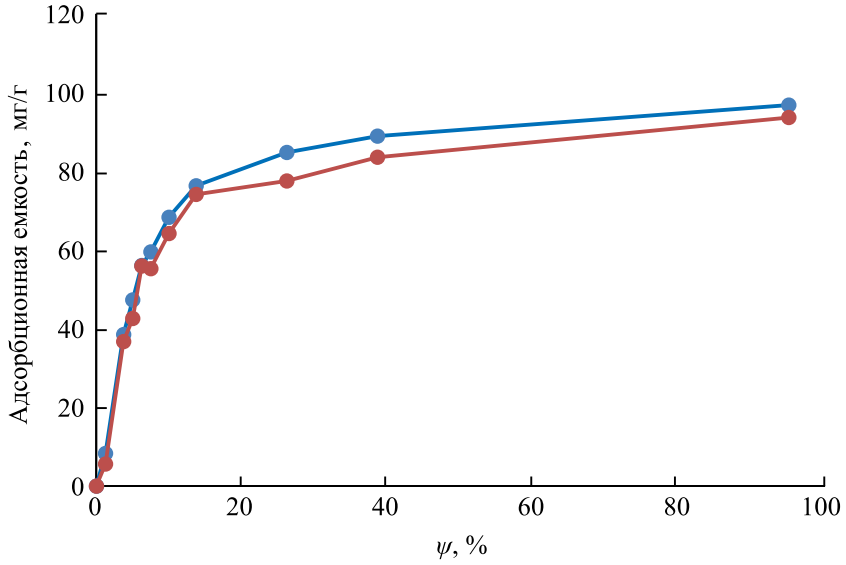

Рис. 13. Адсорбционная емкость по отношению к парам воды МОКС $Cu_3(BTC)_2$ № 5 (синяя линия) и № 6 (красная линия).

заключается в создании аналога классического термогравиметрического анализа (ТГА) МОКС путем использования QCML-сенсоров в качестве микровесов.

Анализ литературы показывает, что верхним пределом стабильности большинства МОКС является 300°C, реже (500 ± 50°C) [43]. Традиционные пьезокварцевые резонаторы работают в диапазоне минус 60–120°C, следовательно, для использования QCML-сенсоров в качестве микровесов ТГА необходимо повысить верхнее значение рабочего диапазона до 300–500°C. Однако они выполнены на резонаторах толщинно-сдвиговых колебаний и предполагают использование для исследования тонкопленочных материалов, что существенно ограничивает их применение для МОКС (см. Введение). Авторы имеют опыт разработки кварцевых сенсоров с верхним пределом рабочего диапазона 450°C, работающих на колебаниях, аналогичных рассмотренным в данной работе. Переход к более высоким температурам вплоть до 1000°C также реален, но потребует использования пьезорезонаторов из пьезокристаллов типа лангасит, лангатат, катангасит [44]. Кроме того, необходимо использование высокотемпературных компаундов, обеспечивающих прочные соединения до 500°C или 1000°C [45, 46].

Другое возможное применение метода связано с разработкой контейнеров лекарств [47, 48] и

