

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13042

Интерпретация изотерм адсорбции CO₂ на металлоорганических каркасах Cu₃(BTC)₂, MOF-2 и MOF-74

Елена Васильевна Бутырская[✉], Алина Андреевна Пашенко

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bev5105@yandex.ru[✉]

Аннотация. Модель кластерной адсорбции применена к интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа на металл-органических каркасах MOF-2, MOF-74 и Cu₃(BTC)₂. Согласно данной модели на сорбенте формируются мономеры, димеры, кластеры из n-молекул из мономерных молекул сорбтива. Физико-химическая обоснованность адсорбции в форме кластеров заключается в том, что формирование кластеров сорбата обеспечивает более высокую энергию адсорбции по сравнению с фиксацией отдельных молекул вследствие снижения энергии системы за счет вклада в энергию адсорбции сорбат-сорбатных связей. Уравнение изотермы кластерной адсорбции получено аналитически в предыдущих работах, его параметрами являются коэффициенты равновесия реакций образования мономеров и кластеров сорбата, емкость монослоя и структурные характеристики кластеров сорбата, последнее позволяет оценить структуру сорбата. Для однослойной кластерной адсорбции разработан графический способ определения параметров и введен критерий, позволяющий на основе экспериментальных сорбционных данных выявить является ли монослойная адсорбция кластерной или адсорбцией индивидуальных молекул (Ленгмюр). Показано, что для системы Cu₃(BTC)₂ - CO₂ площадь поверхности сорбента достаточна для однослойного покрытия и адсорбция является однослойной. Для анализа характера адсорбции этой системы использован критерий кластеризации, подтвердивший формирование на сорбенте кластеров сорбата. Показано, что при адсорбции на Cu₃(BTC)₂ кластеры сорбата состоят из 3-4 молекул. Для системы Cu₃(BTC)₂ - CO₂ параметры уравнения изотермы определены графически и методом наименьших квадратов. Параметры изотермы адсорбции CO₂ на MOF-2 и MOF-74 найдены методом наименьших квадратов. Показано, что в этом случае адсорбция является двухслойной. На MOF-2 формируются кластеры ~ из 2-3 молекул углекислого газа, из которых ~ 2 молекул лежат в 1 слое и ~ 1 молекула во втором. На поверхности MOF-74 в основном находятся кластеры из 2 молекул с 1-2 молекулами в первом слое.

Ключевые слова: адсорбция, углекислый газ, металл-органические каркасы, изотермы адсорбции, модель кластерной адсорбции, однослойная адсорбция, многослойная адсорбция.

Для цитирования: Бутырская Е.В., Пашенко А.А. Интерпретация изотерм адсорбции CO₂ на металлоорганических каркасах Cu₃(BTC)₂, MOF-2 и MOF-74 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 305-315. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13042>

Original article

Interpretation of CO₂ adsorption isotherms on metal-organic frameworks Cu₃(BTC)₂, MOF-2 and MOF-74

Elena V. Butyrskaya[✉], Alina A. Pashenko

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, bev5105@yandex.ru[✉]

Abstract. The cluster adsorption model is applied to interpret the adsorption isotherms of carbon dioxide on the metal-organic frameworks MOF-2, MOF-74 and Cu₃(BTC)₂. According to this model, monomers, dimers, and clusters of n-molecules from monomeric molecules of the sorbate are formed on the sorbent. The physico-chemical justification for adsorption in the form of clusters is that the formation of sorbate clusters provides a

higher adsorption energy compared to the fixation of individual molecules due to a decrease in the energy of the system due to the contribution of sorbate-sorbate bonds to the adsorption energy. The equation of the cluster adsorption isotherm was obtained analytically in previous works; its parameters are the equilibrium coefficients of the reactions of formation of monomers and sorbate clusters, the capacity of the monolayer and the structural characteristics of the sorbate clusters; the latter allows one to estimate the structure of the sorbate. For single-layer cluster adsorption, a graphical method for determining the parameters has been developed and a criterion has been introduced that allows one to determine, based on experimental sorption data, whether the monolayer adsorption is cluster adsorption or adsorption of individual molecules (Langmuir). It has been shown that for the $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ - CO_2 system, the sorbent surface area is sufficient for a single-layer coating and the adsorption is single-layer. The clustering criterion that confirmed the formation of sorbate clusters on the sorbent has been used to analyze the adsorption nature of this system. It has been shown that during adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, the sorbate clusters consist of 3-4 molecules. For the $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ - CO_2 system, the isotherm equation parameters have been determined graphically and by the least-squares method. The CO_2 adsorption isotherm parameters on MOF-2 and MOF-74 have been found by the least-squares method. It has been shown that in this case the adsorption is two-layer. On MOF-2, clusters of ~2-3 carbon dioxide molecules are formed, of which ~2 molecules are in the first layer and ~1 molecule in the second. On the surface of MOF-74, there are mainly clusters of 2 molecules with 1-2 molecules in the first layer.

