

## Металлорганические каркасные структуры и композиты на их основе: особенности строения, методы синтеза, электрохимические свойства и перспективы (обзор)

© 2024 г. Д. Г. Муратов<sup>1,2</sup>, Л. В. Кожитов<sup>2</sup>✉, И. В. Запороцкова<sup>3</sup>,  
А. В. Попкова<sup>4</sup>, В. В. Слепцов<sup>5</sup>, А. В. Зорин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,  
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

<sup>3</sup> *Волгоградский государственный университет,  
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация*

<sup>4</sup> *Научно–производственное объединение «Луч»,  
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

<sup>5</sup> *Московский авиационный институт,  
Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: kozitov@misis.ru

**Аннотация.** Представлен обзор различных видов металлорганических каркасов (МОК) и особенностей их структуры, представлена классификация. Рассмотрены основные методы и подходы к синтезу как самих МОК, так и композиционных материалов на их основе.

Структура МОК представляет собой регулярную трехмерную решетку, образованную органическими линкерами и металлическими кластерами. На примере анализа литературных данных по синтезу МОК и изучению их структуры показано, что характер взаимосвязей и типы металлов могут существенным образом влиять на пространственное построение и размер кристаллов МОК: они могут быть нано–, микро– и мезоразмерными, плотными и пористыми, объемными и слоистыми. Это все определяет их широкий спектр свойств и возможности применения.

Рассмотрены перспективы и способы управления и контроля формы кристаллов, их размера и пространственным взаимосвязям между органическими компонентами и ионами металлов. Основное внимание уделено цеолитоподобным каркасам (ZIF) как наиболее интересным с точки зрения строения, синтеза и применения в качестве материалов для электрохимических источников тока. Рассмотрены возможности модификации и контроля свойств этих МОК и композиционных материалов на их основе за счет управления составом, создания пористых структур и внедрения в них примесей, в том числе и с магнитными свойствами. Представлены различные варианты синтеза сложных композиционных материалов путем контролируемого пиролиза МОК как простого и масштабируемого процесса. Продемонстрировано влияние условий термообработки на конечные свойства, а также перспективы использования таких материалов в приложении электрохимии.

© 2024 National University of Science and Technology “MISIS”.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

В качестве одного из вариантов изменения свойств МОК и композиционных материалов на их основе представлен подход, основанный на легировании МОК со структурой ZIF-67 другим металлом. В частности, научным коллективом авторов реализован синтез кобальтовых МОК, в которых кобальт частично замещен марганцем на стадии синтеза. Помимо этого, использована простая методика синтеза путем соосаждения в водном растворе, модифицированная ультразвуковым воздействием, которое сокращает продолжительность синтеза. Электрохимические исследования показали, что удельная электрохимическая емкость электродов из пиролизированных МОК с частичным замещением кобальта на марганец значительно выше, чем у материалов без марганца. С увеличением содержания марганца в МОК возрастает как удельная емкость, так и плотность энергии. Легирование МОК марганцем позволяет значительно (от 100 до 298 Ф/г при плотности тока 0,25 А/г) улучшить электрохимические характеристики материалов электродов для гибридных суперконденсаторов на их основе. Полученные авторами результаты свидетельствуют о том, что замещение кобальта марганцем является эффективным способом повышения электрохимических характеристик МОК.

Продemonстрировано, что разработка новых подходов к дизайну композитных материалов на основе МОК, а также исследование физико-химических закономерностей взаимодействия этих материалов с различного рода носителями является актуальной задачей.

**Ключевые слова:** металлоорганические каркасы, ZIF-67, органические линкеры, ионы металлов, электроды для гибридных суперконденсаторов, металлоуглеродные наноккомпозиты, пиролиз

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «FZUU-2023-0001»).

**Для цитирования:** Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Попкова А.В., Слепцов В.В., Зорин А.В. Металлоорганические каркасные структуры и композиты на их основе: особенности строения, методы синтеза, электрохимические свойства и перспективы (обзор). *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2024; 27(1): 5–34. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.557>

## Metal–organic frame structures and composites based on them: structural features, synthesis methods, electrochemical properties and prospects (review)

D. G. Muratov<sup>1,2</sup>, L. V. Kozhitov<sup>2</sup>✉, I. V. Zaporotskova<sup>3</sup>, A. V. Popkova<sup>4</sup>,  
V. V. Sleptsov<sup>5</sup>, A. V. Zorin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences,  
29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation*

<sup>2</sup> *National University of Science and Technology “MISIS”,  
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

<sup>3</sup> *Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation*

<sup>4</sup> *JSC “Research Institute NPO “LUCH”,  
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

<sup>5</sup> *Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation*

✉ Corresponding author: [kozitov@misys.ru](mailto:kozitov@misys.ru)

**Abstract.** This paper presents an overview of various types of organometallic frameworks (MOFs), their structural features, and classification. The main methods and approaches to the synthesis of both MOFs and composite materials based on them are also considered.

The structure of MOFs is a regular three-dimensional lattice formed by organic linkers and metal clusters. The nature of interconnections and types of metals can significantly affect the spatial structure and size of MOF crystals. MOFs can be nano-, micro-, and meso-sized, dense and porous, bulk and layered. This all determines their wide range of properties and applications.

Particular attention is paid to the prospects and ways to control and manipulate the shape of crystals, their size, and the spatial relationships between organic components with metal ions.

This review focuses on zeolite-like frameworks (ZIFs) as the most interesting in terms of structure, synthesis, and applications in the field of materials for electrochemical current sources. Possibilities of modification and control of properties of these ZIFs and composite materials based on them by means of composition control, creation of porous structures, and introduction of impurities, including those with magnetic properties, are considered. Various variants of synthesis of complex composite materials by controlled pyrolysis of MOFs as a simple and scalable process are considered. The influence of heat treatment conditions on the final properties is demonstrated, as well as the prospects for the use of such materials in electrochemistry applications.

As one of the options for changing the properties of MOFs and composite materials based on them, an approach based on doping of MOFs with ZIF-67 structure with another metal is presented. In particular, the scientific team of the authors realized the synthesis of cobalt MOFs in which Co is partially substituted by manganese at the synthesis stage. In addition, a simple technique of synthesis by coprecipitation in aqueous solution was used, but modified by ultrasonic action, which shortens the synthesis time. Electrochemical studies showed that the specific electrochemical capacitance of electrodes made of pyrolyzed MOFs with partial substitution of cobalt for manganese is significantly higher than that of materials without manganese. Both specific capacitance and energy density increase with increasing manganese content in MOF. Mn doping of MOF allows to significantly improve (from 100 to 298 F/g at current density of 0.25 A/g) the electrochemical characteristics of electrode materials for hybrid supercapacitors based on them. The results obtained by the authors indicate that the substitution of cobalt with manganese is an effective way to improve the electrochemical characteristics of MOFs. Thus, the article demonstrates by the example of literature review and practical experiment that the development of new approaches to the design of composite materials based on MOFs, as well as the study of physical and chemical regularities of interaction of these materials with various kinds of carriers is a very urgent task.

**Keywords:** metal-organic frameworks, ZIF-67, organic ligands, metal ions, hybrid supercapacitor electrodes, metal/carbon nanocomposites, pyrolysis

**Acknowledgments:** The work was carried out within State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Grant No. FZUU-2023-0001).

**For citation:** Muratov D.G., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Popkova A.V., Sleptsov V.V., Zorin A.V. Metal-organic frame structures and composites based on them: structural features, synthesis methods, electrochemical properties and prospects (review). *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(1): 5–34. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202309.557>

## Введение

Металлоорганические каркасы (МОК) — это новый тип материалов, относящихся к классу координационных полимеров. Эти материалы образованы связями между ионами металлов и органическими линкерами связками. МОК могут иметь площадь поверхности более 4000 м<sup>2</sup>/г [1], контролируемый объем пор и химическую стабильность [2].

Анализ литературных данных, направленных на изучение синтеза, структуры и свойств различных МОК показал, что они являются многообещающими материалами для многих приложений, в таких областях как адсорбция и разделение газов

[3–5], катализ [6, 7], применение в медицине и доставка лекарств [8–11], создание материалов для накопителей энергии [11–19] изготовление материалов и покрытий, способных поглощать электромагнитное излучение [20, 21].

Благодаря своим особым свойствам, таким как высокая удельная поверхность, высокая пористость, каталитическая и сорбционная активность, МОК являются реальными претендентами на промышленное применение. Тем не менее в настоящее время применение МОК ограничено преимущественно малыми масштабами [22], что может быть объяснено гранулометрическим составом МОК (мягкие порошки). В связи с этим актуальной зада-

чей является разработка новых подходов к дизайну композитных материалов на основе МОК, а также исследование физико-химических закономерностей взаимодействия этих материалов с различного рода носителями.

В настоящее время количество МОК-материалов с уникальными свойствами, занесенными в Кембриджскую структурную базу данных (CSD), составляет более 99 075 [23].