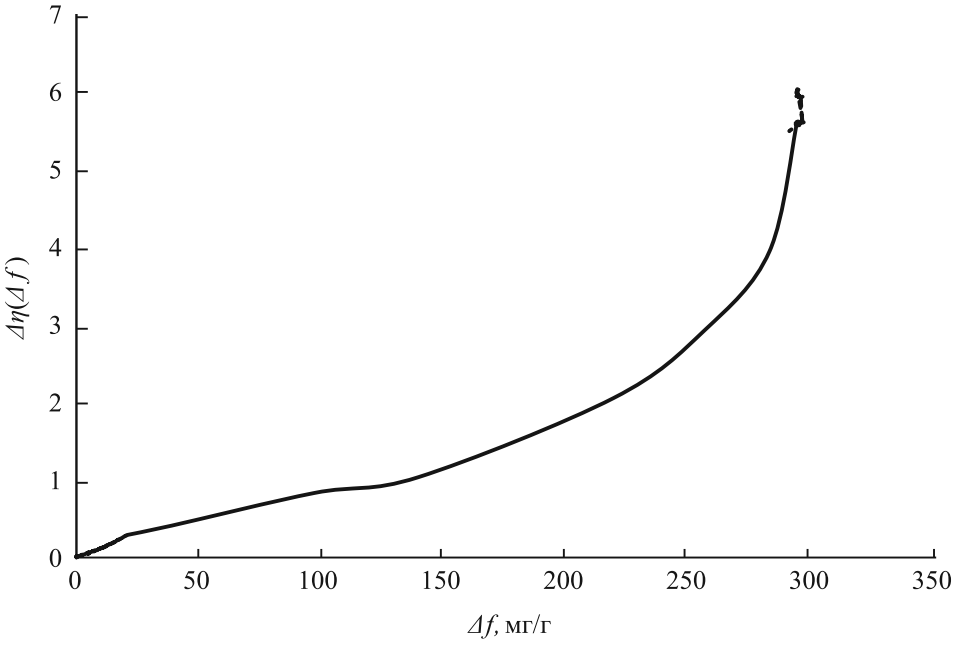

Рис. 14. Зависимость потерь от адсорбционной емкости Basolite Z205 под действием паров ацетона (сплошная линия) и при продувке сухим азотом (пунктир в конце зависимости).

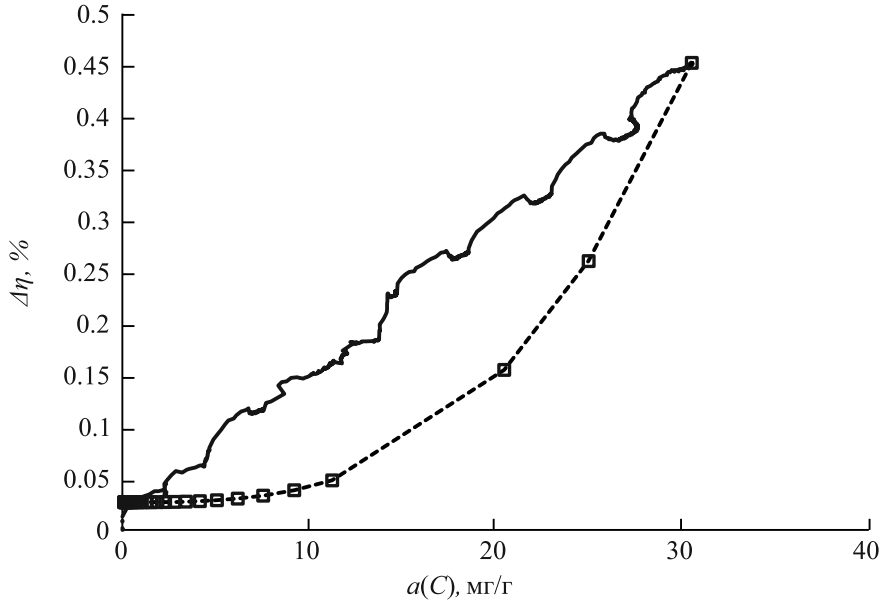

Рис. 15. Зависимость потерь от адсорбционной емкости $a(C)$ ZrBDC под действием паров воды (сплошная линия) и при продувке сухим азотом (пунктир).

может быть использовано для контроля времени высвобождения лекарства из разрабатываемых контейнеров, реализуемых на основе МОКС. Такое высвобождение удобно контролировать по изменяющимся параметрам КР, к которому присоединен фрагмент исследуемого МОКС-контейнера.

Наконец, метод может быть использован в промышленных системах, в которых могут применяться МОКС и другие адсорбенты, т.к. позволяет сигнализировать о начале потери адсорбционных свойств и останавливать процесс на раннем этапе критического развития.