Keywords: adsorption, carbon dioxide, organometallic frameworks, adsorption isotherms, cluster adsorption model, single-layer adsorption, multilayer adsorption.

For citation: Butyrskaya E.V., Pashenko A.A. Interpretation of CO_2 adsorption isotherms on metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, MOF-2 and MOF-74. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 305-315. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13042>

Введение

Извлечение CO_2 из производственных выбросов в настоящее время является одной из ключевых задач охраны окружающей среды. Данная задача может быть решена адсорбционными методами при наличии адсорбентов с достаточно большой селективностью и адсорбционной емкостью. До недавнего времени наиболее эффективным способом выделения CO_2 из газов считалась аммиачная абсорбция [1,2]. В последнее время опубликовано множество научных работ, в которых сообщалось об эффективности использования нового класса пористых материалов-металлоорганических каркасов (MOF) для целей извлечения парниковых газов [3-5]. Информация о взаимодействиях углекислого газа и MOFs может быть получена из изотерм адсорбции, однако детальная интерпретация изотерм адсорбции систем MOF – CO_2 представлена недостаточно. В литературе представлены работы, в которых анализируются изотермы адсорбции CO_2 с использованием классических моделей (ВЕТ, Генри, изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха) [6,7], однако эти подходы по мнению авторов не всегда позволяют адек-

ватно описать влияние локальных взаимодействий и гибкости каркаса. Модель Ленгмюра и Генри не учитывает возможность образования кластеров сорбата, в модели БЭТ кластеры сорбата содержат 1 молекулу в каждом слое, что не всегда характерно для реальных процессов адсорбции. Другие модели не выводятся аналитически и их параметры не имеют четкого физико-химического смысла [8]. Кроме того, ни одна из перечисленных моделей не позволяет оценить структуру сорбата на поверхности сорбента. Углубление знаний о взаимодействиях углекислого газа и MOFs может быть достигнуто из анализа изотерм адсорбции, что определяет актуальность применения к интерпретации изотерм более реалистичных моделей.

В настоящей работе для интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа на MOFs использована модель кластерной адсорбции, учитывающая межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата [9-12]. Физико-химическая обоснованность адсорбции в форме кластеров заключается в том, что формирование кластеров сорбата обеспечивает более высокую энергию адсорбции по сравнению с фиксацией отдельных молекул за счет снижения энергии системы

при взаимодействии молекул сорбата между собой. Уравнение изотермы кластерной адсорбции получено аналитически [9-12], его параметры имеют ясный физико-химический смысл. Данными параметрами являются коэффициенты равновесия реакций образования мономеров и кластеров сорбата, емкость монослоя и структурные характеристики кластеров. Последнее является важной особенностью уравнения кластерной адсорбции, поскольку позволяет оценить структуру кластеров сорбата на основе анализа экспериментальных изотерм.

Важным частным случаем кластерной адсорбции является монослойная кластерная адсорбция, когда все кластеры сорбата располагаются в первом слое сорбента. При этом в пористых системах один адсорбционный центр может взаимодействовать с несколькими молекулами сорбата вследствие наличия вблизи центров свободного пространства. Монослойная адсорбция имеет место, если площадь поверхности сорбента достаточна для однослойного покрытия или взаимодействие между молекулами сорбата первого и второго слоев достаточно малы. В работе [13] введен критерий, позволяющий на основе экспериментальных сорбционных данных выявить является ли монослойная адсорбция кластерной или адсорбцией индивидуальных молекул (Ленгмюр).

Микропористые металлоорганические каркасы (MOF) представляют собой новое поколение многообещающих адсорбентов, способных значительно повысить эффективность удаления углекислого газа благодаря высокой селективности. Эти материалы демонстрируют высокую способность к захвату CO_2 , особенно в диапазоне давлений от 5 до 40 бар, что делает их особенно подходящими для разделения паров CO_2 и водорода. Углекислый газ образуется в процессе сжигания угля или углеводородных соединений, при ферментации жидкостей, при гниении органических веществ, выделяется

при дыхании. На угольных электростанциях, где основным топливом является уголь, в атмосферу выбрасывается множество загрязняющих веществ, включая CO_2 . Одним из эффективных решений является предварительное улавливание CO_2 – еще до процесса сгорания топлива – в рамках технологии газификации с комбинированным циклом (IGCC). В такой системе CO_2 может быть эффективно отделён от водорода и выведен из процесса. Дополнительным преимуществом MOF является особенность их поверхности, обеспечивающая более сильное взаимодействие с молекулами CO_2 , что повышает эффективность адсорбции. Благодаря этим качествам MOF всё активнее интегрируются в различные промышленные процессы, включая газоразделение и очистку газа.