Одними из наиболее перспективных подклассов МОК-материалов, сочетающих в себе такие важные для практического применения качества, как простота и экологичность изготовления, химическая устойчивость к щелочной среде, контролируемая пористость, возможность создания структуры ядро-оболочка и т. д. являются цеолито-имидазолатные каркасы (**ZIF**), построенные из тетраэдрических катионов металлов *M* (где в роли *M* наиболее значимыми являются цинк и кобальт) и имидазолатных лигандов — производных имидазола (*Im*) [24, 25]. Отличительной особенностью, благодаря которой этот подкласс и получил свое наименование, является структура **ZIF**-материалов. За счет угла в  $\sim 145^\circ$  между ионами металла ( $M-Im-M$ ), который совпадает с углом между ионами кремния ( $Si-O-Si$ ) в цеолитах, структура большинства **ZIF** обусловлена тетраэдрической топологией, аналогичной типичным цеолитам [26]. По сравнению с обычными цеолитами, **ZIF** открывают новые научные и технологические возможности. Они органично сочетают преимущества цеолитов и МОК: высокая площадь поверхности, равномерное распределение пор, повышенная термическая и химическая стабильность и обилие активных центров [27–29].

Цеолито-имидазолатный каркас **ZIF-67** ( $Co(2-MeIm)_2$ ) состоит из иона кобальта ( $Co^{2+}$ ) и анионов 2-метилямидазолатата, которые выступают в качестве линкеров, и демонстрирует кубическую симметрию кристалла с параметрами элементарной ячейки  $a = b = c = 1,69589$  нм [30]. **ZIF-67** имеет большую площадь поверхности ( $S_{\text{вст}} > 1700$  м<sup>2</sup>/г), что обуславливает наличие в **ZIF-67** большого количества активных центров и микропор (диаметр пор  $\sim 0,34$  нм), которые благоприятны для реакций за счет их сильного сродства к «гостевым» молекулам [31–33]. Кроме того, было доказано, что при высокой концентрации скоординированных ненасыщенных металлических центров (**CUS**), встроенных в каркас **ZIF-67**, наблюдается высокая активность для многих гостевых молекул. Производные **ZIF-67**, такие как оксиды металлов и композиты металл/углерод, способны привнести совершенно новые характеристики, которые отсутствуют у исходного **ZIF-67**. Так, металлоуглеродные нанокомпозиты (**МУНК**), изготовленные из **ZIF-67** путем отжига, решают проблему проводимости **ZIF-67**,

сохраняя при этом пористость, а восстановленный кобальт вносит существенный вклад в окислительно-восстановительные процессы [34–36]. Перечисленные выше преимущества **ZIF** обеспечили их применение в электрохимии.

### Металлоорганические каркасы и перспективы их применения в электрохимии

Проблемы охраны окружающей среды и нехватка ископаемых энергоносителей требуют использования устойчивых и чистых источников энергии. В связи с этим разработка высокоэффективных устройств для хранения и преобразования энергии является приоритетной задачей для современной промышленности [37–39].

В последние годы суперконденсаторы (**СКС**) получили широкое признание как новый вид регенеративных накопителей энергии благодаря достижению таких параметров, как высокая удельная емкость, плотность энергии, плотность мощности, хорошая химическая и термическая стабильность, простота создания, малая стоимость и высокое количество жизненных циклов заряда/разряда, которые сложно достичь для батарей и обычных конденсаторов [40, 41].

В этой области обычно выделяют две обширные типологические группы: двухслойные конденсаторы (**EDLC**) и псевдоконденсаторы [42]. Для создания **EDLC** обычно используют электрохимически инертный материал, который имеет большую поверхность электрода, чтобы хранить заряд на поверхности электрода или на границе с электролитом. **EDLC** обладают длительным циклом зарядки/разрядки и высокой плотностью мощности, но их плотность энергии и емкость ограничены эффективной электрохимической площадью поверхности активного материала электрода [43]. С другой стороны, псевдоконденсаторы по сравнению с **EDLC** в основном накапливают заряд на внешней стороне электродного материала благодаря обратимым и быстрым фарадеевским реакциям. Они имеют более высокую удельную емкость и плотность энергии, но, как правило, меньшую плотность мощности [42].

В качестве псевдоемкостных электродных материалов для **СКС** в основном используют оксиды/сульфиды/фосфиды переходных металлов, такие как  $Co_3O_4$ ,  $MoS_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $RuO_2$  [44–47]. Для создания электродных материалов перспективных накопителей энергии необходимо формирование матрицы с высокой удельной поверхностью и возможностью создания туннельно-тонкого диэлектрика и химически активного материала. Разработка такого электродного материала на основе углеродной ткани с названием «Бусофит» по тонкопленочной технологии позволяет на порядки

снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек и повысить их безопасность эксплуатации [48].

Также для дальнейшего улучшения электрохимических характеристик СКС актуальна разработка и открытие новых соединений переходных металлов, особенно таких как кобальт и марганец. Полые наноструктуры с внутренними полостями и высоким отношением поверхности к объему могут уменьшить длину переноса массы/заряда, обеспечить доступ электролита к активным центрам и достаточную площадь контакта между электродом и электролитом. Эти особенности делают их перспективными материалами для электродов СКС, способными улучшить электрохимические характеристики [49].

Тем не менее ограниченная пористость большинства соединений переходных металлов нивелирует их преимущества, что приводит к ограничениям в емкости [50]. Поэтому разработка новых материалов электродов является ключевой стратегией для улучшения электрохимических характеристик СКС.

Суперконденсаторы, электроды которых изготовлены из ZIF-67, имеют высокую плотность мощности, быстрое время заряда-разряда, а также длительный срок службы, и рассматриваются как одни из наиболее перспективных кандидатов для использования в устройствах для хранения и преобразования энергии. Тем не менее, их применение на данный момент затруднено отсутствием высокопроизводительных методов синтеза, позволяющих получать МОК в больших масштабах [51].

Различные МОК (ZIF-8, ZIF-67, ZIF-69, ZIF-11, HKUST-1, MIL-100 и т.д.) были также предложены в качестве потенциальных материалов электродов СКС благодаря их высокопористой структуре и равномерному распределению пор по размерам, что обеспечивает перенос и хранение заряда [52]. Однако некоторые МОК в исходном виде имеют недостаточную проводимость, а следовательно, электроды, изготовленные с их применением, не позволяют реализовать эффективный перенос заряда на токоприемник. Это ограничение МОК может быть преодолено путем формирования на их основе композитов с участием и комбинацией с другими проводящими материалами, такими как проводящие полимеры, графен и т.д. (с последующим изготовлением МУНК на основе этих композитов). Благодаря наличию МОК эти электропроводящие композиты способны обладать более высокой площадью поверхности, что является преимуществом перед электродными материалами, которые в настоящее время используются в промышленности: графен, углеродные нанотрубки и другие формы углерода.

Тип и особенности строения материала электрода играют важную роль в значениях таких выходных параметров СКС, как удельная емкость, циклическая стабильность, плотности энергии и мощности. Электролит СКС также имеет значение в количественной характеристике выходных параметров готового устройства [53, 54]. Для улучшения свойств водных и органических электролитов в качестве альтернативы предложены редокс-активные добавки (гексацианоферрат(III) калия, гидрохинон и йодид калия), которые можно смешивать с обычными водными электролитами (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$ ) [53]. В работах [54—59] сообщают об улучшении электрохимических характеристик конечных устройств при использовании электролитов с редокс-добавками (**RAEs**).

В работе [60] применяли простой, основанный на перемешивании, экологически чистый и бескислотный синтез высокопористого композита ZIF-67/ОГ. Поскольку ZIF-67 представляет собой материал с большой площадью поверхности, то его нанесение на оксид графена (**ОГ**) приводит к образованию высокопористого и электропроводящего гибридного композита. Композит ZIF-67/ОГ обладает более высокими характеристиками переноса электронов и диффузии ионов электролита по сравнению с чистым ZIF-67 [61]. Представляет интерес исследование применения композита ZIF-67/ОГ в качестве материала электродов СКС в присутствии оптимизированного раствора электролита с редокс-добавками (RAE), т. е. 0,2 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Система ZIF-67/ОГ-RAE (с редокс-электролитом) позволяет получать высокие значения удельной емкости (326 Ф/г при плотности тока 3 А/г) и плотности энергии (25,5 (Вт·ч)/кг), дополненные циклической стабильностью (88,8% исходной удельной емкости после 1000 непрерывных циклов заряда-разряда) [60].

Существенным ограничением для практического применения СКС является их низкая плотность энергии  $E_d$ , которая напрямую зависит от квадрата напряжения  $V$  и удельной емкости  $C_s$ . Следовательно, для достижения высокой плотности энергии требуются электроды с высокой удельной емкостью, электролиты с широким диапазоном рабочих потенциалов и их оптимизированная интеграция, обеспечивающая совместимость структуры и размеров пор электродов с размером ионов электролита [62].