Таким образом, проведенные исследования стабильности МОКС в парах растворителей показывают, что описанный метод прост, дешев, универсален и имеет перспективы дальнейшего развития.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН в соответствии с государственным заданием (Проект № 122011300053-8), планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 22-03-460-01), а также в Национальном исследовательском ядерном университете "МИФИ" в соответствии с индивидуальным инициативным планом исследовательской работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jasuja H., Burtch N.C., Huang Y.G. et al.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 633.
2. *DeCoste J.B., Peterson G.W., Schindler B.J. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11922.
3. *Low J.J., Benin A.I., Jakubczak P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15834.
4. *Feng L., Wang K.-Y., Day G.S. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 13087.
5. *Barea E., Montoro C., Navarro J.A.R.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5419.
6. *Lu C., Czanderna A.W.* Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances. Amsterdam, NL: Elsevier Science Publishers B.V. 1984.
7. *Rodahl M., Kasemo B.* // Review of Scientific Instruments. 1996. V. 67. № 9. P. 3238.
8. *Cooper M.A., Singleton V.T.* // J. of Molecular Recognition. 2007. V. 20. № 3. P. 154.
9. *Dixon M.C.* // J. of Biomolecular Techniques. 2008. V. 19. № 3. P. 151.
10. *Janshoff A., Galla H.J., Steinem C.* // Angewandte Chemie-International Edition. 2000. V. 39. P. 4004.
11. *Becker B., Cooper M.A.* // J. of Molecular Recognition. 2011. V. 24. № 5. P. 754.
12. *Ward M.D., Buttry D.A.* // Science. 1990. V. 249. P. 1000.
13. *Lack F., Willard G., Fair I.* // Bell System Technical Journal 1934. V. 13. P. 453.
14. https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/QCM200m.pdf
15. *Buttry D.A., Ward M.D.* // Chem. Reviews. 1992. V. 92. P. 1355–1379.
16. *Simonov V.N., Vlasov D.A., Fomkin A.A. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 609.
17. *Voinova M.V., Rodahl M., Jonson M. et al.* // Physica Scripta. 1999. V. 59. P. 391.
18. *Cho N.-J., Frank C.W., Kasemo B. et al.* // Nature Protocols. 2010. V. 5. P. 1096.
19. *Reviakine I., Johannsmann D., Richter R.P.* // Analytical Chemistry. 2011. V. 83. P. 8838.
20. *Rodahl M., Höök F., Fredriksson C. et al.* // Faraday Discussions. 1997. V. 107. P. 229.
21. *Domack A., Prucker O., Rühe J. et al.* // Physical Review E. 1997. V. 56. P. 680.
22. *Naranda J., Bracic M., Vogrin M.* // J. Funct. Biomater. 2022. V. 13. P. 159.
23. *Alassi A., Benammar M., Brett D.* // Sensors. 2017. V. 17. P. 2799.
24. *Burda I.* // Chemosensors. 2022. V. 10. P. 262.
25. *Wang L.* // Sensors and Actuators A: Physical. 2020. V. 307. P. 111984.
26. *Haghighi E., Zeinali S.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. V. 300. P. 110065.
27. *Liu Y., Fan Y., Hou C. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16370.
28. *Ma Z., Yuan T., Fan Y. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 4035.
29. *Фомкин А.А., Симонов В.Н.* Патент РФ № 2722975. Госреестр изобретений РФ, 05.06.2020.
30. *Simonov V.N., Artamonova S.D., Fomkin A.A. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. P. 670.
31. *Mason P., Thurston R.N.* Physical Acoustics. Principles and Methods / Edited by Warren. 1964. V. 1. P. 284.
32. *Соловцова О.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 56. № 6. С. 570.
33. *Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. et al.* // Adsorption Science and Technology. 2022. V. 2022. № 1. P. 1.
34. *Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е. и др.* Металлорганическая каркасная структура бензолтрикарбоксилата лантана (III) La-BTC и способ её получения / Патент РФ № 2796682.
35. *Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Tsivadze A.Y. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 12. P. 1507.
36. *Rao S.S.* Vibration of Continuous Systems. J. Wiley and sons. 2019. P. 816.
37. IEC60444-1:1986. Measurement of quartz crystal unit parameters by zero phase technique in a pi-network – Part 1: Basic method for the measurement of resonance frequency and resonance resistance of quartz crystal units by zero phase technique in a pi-network.
38. *Najam T., Shah S.S.A., Rahman M.M.* // Bioremediation for Environmental Sustainability. Toxicity. Mechanisms of Contaminants Degradation, Detoxification, and Challenges. 2021. P. 585.
39. *Li C., Chandresh A., Zhang Z. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. P. 2101947.
40. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 732 С.
41. *Biot M.A.* // The Journal of the Acoustical Society of America. 1956. V. 28. № 2. P. 168.
42. *Healy C., Patil K.M., Wilson B.H. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 419. P. 213388.
43. *Sun Y.-X., Sun W.-Y.* // J. Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. P. 823.
44. *Кугаенко О.М., Уварова С.С., Крылов С.А.* // Изв. РАН, сер. Физическая. 2012. Т. 76. № 11. С. 1406.
45. https://jbweld.co.za/product/extreme-heat-high-temp-exhaust-paste/
46. https://www.amazon.com/18854-Mortar-Building-Material-Black /dp / B0006 MX S4C
47. *Al Sharabati M., Sabouni R., Husseini G.A.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 277.
48. *Hamedi A., Caldera F., Trotta F. et al.* // Acta Scientific Pharmaceutical Sciences. 2019. V. 3. P. 96.