Целью настоящей работы являлась интерпретация изотерм адсорбции углекислого газа металлоорганическими каркасами MOF-2, MOF-74 и $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ при 25°C в рамках модели кластерной адсорбции, учитывающей межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата и позволяющей оценить структуру сорбата на поверхности сорбента. Интерпретация экспериментальных изотерм позволяет выявлять особенности адсорбции, что важно для выбора эффективного сорбента для извлечения газов, применения адсорбции в хранении газов, катализе и других областях.

Экспериментальная часть

Методы. Модель кластерной адсорбции. Модель кластерной адсорбции [9-13] описывает как монослойную, так и многослойную адсорбцию, которая заключается в формировании мономеров, димеров, кластеров из n -молекул на сорбенте из мономерных молекул сорбтива. На начальном этапе физической адсорбции молекулы сорбата независимо фиксируются на поверхности сорбента. Однако с увеличением давления новые мо-

лекулы сорбата начинают присоединяться к уже адсорбированным молекулам, что увеличивает энергию адсорбции за счет вклада в понижение энергии системы при адсорбции связей сорбат-сорбат. Уравнения реакций кластерной адсорбции молекул сорбата А на сорбенте S имеют вид:

$$\begin{cases} S + A = SA \\ \dots \\ S + iA = SA_i \\ \dots \\ S + nA = SA_n \end{cases} \quad (1)$$

где i – количество молекул в каждой из возможных конфигураций кластеров, n – максимальное число молекул, которое может входить в один кластер сорбата.

В общем случае уравнение изотермы адсорбции, соответствующей реакциям (1) имеет вид [9-13]

$$q = q_m \frac{K_1 P + \frac{2}{m_2} K_2 P^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i P^i + \dots + \frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n}, \quad (2)$$

где q – величина адсорбции при равновесном давлении P ; равновесное давление P – давление пара вещества, находящегося в равновесии с адсорбированной фазой на поверхности адсорбента при данной температуре, q_m – емкость монослоя, K_i – коэффициенты равновесия реакций (1); $i=1, 2, \dots, n$ – число молекул в кластерах сорбата; m_i – число молекул в первом слое кластера из i – молекул. Наличие члена P^i в уравнении изотермы означает, что на поверхности сорбента находятся кластеры из i молекул, и наоборот, если на поверхности находятся кластеры из i молекул уравнение изотермы содержит член P^i . Параметры i и m_i являются структурными характеристиками кластеров сорбата, их определение из условия наилучшего согласования уравнения (2) с экспериментальной изотермой позволяет оценить структуру кластеров сорбата на поверхности сорбента.

Уравнение монослойной кластерной адсорбции получается из (2) при условии, что число молекул в кластере i равно

числу молекул в первом слое m_i ($\frac{i}{m_i} = 1$) и имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n} \quad (3)$$

Установление механизма монослойной адсорбции. Уравнение монослойной кластерной адсорбции (3) может быть записано в форме уравнения Ленгмюра [13]:

$$q = q_m \frac{K(P)P}{1 + K(P)P}, \quad (4)$$

где $K(P) = K_1 + \dots + K_i P^{i-1} + \dots + K_n P^{n-1}$. (5)

Коэффициенты K_1, K_2, \dots, K_n , функции $K(P)$ (5) имеют ясный физико-химический смысл: они представляют собой коэффициенты равновесия реакций (1).

Из (5) следует, что при монослойной кластерной адсорбции функция $K(P)$ возрастает согласно степенному закону с увеличением давления P .

В случае однослойной адсорбции Ленгмюра уравнение изотермы имеет вид

$$q = q_m \frac{K_L P}{1 + K_L P}$$

и коэффициент равновесия Ленгмюра K_L не зависит от давления.

Функция $K(P)$ может быть найдена табличным образом из данных сорбционного эксперимента [13] по формуле, вытекающей из уравнения изотермы (4):

$$K(P) = \frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P}. \quad (6)$$

где q – величина адсорбции, P – равновесное давление, соответствующее адсорбции q , q_m – емкость монослоя, значение которой при однослойной адсорбции приблизительно соответствует величине адсорбции на емкостном плато.

Таким образом характер однослойной адсорбции (кластерная или адсорбция индивидуальных молекул, Ленгмюр) может быть выявлен из данных, полученных при построении изотермы. Именно, рост функции $K(P)$ от P , найденной из (6) и экспериментальных данных, означает кластерную адсорбцию, а ее независимость от P означает применимость модели Ленгмюра и адсорбцию не связанных друг с другом молекул.