МОК-материалы, такие как ZIF-67, способны решить эти проблемы благодаря регулируемым размерам пор, высокой площади поверхности, настраиваемой морфологии и наличию разнообразных функциональных групп, а также за счет широких возможностей создания различных структур [23].

Структура и особенности  
металлоорганических каркасов

Для разработки МОК и материалов на их основе представляет интерес рассмотрение структуры МОК, их особенностей и возможности управления свойствами. К особенностям МОК относятся:

- структурные и морфологические характеристики — регулярная кристаллическая структура, а также высокая пористость и удельная поверхность;
- химический состав и функциональность гибридных материалов.

Аналогично цеолитам, структура МОК может быть представлена в виде элементарных строительных единиц (или строительных блоков) — модулей. При этом органической строительной единицей является полидентатный лиганд или линкер, а неорганической — кластер или ион металла. МОК имеют свойства, объединяющие их с неорганическими высокоупорядоченными ма-

териалами: высокоупорядоченная структура, в основе которой лежит трехмерный каркас, высокая удельная поверхность, регулярная доступная система пор и однородное распределение пор по размерам и форме. МОК проявляют уникальные физические и химические свойства, отличающие их от неорганических высокоупорядоченных материалов: широкие возможности разнообразного варьирования их химического состава, гибкость, возможность формирования «переплетающихся» (типа катенановых) структур. Модульная или блочная структура МОК способствует регулированию пространственного строения, а также геометрии и функциональности пор этих материалов путем рационального подбора неорганических и органических строительных единиц, а также способов, которыми они связаны.

При решении задач рационального дизайна выделяются строительные блоки определенного вида, и в соответствии с этим выбором проводится аналогия с цеолитами [26] или с координационны-

Таблица 1 / Table 1

Сравнение металлоорганических каркасов с пористыми неорганическими материалами на основе кремния и алюминия

Comparison of metal-organic frameworks with silicon and aluminum based porous inorganic materials

| Носитель, состав                                                                                                                                                                                                                                       | Характеристика пористой структуры                                                                                                       | Размер пор, нм                                       | Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г | Стабильность                                                                                                                                             | Применение                                                                                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Цеолиты, включая производные формы, образованные в результате ионного обмена Al, Si, O, а также H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , и др. | Микропористые каркасы с регулярной и однородной структурой пор, в которой присутствует один или два типа катионов различной локализации | 0,3—1,0                                              | 340                                           | Высокая термическая стабильность до 800 °С. Высокая гидротермальная стабильность                                                                         | Кислотный катализ. Окислительно-восстановительный (Redox) катализ. Носители для ионов металлов. Газофазный катализ                                                                         |
| Мезопористые силикаты, Si, O                                                                                                                                                                                                                           | Аморфные каркасы, содержащие непересекающиеся гексагональные каналы                                                                     | Каналы с контролируемым размером в интервале 2—10 нм | 1100                                          | Высокая термическая стабильность до 850 °С. Сниженная стабильность в гидротермальных условиях по сравнению с цеолитами                                   | Кислотный катализ. Окислительно-восстановительный (Redox) катализ. Инкорпорирование активных центров в силикатные стенки или нанесение активных частиц на внутреннюю поверхность материала |
| МОК, разнообразие органических и неорганических строительных блоков                                                                                                                                                                                    | Микро- и мезопористые каркасы с регулярной кристаллической структурой и однородным распределением пор по и форме                        | 0,5—3,4                                              | 300—4900                                      | Для отдельных представителей семейства МОК термостабильность достигает — 550 °С. Некоторые каркасы стабильны на воздухе на протяжении нескольких месяцев | Активный центр в составе неорганического узла и в органическом линкере. Кислотный катализ. Окислительно-восстановительный (Redox) катализ. Электрохимия                                    |

ми полимерами [63]. В табл. 1 рассмотрены эти два аспекта МОК.

В соответствии с концепцией С. Китагава [64], МОК принадлежат к большому семейству металлорганических координационных полимеров. Эти гибридные полимеры могут формироваться в виде цепей (1D), слоев (2D) и трехмерных каркасов (3D) — МОК. Однородное распределение пор по размерам и форме характерно для МОК как высокоупорядоченных материалов, поскольку поры/каналы являются составной частью строительных блоков (т.е. повторяющихся структурных единиц) МОК [65]. Однородная пористость является важным преимуществом МОК, позволяя регулировать массоперенос во внутрикристаллическом пространстве.

Гибридная природа МОК способствует гибкости каркаса и возможности значительных структурных преобразований [66].

Компоненты структуры МОК соединены координационными связями, более слабыми в энергетическом отношении, чем сильные связи Si/Al–O, образующие каркасы микропористых цеолитов и мезопористых силикатов типа MCM [67]. С этим связана сниженная термостабильность МОК по сравнению с неорганическими носителями [68].

Температура разложения для большинства МОК находится в интервале 300—500 °C, что обеспечивает стабильность МОК при температурах десорбции «гостевых» молекул [69].

В качестве «первичных строительных единиц» в каркасе МОК рассматривают органические лиганды и ионы металлов. Сочетание неорганической составляющей структуры с жесткой органической единицей приводит к образованию МОК заданной структуры [70]. В то время как «вторичные строительные единицы» (SBU) представляют собой простые геометрические фигуры, отражающие структуру неорганических кластеров или координационных сфер ионов металла, связанных между собой в определенный каркас органическими линкерами (рис. 1) [71].

В МОК, помимо высокой удельной поверхности, при синтезе формируются однотипные по форме поры с узким распределением по размерам. Размер (0,2—3,0 нм) и форму пор возможно регулировать в широком интервале за счет подбора органического линкера [72]. Геометрия пор в МОК разнообразна и среди них отмечаются квадратные, прямоугольные и треугольные [73].

Для формирования МОК в качестве функциональных материалов необходима их активация, т.е. освобождение пор МОК от молекул реагентов и растворителя, захваченных в процессе синтеза. МОК активируют при более низкой температуре, чем традиционные пористые материалы, например цеолиты, так как для синтеза МОК не требуется

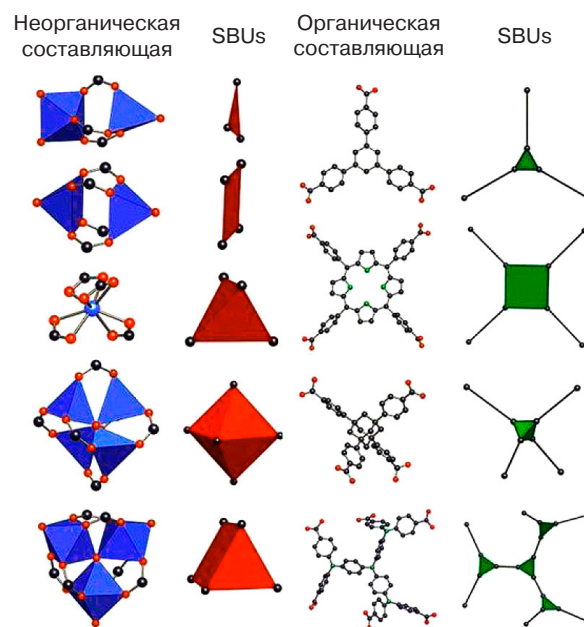


Рис. 1. Примеры SBU в составе карбоксилатных МОК [71]

Fig. 1. Examples of SBU in carboxylate MOFs [71]

применения молекул темплатов или структуро-направляющих агентов, для которых необходим отжиг. Как правило, достаточно вакуумирования МОК в интервале температур 25—190 °C для освобождения каналов и полостей от молекул растворителя или избытка исходного реагента.

Возможность проведения активации МОК при температуре не выше 190 °C позволяет создавать на их основе гибридные материалы различного типа. Мягкие условия активации способствуют формированию непрерывного слоя МОК на пористом носителе при получении интегрированных мембран. При умеренной температуре не происходит образования трещин и разрывов селективного слоя, что свойственно похожим материалам на основе цеолитов [74].

### Классификация металлоорганических каркасов

Согласно простейшей принятой классификации, МОК можно разделить на следующие основные подгруппы [75]:

- изоретикулярные МОК (**IRMOF**) — октаэдрические микропористые кристаллические материалы, лигандами для которых выступает ряд ароматических карбоксилатов и  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$  (**IRMOF-3**) [76];

- цеолитоподобные МОК (**ZIF**), синтез которых осуществляется с применением элементов, имеющих валентные электроны и производные имидазола. Они топологически схожи с цеолитами, что отражено в названии. Наиболее известными представителями класса являются ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67, ZIF-71, ZIF-90, ZIF-L [77]. ZIF обладают

порами, размер которых позволяет вместить объемные гостевые молекулы, а также хорошей термической и химической стабильностью, что делает ZIF перспективными прекурсорами для создания МУНК [78];

- пористые координационные сети (**PCN**) — стереооктаэдрические материалы, известными представителями которых являются PCN-333 [79];

- МОК-материалы института Лавуазье (**MIL**), при синтезе которых используются элементы, имеющие валентные электроны, и лиганды, содержащие две карбоксилатные группы. Популярными материалами группы — MIL-101 [80];

- пористые координационные полимеры (**PCP**). Эти материалы могут быть получены из карбоновой кислоты, пиридина, его производных в качестве лиганда и ионов переходных металлов [81];

- МОК университета Осло (**UiO**), полученные на основе дикарбоновой кислоты в качестве лиганда и солей Zr. Наиболее примечательный представитель группы — UiO-66 [82];

- биологические МОК (**Bio-MOF**) [83].