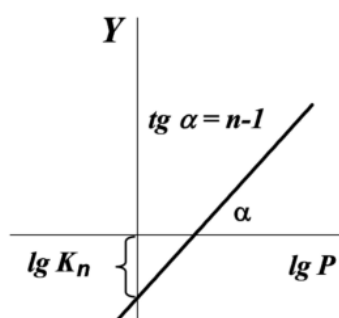


Рис. 1. Определение параметров K_n и n графическим методом.
Fig. 1. Determination of the parameters K_n and n by the graphical method.

Упрощенное уравнение однослойной кластерной адсорбции. Экспериментальные изотермы однослойной адсорбции часто хорошо описываются упрощенным уравнением [13], которое получается из (3), если в нем оставить только члены, содержащие первую и максимальную степень давления:

$$q = q_m \frac{K_1 P + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} = q_1 + q_n \quad (7)$$

где K_1 – коэффициент равновесия реакции $S + A = SA$, описывающей фиксацию на сорбенте мономеров, K_n – коэффициент равновесия реакции $S + nA = SA_n$, описывающей формирование кластеров из максимального числа молекул n в первом адсорбционном слое.

$q_1 = q_m \frac{K_1 P}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию мономеров,

$q_n = q_m \frac{K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию кластеров.

Уравнение (7) описывает фиксацию мономеров и кластеров максимального возможного размера в первом слое сорбента. Мономеры сорбируются на наиболее реакционноспособных участках сорбента (конечные участки, дефекты и т.п.), которые имеются у большинства сорбентов. Сорбат в форме кластеров часто сорбируется на остальных участках (т.е. более однородной поверхности, остающейся после вычитания конечных участков и дефектов из полной поверхности сорбента). Формирование кластеров максимального размера приводит к наиболь-

шему снижению энергии системы в процессе адсорбции, поскольку такие кластеры имеют больше межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбат, которые вносят значительный вклад в энергию адсорбции. Преимущество упрощенного уравнения однослойной адсорбции состоит в том, что его параметры могут быть найдены графически. А именно, преобразованием уравнения (7) его можно привести к линейной форме [13]

$$\lg \left(\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P} - K_1 \right) = \lg K_n + (n - 1) \lg P, \quad (8)$$

Функция $Y = \lg \left(\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P} - K_1 \right)$ линейно зависит от $\lg P$, (рис. 1). Коэффициент равновесия K_1 в данной работе вычислялся по формуле (9) с использованием первой точки (P_1, q_1) экспериментальной изотермы

$$K_1 \approx \frac{q_1}{q_m - q_1} \frac{1}{P_1}. \quad (9)$$

поскольку $K(P) \approx K_1$, при малых P , согласно (4). В случае использования упрощенного уравнения (7), концентрационная функция $K(P)$ имеет вид

$$K(P) = K_1 + K_n P^{n-1}. \quad (10)$$

Определение параметров K_n и n из графика линеаризованного уравнения (8) представлено на рис. 1. Если функция (8) отклоняется от линейной функции в областях низкого давления или емкостного плато, их следует исключить при графическом определении параметров, поскольку:

- в области низких давлений выражение под знаком логарифма в (8) стремится к 0, а Y стремится к $-\infty$;

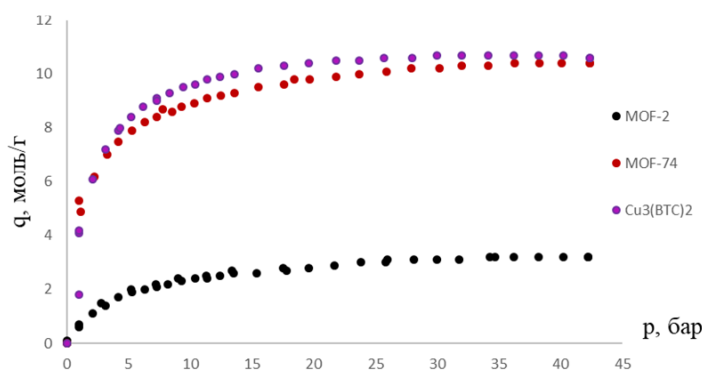


Рис. 2. Экспериментальные изотермы адсорбции углекислого газа на исследуемых сорбентах [14]

Fig. 2. Experimental isotherms of carbon dioxide adsorption on the studied sorbents [14]

• в области емкостного плато $q \sim q_m$ и выражение $\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P}$ стремится к $-\infty$; поэтому незначительные ошибки в определении экспериментальных данных в этих областях могут привести к существенным погрешностям при определении параметров изотермы (7) графическим методом.

Многослойная кластерная адсорбция. Когда на поверхности сорбента образуются многослойные кластеры, коэффициенты перед $K_i P^i$ в числителе уравнения (2) отличаются от 1. Они равны отношению количества молекул в кластере (i) к количеству молекул в первом слое (m_i) кластеров из i молекул, то есть они определяются структурой кластеров. Упрощенное уравнение изотермы многослойной кластерной адсорбции аналогично (7) имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 P + \frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} = q_1 + q_n. \quad (11)$$

$q_1 = q_m \frac{K_1 P}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию мономеров,

$q_n = q_m \frac{\frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию кластеров.

В этом случае параметры изотермы (11) не могут быть найдены графически, поскольку отличие коэффициента $\frac{n}{m_n}$ в числителе от 1 не позволяет линеаризовать уравнение (11). По этой же причине

уравнение (11) не может быть записано в форме уравнения Ленгмюра (4).

Обсуждение результатов

В настоящей работе модель кластерной адсорбции применена к интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа металлоорганическими каркасами $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, MOF-2 и MOF-74, полученными экспериментально в [14] и выявлен механизм адсорбции (кластерная или адсорбция Ленгмюра). Экспериментальные изотермы адсорбции [14] представлены на рис. 2.

Расчет количества CO_2 для однослойного покрытия. Для однослойной адсорбции необходимо, чтобы площадь поверхности исследуемых сорбентов была достаточной для монослойного покрытия. Для исследуемой адсорбции рассчитано количество углекислого газа, требуемого для полного покрытия поверхности сорбента в один слой газа q_{mono} по формуле:

$$q_{\text{mono}} = \frac{S}{\sigma N_A},$$

где $\sigma = 21.8 \text{ \AA}^2$ – площадь поперечного сечения молекулы CO_2 [15], S – площадь поверхности адсорбентов, N_A – число Авогадро. Площадь поверхности исследуемых сорбентов взята из работы [14].

$$q_{\text{mono}} = \frac{1781}{21.8 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 13.57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$$

[для $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$].

$$q_{\text{mono}} = \frac{345}{21.8 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$$

[для MOF-2].

Таблица 1. Характеристики исследуемых адсорбентов

Table 1. Characteristics of the investigated adsorbents

Адсорбент	Поглощение CO ₂ (ммоль/г) при 42 бар [14]	Площадь поверхности S, (м ² /г) [14]	q _{моно} , ммоль/г
Cu ₃ (BTC) ₂	10.6	1781	13.57
MOF-2	3.2	345	2.63
MOF-74	10.4	816	6.22

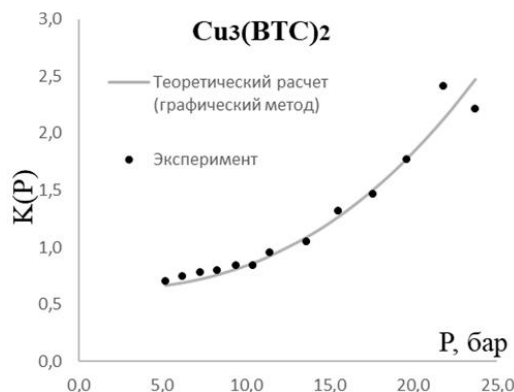


Рис. 3. Зависимость $K(P)$ системы Cu₃(BTC)₂ - CO₂, рассчитанная по формуле (6) (точки) и (10) (сплошная линия): для двух значений q_m . $K(P)$ рассчитано по формуле (6) с использованием значений максимальной экспериментальной загрузки, а также по формуле (10) с использованием параметров, найденных графически. Данные приведены в Табл.2

Fig. 3. Dependence $K(P)$ of the Cu₃(BTC)₂ - CO₂ system, calculated using the formula (6) (dots) and (10) (solid line): for two values of q_m . $K(P)$ is calculated by formula (6) using the values of the maximum experimental load, as well as by formula (10) using the parameters found graphically. The data is shown in Table 2.

$$q_{\text{моно}} = \frac{816}{21.8 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 6.22 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \\ \text{[для MOF-74].}$$

Значения $q_{\text{моно}}$ для Cu₃(BTC)₂ достаточно близки к загрузке CO₂ при максимальном давлении (табл. 1). Таким образом, площадь поверхности сорбента достаточна для однослойного покрытия, адсорбция углекислого газа на Cu₃(BTC)₂ является однослойной и для интерпретации изотермы адсорбции можно применить формулы (7), (10) и сформулированный выше экспериментальный критерий кластеризации.

Для MOF-2 и MOF-74 поглощение CO₂ при 42 бар (максимальное давление) превышает количество молекул углекислого газа в первом слое адсорбента (табл. 1). Для данной системы необходимо использовать модель многослойной адсорбции (11).