Однако на данный момент эта классификация не предоставляет возможности идентифицировать МОК. Для решения этой проблемы и улучшения эффективности поиска подходящих МОК разработаны новые методы и инструменты, основанные на анализе большого количества данных, а также предпринята попытка разработки алгоритмов, основанных на описании ключевых химических и физических свойств МОК. Эти алгоритмы способны подразделять МОК на подгруппы в зависимости от их строительных единиц, что облегчает поиск целевых семейств МОК [84]. Благодаря элементам современного анализа данных и высокоуровневого языка программирования Python введена классификация на основе Кембриджской структурной базы данных, позволяющая структурировать и включить в поиск такие важные параметры, как химия поверхности или семейство металлических кластеров. Для упрощения анализа информации разработан интерактивный веб-сайт для визу-

ализации данных<sup>1</sup> [23]. Разработанная система классификации может быть использована исследователями МОК для поиска соединений не только в упомянутых выше классах, но и по отдельным свойствам МОК.

На основании анализа литературных источников можно сделать вывод, что наиболее часто применяют следующие ионы металлов в качестве неорганических строительных блоков каркасов:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , а среди органических линкеров наибольшее внимание уделяется бензол-1,4-дикарбоновой кислоте (**H<sub>2</sub>bdc**), 2-амино-бензол-1,4-дикарбоновой кислоте (**H<sub>2</sub>abdc**), бензол-1,3,5- трикарбоновой кислоте (**H<sub>3</sub>btc**) и 2-метилимидазолу (**2-MeIm**). Структурные формулы этих соединений приведены на рис. 2.

### Рациональный дизайн металлоорганических каркасов

Конструирование новых МОК — это перспективное направление благодаря почти бесконечному структурному разнообразию их архитектуры и уникальным свойствам.

Важными характеристиками МОК являются возможность тонкой регулировки («тюнинга») структуры каркаса, функциональности (поверхности) пор путем подбора неорганических и органических строительных блоков, а также способа, которым они связаны, что обеспечивает преимущества МОК по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированным углеродом и цеолитами.

В настоящее время исследователи уделяют внимание синтезу МОК с перспективными для практического применения структурой и свойствами (пористость, разнообразная топология, физическая и химическая стабильность, функциональность поверхности пор), в том числе и для непосредственного использования их в качестве

<sup>1</sup> CSD MOF subset explorer. [http://aam.ceb.cam.ac.uk/mof-explorer/CSD\\_MOF\\_subset](http://aam.ceb.cam.ac.uk/mof-explorer/CSD_MOF_subset)

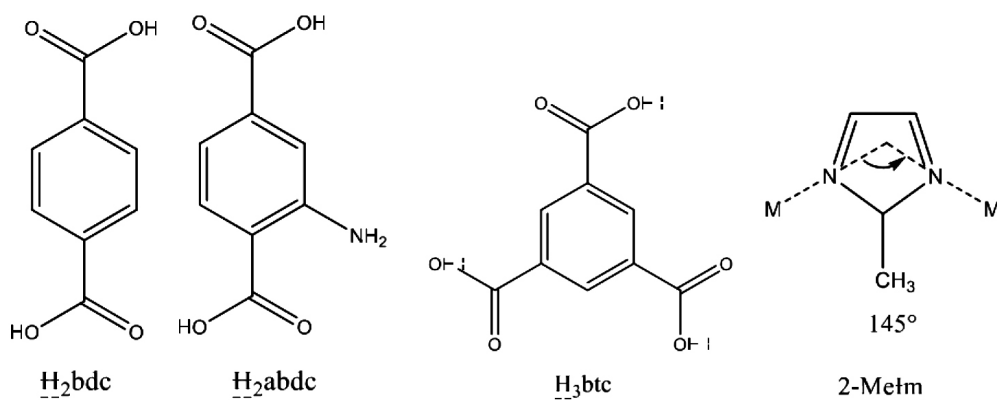


Рис. 2. Органические строительные блоки, которые были использованы для синтеза МОК с известной структурой  
Fig. 2. Organic building units used for synthesis of MOF with preset structure

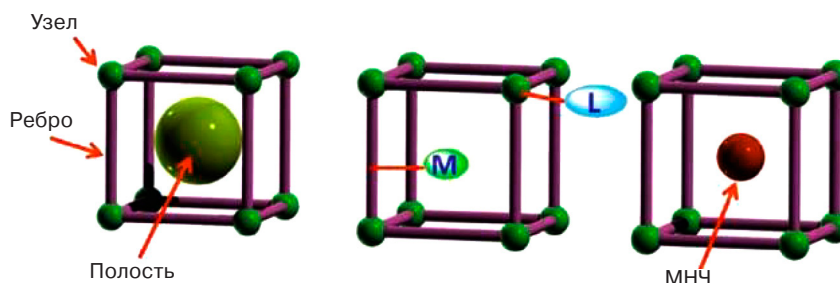


Рис. 3. Создание активных центров в МОК.

Схематическое изображение элементарной ячейки МОК (слева), активные центры в неорганическом строительном блоке и органическом линкере (в центре), внедрение наночастиц металлов в пору МОК (справа) [88]

Fig. 3. Synthesis of active centers in MOFs (left) Schematic representation of MOF unit cell, (center) active centers in inorganic building unit and organic building unit; (right) incorporation of metal nanoparticles in MOF pore [88]

гибридных функциональных материалов. Помимо этого, рассматривается возможность модификации основы МОК с целью улучшения присущих им свойств или создания новых.

Для модифицирования свойств МОК используют три варианта введения в МОК функциональных молекул. Это внедрение в: 1) органический линкер; 2) неорганический узел; 3) свободное внутрикристаллическое пространство [85—87]. Такая стратегия предполагает реализацию следующих подходов:

- включение молекул, содержащих потенциальные каталитические и адсорбционные центры, в состав строительных единиц МОК;
- стабилизацию каркасом активных наночастиц, неустойчивых в иных условиях;
- инкапсулирование молекул, выполняющих функциональную роль, в пористую металлорганическую структуру (рис. 3 и 4) [88].

Реализацию трех вариантов модифицирования обеспечивают уникальные характеристики пористых МОК [90—93]:

- наличие пор/полостей большого размера, при этом у многих каркасов размер каналов и полостей соответствует размеру функциональных молекул или частиц, подлежащих инкапсулированию;
- высокая регулируемая адсорбционная емкость;
- возможность формирования активных центров, в том числе за счет модифицирования неорганических узлов и органических линкеров;
- значительная ионообменная емкость;
- специфические электронные свойства;
- возможность варьирования размера и функциональности пор.

При внедрении гостевых молекул/частиц в пористую структуру специфические (каталитические, адсорбционные, оптоэлектронные и др.) свойства этой активной составляющей композитного материала могут быть использованы для эффективного модифицирования носителя, а модифицирующие свойства активных частиц могут быть улучшены за счет «ограничительного» эффекта

матрицы—«хозяина». Таким образом, за счет инкапсулирования обеспечивается интегрирование функциональных центров с пористой матрицей.

В случае, если размер активных частиц — модификаторов больше, чем поры носителя, то для их инкапсулирования не может использоваться метод пропитки, т. е. введение предварительно сформированных частиц или молекул в пористую матрицу. В этом случае для внедрения активных частиц используют следующие способы: формирование активных частиц внутри пор синтезированного МОК. Этот подход *ex situ* представляет собой сборку активной частицы внутри пор носителя.