Расчет концентрационной функции системы Cu₃(BTC)₂ – CO₂. В этом разделе на рис. 3 представлена зависимость кон-

центрационной функции $K(P)$ от давления, рассчитанная по формулам (6) (экспериментальная функция) и (10) (теоретическая функция) однослойной адсорбции CO₂ на Cu₃(BTC)₂. При расчете по формуле (10) использованы коэффициенты равновесия, представленные в табл. 2. Точками на рис. 3 представлены экспериментальные зависимости, рассчитанные по формуле (6), линией представлена концентрационная функция с параметрами K_1 , K_n и n , определенными графическим методом для сорбента Cu₃(BTC)₂ (табл. 2).

Как следует из рис. 3 концентрационная функция $K(P)$ существенно возрастает по мере увеличения давления, что позволяет сделать вывод о кластеризации молекул CO₂ при однослойной адсорбции на Cu₃(BTC)₂. Структура образующихся при адсорбции кластеров проанализирована в следующем разделе.

Таблица 2. Параметры изотерм адсорбции для кластерной модели

Table 2. Parameters of adsorption isotherms for the cluster model

	q_m , ммоль/г	n	K_1	K_n	R^2	m_n
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$						
граф*	10.70	3.491	0.621	0.0007	0.9993	
МНК**	10.76	3.028	0.621	0.0020	0.9996	
MOF-2						
МНК***	3.00	2.52	0.278	1.2862e-03	0.9982	2.07
MOF-74						
МНК***	6.65	2.03	1.748	0.1909	0.9997	1.21

*Линеаризация уравнения (7); ** МНК для модели однослойной адсорбции; ***МНК для модели многослойной адсорбции

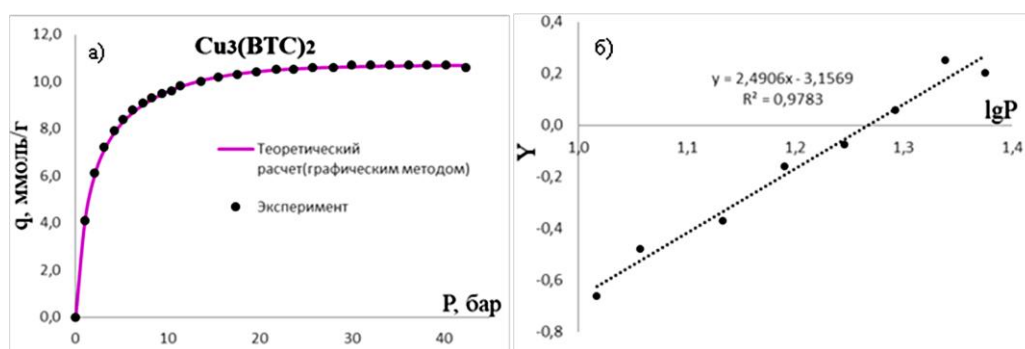


Рис. 4. (а) Экспериментальная (точки) [14] и рассчитанная (сплошная линия) изотермы адсорбции углекислого газа на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ с параметрами, определенными графическим методом; (б) изотерма адсорбции CO_2 на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в координатах линейной формы.

Fig. 4. (a) Experimental (dots) [14] and calculated (solid line) isotherms of carbon dioxide adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with parameters determined by the graphical method; (b) isotherms of CO_2 adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ in linear coordinates.

Определение параметров изотерм адсорбции. Система $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - \text{CO}_2$. Для данной системы изотерма адсорбции аппроксимировалась упрощенным уравнением кластерной адсорбции (7). Параметры изотермы найдены графическим методом и методом наименьших квадратов (МНК) из условия наилучшего согласования экспериментальной изотермы и уравнения (7). Для графического определения параметров изотермы адсорбции CO_2 на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ на рис.4а построен график зависимости функции $Y = \lg\left(\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P} - K_1\right)$ от $\lg P$ для средней части изотермы адсорбции. Данная зависимость $Y(P)$ представлена на рис.4б.

Параметры изотермы, найденные графическим методом представлены в табл. 2. В этой же таблице представлены параметры исследуемой изотермы, найденные методом наименьших квадратов.

Особенность применения МНК в обработке данных – это минимизация суммы квадратов отклонений теоретической изотермы (7) от экспериментальной для получения наилучших параметров модели с применением численных и аналитических методов. В работе нахождение параметров (7) методом МНК осуществлено с помощью программы Datafit. Параметры, найденные графически и методом МНК близки друг к другу, хотя отличия имеются и изотермы с параметрами МНК лучше воспроизводят экспериментальные изотермы, что следует из анализа величин R^2 (табл. 2). Поскольку параметр изотермы n в (7) означает число мономеров CO_2 в кластерах сорбата, из (7) следует, что сорбат адсорбируется на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в форме мономеров и кластеров из 3-4 молекул в первом слое сорбента.

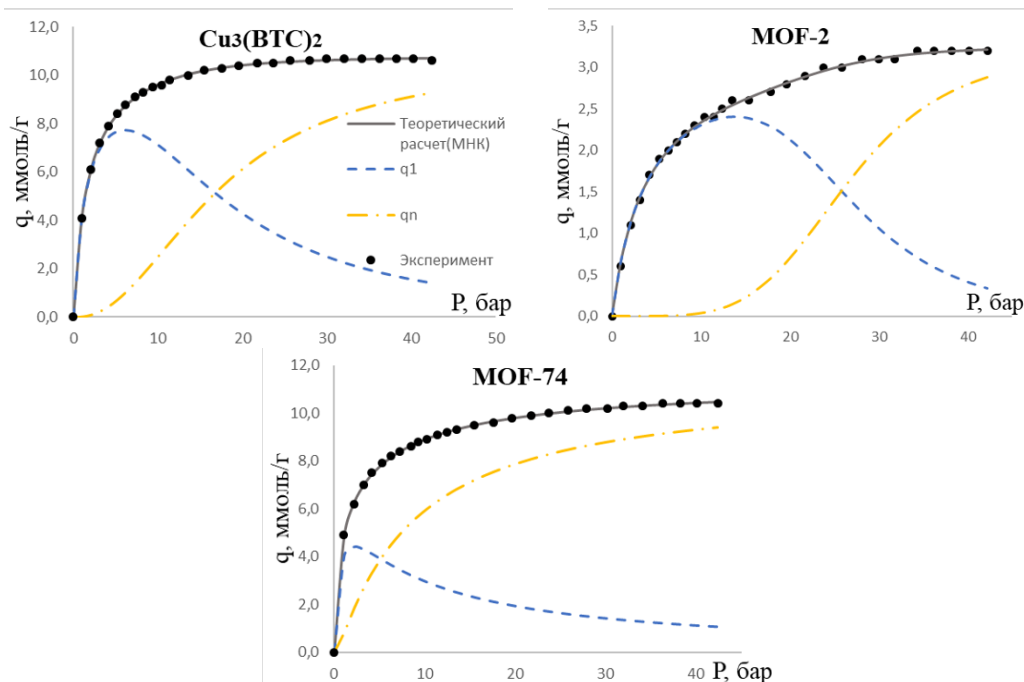


Рис. 5. Экспериментальные (точки) [14] и рассчитанные (сплошная линия) изотермы адсорбции углекислого газа на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(7)$; MOF-2, MOF-74 (11); с параметрами, найденными МНК, а также разложение изотерм на парциальные вклады: q_1 и q_n – вклады в изотермы адсорбции мономеров и кластеров соответственно.

Fig. 5. Experimental (dots) [14] and calculated (solid line) isotherms of carbon dioxide adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(7)$; MOF-2, MOF-74 (11); with parameters found by OLS, as well as decomposition of isotherms into partial contributions: q_1 and q_n – contributions to the adsorption isotherms of monomers and clusters, respectively.

Системы MOF-74 и MOF-2– CO_2 . Для данных систем изотермы адсорбции аппроксимировались упрощенным уравнением многослойной адсорбции (11), параметры которого найдены методом МНК и представлены в таблице 2.

Поскольку n означает число молекул в сорбированных кластерах, а m_n – число молекул в первом слое, из табл. 2 следует, что на MOF-2 формируются кластеры ~ из 2-3 молекул ($n=2.52$), 2 из которых лежат в 1 слое ($m_n=2.07$), т.е. адсорбция близка к однослойной. Это согласуется с незначительным различием максимального поглощения (3.2 ммоль/г) и количества CO_2 , требуемого для покрытия поверхности в один слой $q_{\text{моно}}$ (2.63 ммоль/г), табл. 1.

Для MOF-74 значения $n=2.03$ и $m_n=1.21$ (табл. 2) свидетельствуют о том, что на поверхности в основном находятся кластеры из 2 молекул с 1-2 молекулами

в первом слое, имеется незначительное число кластеров из 3-х молекул с 1-2 молекулами в первом слое.

Изотермы адсорбции могут быть разложены на парциальные вклады, что представлено на рис. 5 для изотерм с параметрами, найденными методом МНК. Пунктирная линия (q_1), рис. 5, представляет вклад в адсорбцию мономеров, пунктирная линия с точками (q_n) отражает вклад кластеров. Таким образом, в области низких давлений адсорбируются отдельные молекулы углекислого газа, что показывают парциальные вклады q_1 в изотерму адсорбции на рис. 5, в области высоких давлений на поверхности формируются кластеры сорбата, кривая q_n .