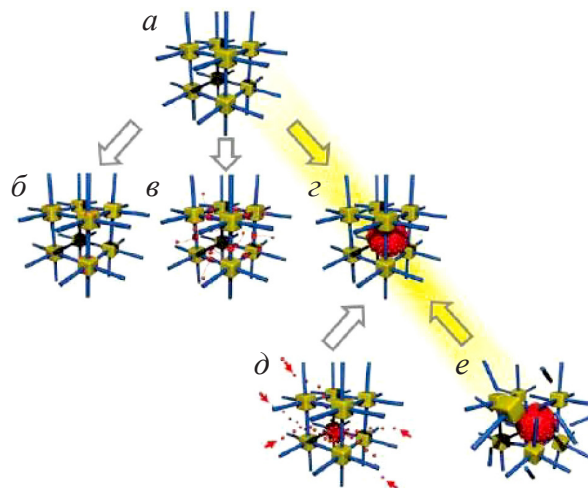


Рис. 4. Различные способы введения желаемых функций в каркас МОК [89]:

*a* — каркас МОК; *б* — инкорпорирование легирующих молекул в координационные центры; *в* — постсинтетическое модифицирование органических линкеров; *г* — внедрение функциональных молекул или частиц во внутрикристаллическое пространство каркаса; *д*, *е* — методы введения функциональных молекул или частиц в матрицу МОК (*д* — постсинтетическое модифицирование (пропитка или инфильтрация); *е* — инкапсулирование частиц или молекул в процессе самосборки (одностадийный подход))

Fig. 4. Different methods of introducing desired functions in MOF framework [89]: (*a*) MOF framework; (*б*) incorporation of doping molecules in coordination centers; (*в*) post-synthesis modification of organic linkers; (*г*) incorporation of functional molecules or particles in the inner crystal space of the framework; (*д*, *е*) methods of incorporating functional molecules or particles in MOF matrix (*д*) is post-synthesis modification (imbibition or infiltration) and (*е*) is encapsulation of particles or molecules during self-assembly (single-stage approach)

Например, с применением метода МОСVD в пористую структуру МОК были введены металлорганические соединения с лабильными лигандами и затем на их основе были сформированы наночастицы металлов [94]. Формирование носителя вокруг активных частиц, или темплатный синтез *in situ* (прямое введение функциональности в пористую структуру), т. е. сборка носителя вокруг активных частиц во время синтеза МОК [95].

Способ инкапсулирования определяется химической природой носителя и функциональной молекулой или частицей. Если активная частица может быть образована путем несложного синтеза, то предпочтительно ее формирование внутри пор, носитель должен быть стабилен в условиях этой реакции. В обратном случае, когда активная частица стабильна, но синтез ее относительно затруднен, более предпочтительна сборка носителя вокруг активной частицы, сама частица должна быть стабильной в процессе синтеза носителя [96].

Предполагается, что оптимальный носитель — матрица для инкапсулирования активных частиц и функциональных молекул — должен характеризоваться следующими свойствами:

- доступные полости надлежащего размера для инкапсулирования одной гостевой молекулы на полость, что обеспечивает дисперсность гостевых молекул на молекулярном уровне;
- надлежащее раскрытие пор или «окон», обеспечивающее диффузию реагентов и продуктов;
- несложный одностадийный синтез (доступный) МОК в мягких условиях, обеспечивающий одновременно инкапсулирование «гостевых» молекул;
- целостность и стабильность в условиях синтеза [94].

Таким образом, сочетание введения различных органических групп, модифицирующих структуры МОК с разнообразной топологией, а также размером и формой пор, определяют специфические свойства МОК как основу для создания неорганически–органических гибридных материалов. Эта возможность рационального дизайна обеспечивает преимущества МОК по сравнению с традиционными пористыми материалами, активированными углями и цеолитами [97].

### **Контроль формы и размера кристаллов металлорганических каркасов**

Контроль размера кристаллов МОК является важной задачей, поскольку меняя размер МОК можно оптимизировать его физические свойства [98]. В частности, размер частиц МОК является ключевым параметром, который определяет химические и физические свойства функциональных материалов, формируемых на их основе (реологию,

реакционную способность, внешнюю поверхность и т. д.) [99].

Модифицирование носителей может включать в себя создание специфических характеристик и целенаправленное варьирование имеющихся свойств поверхности и границ раздела фаз, таких как гидрофильные/гидрофобные, оптические, электрические и т. д. [100]. Примером целенаправленного регулирования характеристик поверхности этого типа является создание бездефектных кристаллических пленок на основе МОК [101].

Адсорбционные свойства МОК обусловлены их высокой пористостью, наличием структурных катионов металлов и функциональных групп на внутренней поверхности пор. Из анализа современной литературы по этой проблематике следует, что целенаправленное «конструирование» на молекулярном уровне позволяет успешно применять упорядоченные ансамбли кристаллов МОК.

Многообразие структур и топологий МОК обусловлено следующими основными факторами [102]:

- выбор строительных блоков каркаса — ионов металлов (неорганических узлов каркаса) и органических линкеров;
- вариация параметров синтеза, включая композиционные (молярные отношения реагентов, тип растворителя), а также термодинамические (температура, способ нагрева (термический, СВЧ–активация реакционной массы), давление (сольво–термальный синтез при повышенном автогенном давлении).

Известно, что свойства органических линкеров (углы между связями, длина цепи лиганда, объем, хиральные свойства, и т. д.) играют ключевую роль при формировании того или иного типа МОК. В свою очередь, топология структуры МОК определяется координационным числом иона металла.

### **Основные методы и подходы к синтезу металлорганических каркасов и композиционных материалов на их основе**

Синтез МОК включает реакцию иона переходного металла (неорганического строительного блока каркаса) с органическим линкером, который является мостиковым лигандом с образованием бесконечно протяженной сети. Вследствие кинетической лабильности координационных связей и присутствия молекулярных компонентов — органических линкеров в структуре МОК — на рациональный дизайн МОК распространяются принципы молекулярной самосборки [103].

Разработка новых подходов к получению гибридных материалов проводится на различных уровнях:

- молекулярном — варьирование пористой структуры каркасов путем рационального выбора

строительных блоков (органических молекул и неорганических узлов);

- супрамолекулярном — введение «гостевых» молекул и частиц в пустоты МОК;

- макроскопическом — создание ансамблей кристаллов МОК на поверхности твердых субстратов и модифицирование наночастицами МОК полимерных матриц.

Методы синтеза ZIF-67 должны обеспечить такие параметры, как морфология и площадь поверхности, количество активных центров, размеры пор и их распределение. Синтез МОК можно осуществлять различными методами: сольвотермическим, с использованием поверхностно-активных веществ, золь-гель, методами с воздействием микроволнового или ультразвукового излучения и др. Такие методы позволяют не только синтезировать высококачественный ZIF-67, но и эффективно регулировать размер кристаллов и пор у готового ZIF-67 путем изменения параметров синтеза (температуры, времени синтеза) [33, 104].

**Сольвотермический синтез.** Для сольвотермического метода характерно диспергирование первичных строительных единиц в полярных растворителях (ДМФА, метанол, ацетонитрил) с последующим обработкой в автоклаве при температуре до 200 °C в течение 12 ч. Благодаря сольвотермальному методу синтеза удается преодолеть ограничения, связанные с растворимостью реагентов, которые были у метода медленной диффузии. Для регулирования полярности раствора, а также кинетики обмена растворитель—лиганд и скорости образования кристаллов используют несколько растворителей.

Так, в работе [105] для синтеза ZIF-67 использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 2-MeIm, которые в течение 4 ч растворяли в двух различных органических растворителях: диметилформамиде (ДМФА) и метаноле, при температуре 60 °C. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и  $\text{N}_2$  адсорбционно-десорбционные испытания показали, что растворитель играет важную роль в процессах,

связанных с кристаллизацией МОК. Например, ZIF-67, полученный в метаноле, имеет микропористую структуру, тогда как идентичные по составу материалы, синтезированные в ДМФА, проявляют иерархическую структуру. В работе [106] был успешно проведен синтез наноразмерных кристаллов ZIF-67 в метаноле при температуре окружающей среды в течение более длительного периода времени (24 ч). Полученный ZIF-67 демонстрирует более однородную и монодисперсную морфологию ромбического додекаэдра (рис. 5).

Однако данный метод синтеза существенно ограничивает область применения ZIF-67 из-за высокой стоимости и токсичности большинства растворителей.

В работе [107] были получены композиты Co/Mn-ZIF-67 с помощью стратегии одностадийного соосаждения метанолом. Для оценки электрохимических характеристик использовали стандартную трехэлектродную испытательную сборку в водном 3М KOH электролите, которая показала высокие параметры удельной емкости (926 Ф/г при 0,5 А/г). Также для проверки практической применимости были изготовлены ассиметричные СКС Co/Mn-ZIF-67 // Активированный углерод (АУ) с удельной емкостью 73,54 Ф/г при 0,5 А/г, плотностью энергии 53 (Вт·ч)/кг, плотностью мощности 1080 Вт/кг. Также устройство обладало циклическими характеристиками с сохранением емкости 51 % после 1500 циклов заряда-разряда при 10 А/г.

**Гидротермальный метод.** Для решения проблем сольвотермального метода, связанных с растворителями, в работах [27, 33] впервые был предложен и реализован экологичный синтез ZIF с использованием воды в качестве растворителя.

Получение кристаллов ZIF-67 в чистом водном растворе при комнатной температуре рассмотрено в работе [33]. Так, 0,45 г гексагидрата нитрата кобальта диспергировали в 3 мл деионизированной воды; затем 5,5 г 2-MeIm растворяли в 20 мл дистиллированной воды. Эти два раствора смешивали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 ч при комнатной температуре, затем полученный осадок собирали центрифугированием, промывали водой и метанолом и сушили в вакууме при 80 °C в течение 24 ч. Авторам удалось добиться регулирования размера частиц кристаллов ZIF-67 от 228 нм до 5,2 мкм. Также в работе [33] проведены исследования термической и химической стабильности синтезированных кристаллов. С помощью этого метода были определены три ключевых механизма роста кристаллов ZIF в воде: гидролиз, координация и депротонирование, которые позволяют контролировать свойства материала путем изменения условий синтеза [108].