Заключение

Извлечение CO_2 из дымовых газов в настоящее время является ключевым вопросом защиты окружающей среды. Его

эффективное извлечение адсорбцией под давлением металлоорганическими каркасами, выявленное в литературе, обуславливает задачу исследования сорбционных взаимодействий MOFs с данным парниковым газом.

В работе модель кластерной адсорбции применена к интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа на MOF-2, MOF-74 и $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Наиболее эффективным сорбентом из исследованных для целей улавливания CO_2 является $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Показано, что углекислый газ адсорбируется на исследованных MOFs в форме мономеров и кластеров различных размеров. Адсорбция в форме мономеров имеет место при низких давлениях, при высоких давлениях на поверхности в основном находятся кластеры сорбата, что следует из анализа расчета парциальных вкладов в адсорбцию.

При адсорбции на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ формируется 1 слой сорбата, кластеры сорбата состоят из 3-4 молекул. Кластеризация сорбата на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ подтверждена расчетом зависимости экспериментальной концентрационной функции $K(P)$ от давления, возрастание которой при увеличении давления подтвердило наличие на по-

верхности кластеров сорбата. Равновесные параметры адсорбции и число молекул кластерах найдены графически и методом наименьших квадратов, результаты обоих методов хорошо согласуются друг с другом.

Равновесные параметры адсорбции и число молекул в кластерах сорбата при адсорбции на MOF-2 и MOF-74 найдены методом наименьших квадратов. Показано, что в этом случае адсорбция является двухслойной. На MOF-2 формируются кластеры ~ из 2-3 молекул углекислого газа, из которых ~ 2 молекул лежат в 1 слое и ~ 1 молекула во втором, т.е. адсорбция близка к однослойной. На поверхности MOF-74 в основном находятся кластеры из 2 молекул с 1-2 молекулами в первом слое. Для более точного определения структуры кластеров систем MOF-74 и MOF-2 – CO_2 необходимы дополнительные исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

4. Safaei M., Foroughi M. M., Ebrahimipour N., Jahani S., Omid A., Khatami M. / A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *Trends Anal. Chem.* 2019; 118: 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>

5. Saura-Sanmartin A., Pastor A., Martinez-Cuezva A., CutillasFont G., Alajarin M., Berna J. Mechanically interlocked molecules in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2022; 51: 4949-4976. <https://doi.org/10.1039/D2CS00167E>

6. Maia R.A., Louis B., Gao W., Wang Q. CO_2 adsorption mechanisms on MOFs: a case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework. *React. Chem. Eng.* 2021; 6: 1118-1133. <https://doi.org/10.1039/D1RE00090J>

Список литературы/References

1. Resnik K.P., Yeh J.T., Pennline H.W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO_2 , SO_2 and NO_x . *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 2004; 4(1): 89-104. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2004.004634>

2. Yeh J.T., Resnik K.P., Rygle K., Pennline H.W. Semibatch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia. *Fuel Process. Technol.* 2005; 86(10): 1533-1546. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.015>

3. Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., Yaghi O. M. The Chemistry and Applications of Metal Organic Frameworks. *Science*. 2013; 341: 974-988. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>

7. Mahdavi H., Robin A., Eden N.T. Engineering Insights into Tailored Metal-Organic Frameworks for CO₂ Capture in Industrial Processes. *Langmuir*. 2024; 40(33): 17387-17395. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01500>
8. Gheytnazadeh M., Baghban A., Habibzadeh S. Towards estimation of CO₂ adsorption on highly porous MOF-based adsorbents using Gaussian process regression approach. *Sci. Rep.* 2021; 11: 15710. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95246-6>
9. Butyrskaya E.V. Single-layer cluster adsorption model and its application for the estimation of the CO₂ structure on metal-organic frameworks. *Mater. Today Commun.* 2022; 33: 104327. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104327>
10. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2019; 143: 276-287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>
11. Zapryagaev S.A. Cluster model of the step-shaped adsorption isotherm in metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021; 322: 111146. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111146>
12. Le, D.T., Butyrskaya, E.V., Eliseeva, T.V. Sorption Interaction between Carbon Nanotubes and Histidine Enantiomers in Aqueous Solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2021; 95: 2280-2286. <https://doi.org/10.1134/S003602442111011X>
13. Butyrskaya E. Understanding the mechanism of monolayer adsorption from isotherm. *Adsorption*. 2024; 30: 1395-1406. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00512-4>
14. Millward A.R., Yaghi O.M. Metal-Organic frameworks with exceptionally high capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 17998-17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>
15. McClellan A.L., Harnsberger I.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 1967; 23: 577-599.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Бутырская – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

E.V. Butyrskaya – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

А.А. Пашенко – студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

A.A. Pashenko – student of the Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 08.02.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 08.02.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.