На рис. 6 представлены рентгеновская дифрактограмма и результат рентгеновского фазового

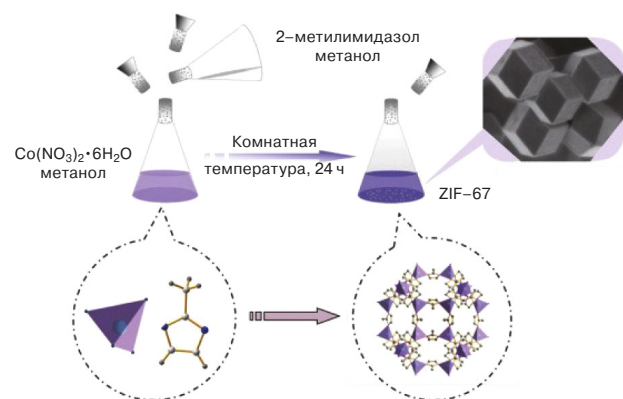


Рис. 5. Процесс синтеза материала ZIF-67 сольвотермическим методом [106]

Fig. 5. ZIF-67 solvothermal synthesis process [106]

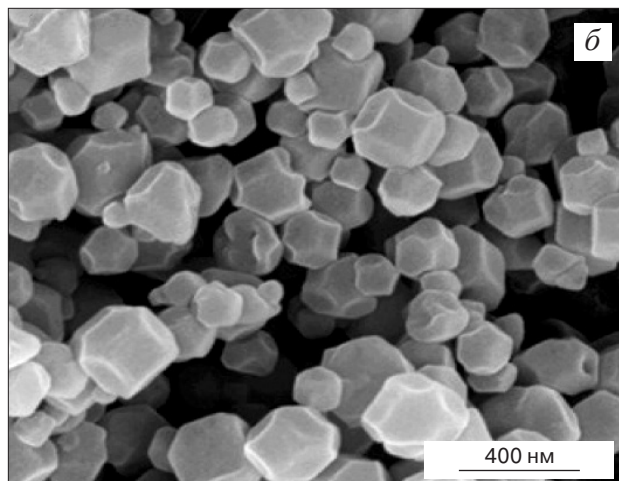
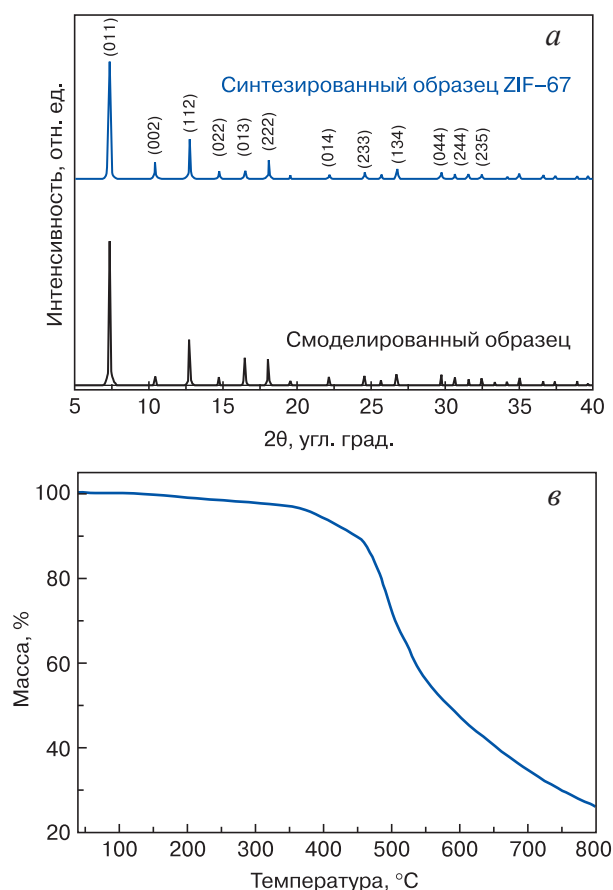


Рис. 6. Результаты РФА синтезированных нанокристаллов ZIF-67 (а), СЭМ-микрофотографии (б) и кривая ТГА (в) синтезированных нанокристаллов ZIF-67 [110]

Fig. 6. (a) X-ray phase analysis data, (b) SEM micrographs and (c) TGA curve for synthesized ZIF-67 nanocrystals [110]

в стержневидные структуры (рис. 7, а—в). При дальнейшем увеличении значения соотношения с 32 до 48 (рис. 7, г—е) происходили заметные изменения в сторону типичной для ZIF тетраэдрической топологии.

В ходе эксперимента также показано, что снижение концентрации прекурсора ZIF-67 вследствие разбавления раствора водой приводит к увеличению среднего размера частиц ZIF-67. В попытке объяснить эту закономерность, авторы сделали предположение, что снижение концентрации реагента замедляет скорость реакции нуклеации

анализа (РФА), СЭМ-изображение, кривая ТГА и изотермы сорбции азота для синтезированного образца ZIF-67. Продукт представляет собой однофазный ZIF-67 (см. рис. 6, а). СЭМ-изображение (см. рис. 6, б) свидетельствует о том, что частицы представляют собой кристаллы полиэдрической формы со средним размером частиц 228 нм. Полученный ZIF-67 хорошо диспергируется в метаноле, образуя стабильную суспензию, и может храниться в течение нескольких недель без оседания. Судя по кривой ТГА (см. рис. 6, в) синтезированного образца потеря массы до 350 °C составляет всего 3 %, что связано с активацией соединения [109].

В работах [33, 111] было установлено, что контролировать размер и морфологию кристаллов ZIF-67 возможно, изменяя концентрацию раствора.

Помимо концентрации раствора, контроль структуры и морфологии ZIF-67 возможен путем изменения таких параметров, как молярное соотношение прекурсоров, время синтеза и pH среды, в которой проводится синтез [111]. В работе [111] также изучали формирование ZIF-67 и процессы, происходящие при смешивании  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  с 2-MeIm в водной среде и построена модель переходной фазы ZIF-L-Co. Фазу и морфологию образцов можно контролировать, меняя молярное соотношение исходных прекурсоров. При увеличении молярного соотношения 2-MeIm/ $\text{Co}^{2+}$  с 8 до 24 морфология структур видоизменялась из листовидных

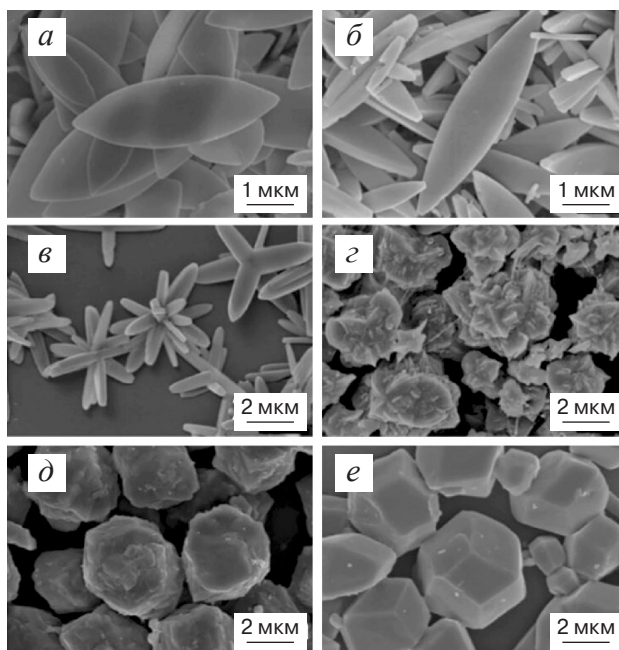


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов, синтезированных при различных молярных соотношениях 2-MeIm/ $\text{Co}$ : а — 8; б — 16; в — 24; г — 32; д — 40; е — 48

Fig. 7. SEM images of specimens synthesized at different 2-MeIm/ $\text{Co}^{2+}$  molar ratios: (a) 8, (b) 16, (c) 24, (d) 32, (e) 40 and (f) 48

и ускоряет скорость роста кристаллов, приводя к образованию более крупных кристаллов с деформированной морфологией.

При нагревании прекурсоров в вакууме или в среде с водяным паром происходит кристаллизация ZIF-67 по механизму твердофазного превращения. Водная среда играет важную роль в ускорении трансформации фазы ZIF-L-Co в ZIF-67. Кроме того, низкое молярное соотношение  $2\text{-MeIm}/\text{Co}^{2+}$  и высокая концентрация реагентов облегчают кристаллизацию и переход к ZIF-67.

В работе [112] материалы электродов на носителе из оксида графена (**ОГ**) для СКС синтезировали в дистиллированной воде. Для оценки электрохимических характеристик использовали стандартную трехэлектродную испытательную сборку с 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве электролита, которая показала значения удельной емкости 304 Ф/г при 0,5 А/г. Также, синтезированный материал был испытан в симметричной сборке СКС, устройство показало следующие значения плотности энергии и мощности: 21,5 (Вт·ч)/кг и 1000 Вт/кг соответственно. Также устройство обладало циклическими характеристиками с сохранением емкости 87 % после 4500 циклов заряда-разряда.

**Синтез с использованием поверхностно-активных веществ (сурфактантов).** Данный метод способствует ускорению образования кристаллов ZIF-67 путем быстрого диспергирования исходных прекурсоров за счет дополнительных активных центров, которые выступают в роли катализатора [113, 114]. Помимо ускорения синтеза, изменение типа и количества ПАВ позволяет регулировать морфологию и структуру ZIF-67 [115]. Например, добавление бромид цетилтриметиламмония (**СТАВ**) к водному раствору, содержащему типичные прекурсоры ZIF-67 позволяет сократить время реакции до 5 мин., изменяя при этом количество СТАВ удалось добиться регулирования размера частиц в пределах 50—320 нм в процессе кристаллообразования [116]. Также отмечается, что поливинилпирролидон (**ПВП**) в качестве добавки способен играть две важные роли: контролировать размер кристаллов ZIF-67, а также служить линкером для повышения сродства ZIF-67 с другими материалами [117].

Поверхностно-активные вещества (**ПАВ**) также можно использовать как структурно управляющий агент (**СУА**) для создания иерархической пористости и образованию иерархических структур в МОК-материалах [118—120]. В частности, ПАВ способствуют координации органического линкера с ионами  $\text{Co}^{2+}$  с образованием мезопористых и макропористых каналов в процессе роста кристаллов [121].

В работе [122] были получены цеолитовые Co-МОК-материалы сольвотермическим методом

в демитилформамиде (**ДМФА**) без добавления ПАВ, а также с присутствием СТАВ с последующими электрохимическими измерениями на стандартной трехэлектродной испытательной сборке в водном 3М КОН электролите. Результаты показали, что введение СТАВ в реакционный раствор позволило улучшить удельную емкость с 236,2 Ф/г до 334 Ф/г при одинаковой плотности тока в 1 А/г. Потери удельной емкости также удалось уменьшить с 35,96 до 22,08 % после 3000 циклов заряда/разряда.

Недостатком этого метода является высокая цена применяемых ПАВ, которая делает его применение в промышленности на данный момент нерациональным.

**Золь-гель метод.** Золь-гель технология представляет собой метод, позволяющий контролировать молекулярный состав и размеры каркасов материалов [123]. В процессе получения коллоидной суспензии частиц субмикронного размера из предшественников МОК происходит взаимодействие с коагулянтами. После этого путем термической обработки гели с определенной пространственной структурой превращаются в твердые частицы. В работе [124] описан золь-гель процесс для создания трехмерного аэрогеля ОГ/ZIF-67. Главной особенностью процесса было последовательное смешивание растворов прекурсоров ZIF с подготовленным ОГ, а не одновременное смешивание. Учитывая высокие адсорбционные свойства ОГ по отношению к ионам металлов, ионы кобальта были сорбированы на поверхности ОГ и соединены с 2-MeIm. В итоге после сушки вымораживанием был получен трехмерный аэрогель ОГ/ZIF-67.

**Синтез металлоорганических каркасов с использованием микроволнового излучения.** Синтез МОК-структур под воздействием микроволнового излучения позволяет осуществлять процесс в широком интервале температур, сократить время синтеза, добиться высокого выхода целевого продукта с высокой чистотой и однородным распределением по размеру частиц, а также контролировать морфологию и размер кристаллов МОК [125—127]. За короткий промежуток времени образуются кристаллы с однородным распределением пор, что достигается за счет мгновенного равномерного повышения температуры раствора прекурсоров, где источником нагрева служит сам раствор, а не внешний источник. Такие условия оказывают благоприятное воздействие на кинетику образования вторичных строительных единиц, приводя к значительному сокращению времени роста кристаллов [128]. Формирование образцов МОК под воздействием микроволнового излучения является многофакторным процессом, зависящим от температуры, времени реакции и мощности излучения.

Синтез в микроволновом излучении постепенно начинает вытеснять «традиционный» соль-

вотермический метод синтеза под воздействием тепловой конвекции.

Однако этот метод подразумевает высокое потребление энергии и сложность в конструировании и настройке оборудования для осуществления быстрой кристаллизации, что способно увеличить производственные расходы [129]. Несмотря на это метод является наиболее эффективным способом получения наночастиц МОК [130—132].

Так, в работе [133] были получены слоистые двойные гидроксиды Ni–Co (Ni–Co LDH) из ZIF–67 путем воздействия микроволновой обработки в течении 30 с на раствор прекурсоров. Трехэлектродная испытательная сборка, состоящая из Pt–противоэлектрода и Hg/HgO–электрода сравнения в водном 2М KOH–электролите, показала высокие параметры удельной емкости (2369 Ф/г при 0,5 А/г) за счет синергетического взаимодействия между ионами никеля и кобальта в процессах массопереноса, высокой удельной площади поверхности и доступных активных центров кобальта. Также для проверки практической применимости были изготовлены ассиметричные СКС «Ni–Co слоистые двойные гидроксиды (LDH)/Активированный уголь» с удельной емкостью 68,1 Ф/г при 0,5 А/г, плотностью энергии 21,28 (Вт·ч)/кг и плотностью мощности 375 Вт/кг. Также устройство обладало циклическими характеристиками с сохранением емкости 83,6 % после 10 000 циклов заряда–разряда.

**Синтез с использованием ультразвука.** Помимо микроволнового метода получения ZIF–67, в последние годы все большее внимание привлекает метод синтеза ZIF–67 под воздействием ультразвукового излучения. Для синтеза под воздействием ультразвука характерно высокое локальное повышение температуры (5000 К), давления (1800 атм.) и скорости охлаждения (1010 К/с) за счет механизмов акустической кавитации, что способствует возникновению возбужденных состояний, разрыву связей, образованию свободных радикалов, механическим ударам и высоким градиентам сдвига, позволяя осуществлять реакции, которые ранее были трудно осуществимы другими методами. В итоге воздействие кавитации приводит к сокращению времени синтеза, образованию кристаллов малого размера и повышению чистоты фазы [134—136].

Этот метод в последние годы все чаще находит применение и как самостоятельный метод синтеза, и как метод последующей обработки. Так, в работе [137] сообщается о синтезе ZIF–67/поливинилиденфторид (ПВДФ) для применения в аккумуляторной батарее с использованием ультразвука. Плотность энергии аккумулятора на основе ZIF–67/ПВДФ составляет 0,58 Дж/см<sup>3</sup>, в то время как у аккумулятора на основе ПВДФ — 0,49 Дж/см<sup>3</sup>.

В работе [42] ультразвуковую обработку использовали для синтеза электродов на основе ОГ — ОГ/ZIF–67. Все электрохимические эксперименты проводили в 6М KOH–растворе в традиционной трехэлектродной системе. Значение удельной емкости композита составило 210 Ф/г при плотности тока 1 А/г, что намного выше, чем у ZIF–67 при аналогичной плотности тока (103,6 Ф/г).

### Получение материалов на основе ZIF–67

Для получения металлуглеродных нанокомпозиций (**МУНК**) на базе ZIF–67, последний подвергается воздействию потока инертного газа (N<sub>2</sub> или Ar) при комнатной температуре в течение 30 мин. для удаления воздуха из камеры, затем печь нагревается до температуры карбонизации (700—1000 °С) со скоростью нагрева 3 К/мин. После достижения заданной температуры карбонизации печь поддерживает необходимую температуру в течение 5 ч, а затем охлаждается до комнатной температуры.

Материал ZIF–67 термически стабилен до 350 °С что достаточно для большинства практических применений. Хотя термическая стабильность ZIF–67 уступает аналогичной величине для ZIF–8 (~500 °С) [27], она все же превосходит большинство значений для МОК–соединений [138]. Карбонизация также способствует повышению термической и химической стабильности.

Химическая стабильность нанокристаллов ZIF–67 исследована путем суспендирования синтезированных образцов в кипящем метаноле. Согласно полученным результатам [110], нанокристаллы ZIF–67 стабильны в кипящем метаноле в течение 5 сут. Рентгеновская дифрактограмма и изучение морфологии поверхности нанокристаллов с помощью СЭМ не показали явных изменений за 5 сут. по сравнению с только что синтезированным образцом. Химическая стабильность материалов ZIF–67 сравнима с химической стабильностью ZIF–8.

Для определения температуры прокаливания были выполнены анализы термогравиметрии–дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ–ДСК). Согласно результатам ТГ–анализа (рис. 8, а) порошка ZIF–67, потеря массы происходит в три этапа [139]. Первый этап потери массы (10 %) наблюдается в диапазоне от комнатной температуры до 250 °С и главным образом связан с испарением поглощенных молекул воды и остаточных молекулярных растворителей. На втором (250—276 °С) и третьем (276—298 °С) этапах 62 % потери массы могут быть объяснены выделением газовых продуктов H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> и CO<sub>2</sub> при термическом разложении предшественников ZIF–67, что подтверждается наличием экзотермического пика на ДСК–кривой при 250 °С (рис. 8, б) [140]. После 298 °С масса порошка ZIF–67 остается постоянной, что указывает на пол-

ное превращение ZIF-67 в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Таким образом, необходимая температура прокаливания должна быть выше  $250^\circ\text{C}$ . Для композита ZIF-67@C (ZIF-67, нанесенный на углеродную ткань) масса остается практически неизменной после  $310^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о полном превращении и термической стабильности полученных оксидов при пиролизе. Эндотермический пик на ДСК-кривой при  $291^\circ\text{C}$  объясняется термическим восстановлением  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{2+}$ . Последний этап потери массы происходит при  $\sim 450^\circ\text{C}$ , он связан с окислением окружающей углеродной матрицы. Таким образом, для достижения контролируемого содержания  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  и адекватного превращения ZIF-67 в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , температура прокаливания должна быть в диапазоне от  $250$  до  $310^\circ\text{C}$ .

Комбинация пористого углеродного материала, легированного азотом, и оксида кобальта в качестве активного материала для СКС является многообещающей [141].

Пиролиз ZIF-67 приводит к образованию МУНК с наночастицами кобальта, равномерно распределенными в пористой матрице [142]. Результаты РФА после термического разложения полученных в работе [142] материалов также указывают на формирование МУНК. Эти результаты

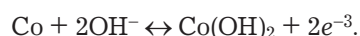
имеют важное значение для дальнейшего изучения свойств и практического применения полученных материалов.

Стоит отметить, что металлические частицы кобальта играют важную роль в улучшении характеристик электрода не только за счет участия в окислительно-восстановительных реакциях, но и за счет участия в карбонизации углерода, выступая в качестве катализатора. Это позволяет получать слоистую структуру графита для получения МУНК с высоким содержанием  $sp^2$ -связанного углерода, обладающего высокой собственной электропроводностью [143].

В работе [144] рассмотрено влияние температуры пиролиза ZIF-67, легированного  $\text{Co}^{2+}$ , на конечные электрохимические характеристики СКС, снятых стандартной трехэлектродной системой. Показано, что температура карбонизации оказывает большое влияние на чистоту и кристалличность активных материалов. На рис. 9 представлены результаты РФА для образцов Co-МУНК, приготовленных при температурах  $500, 600, 700, 800, 900$  и  $1000^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 9, образец, полученный при температуре  $500^\circ\text{C}$ , практически не проявляется на дифракционной картине, что свидетельствует о слабой карбонизации. При повышении температуры карбонизации выше  $700^\circ\text{C}$  четко проявляется металлическая фаза ГЦК кобальта при  $2\theta = 44,22^\circ$  и  $51,52^\circ$ , фазы, присущие оксидам кобальта, пропадают. Также при увеличении температуры пиролиза от  $700$  до  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается значительный рост кристаллов кобальта с  $2,1$  до  $14,8$  нм соответственно, что объясняется реакцией восстановления оксида кобальта (II) до металлического кобальта при повышении температуры карбонизации. Более высокая температура карбонизации окажет незначительное влияние на повышение кристалличности кобальта, но увеличит размер зерна композитов Co/C. Дальнейшие исследования методом ПЭМ показали, что образец, полученный при  $1000^\circ\text{C}$ , имеет унаследованную от Co-ZIF-67 пористую структуру, благоприятную для диффузии ионов в ходе электрохимической реакции.

На рис. 10, а приведены кривые циклической вольтамперометрии (CV) в диапазоне от  $0,5$  до  $1,3$  В при скорости сканирования  $50$  мВ/с для всех образцов. На CV-кривых образцов, карбонизированных при температуре  $800^\circ\text{C}$  и выше, наблюдается пара окислительно-восстановительных пиков, что может быть связано со следующей обратимой реакцией:



На рис. 10, б показаны кривые разряда при плотности тока  $100$  мА/г для всех образцов.

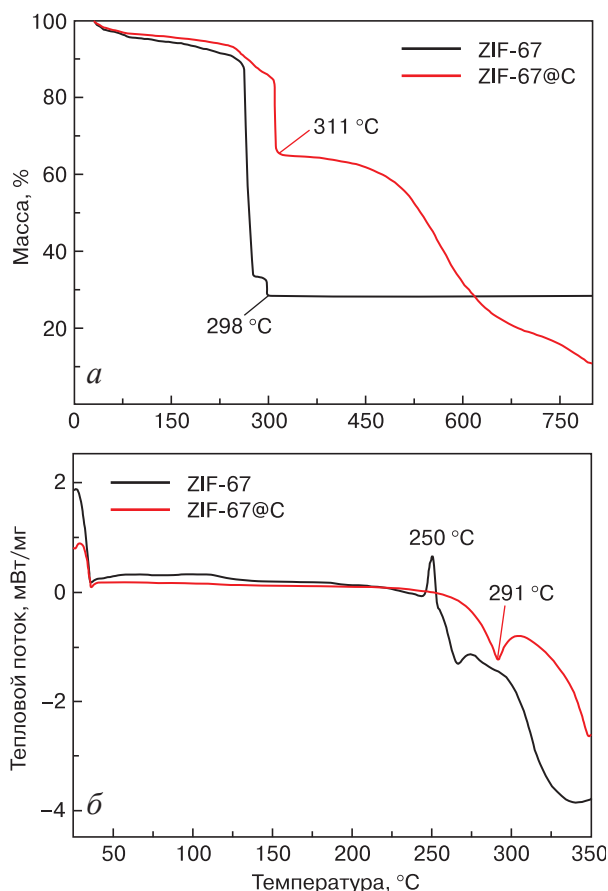


Рис. 8. ТГ– (а) и ДСК– (б) кривые образца ZIF-67 и самособирающегося образца ZIF-67@C на воздухе

Fig. 8. (a) TG and (b) DSC curves of ZIF-67 specimen and self-assembling ZIF-67@C specimen in air

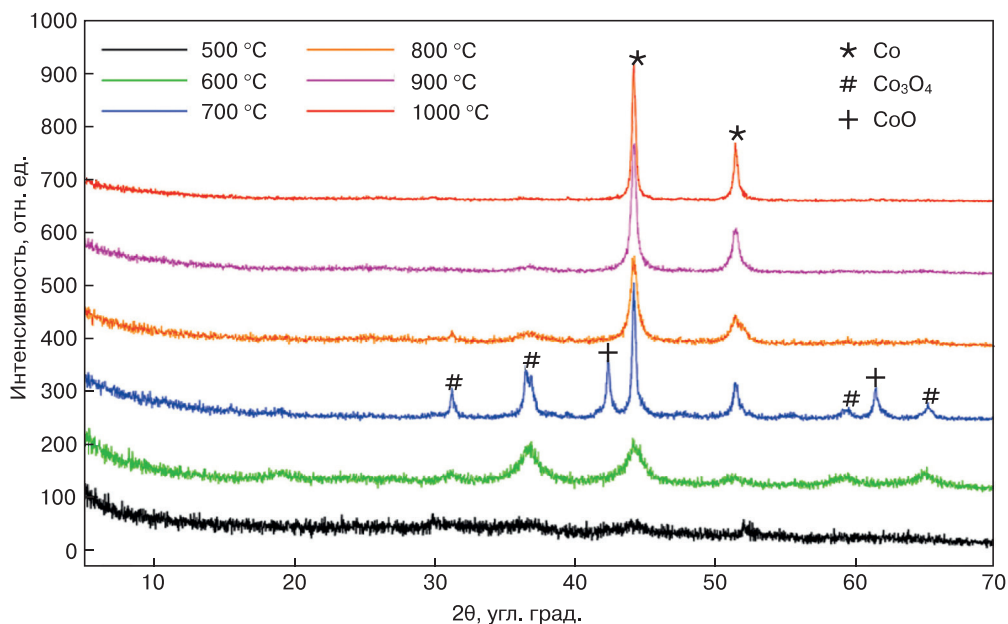


Рис. 9. Дифрактограммы МУНК Co/C, полученных из ZIF-67 путем пиролиза [144]

Fig. 9. Diffraction patterns of Co/C MCNC synthesized from ZIF-67 by pyrolysis [144]

Из рис. 10, б видно, что разрядные кривые образцов, полученных при температуре 500 и 600 °С, имеют высокую линейность, демонстрируя типичное электрохимическое поведение МУНК, что свидетельствует о том, что соединения кобальта почти не принимают участие в электрохимической

реакции. Взаимосвязь между удельной емкостью и плотностью заряда показана на рис. 10, в, из которого видно, что с увеличением плотности тока разряда удельная емкость уменьшается. Это связано с тем, что сопротивление электродных материалов приводит к увеличению падения потенциала при

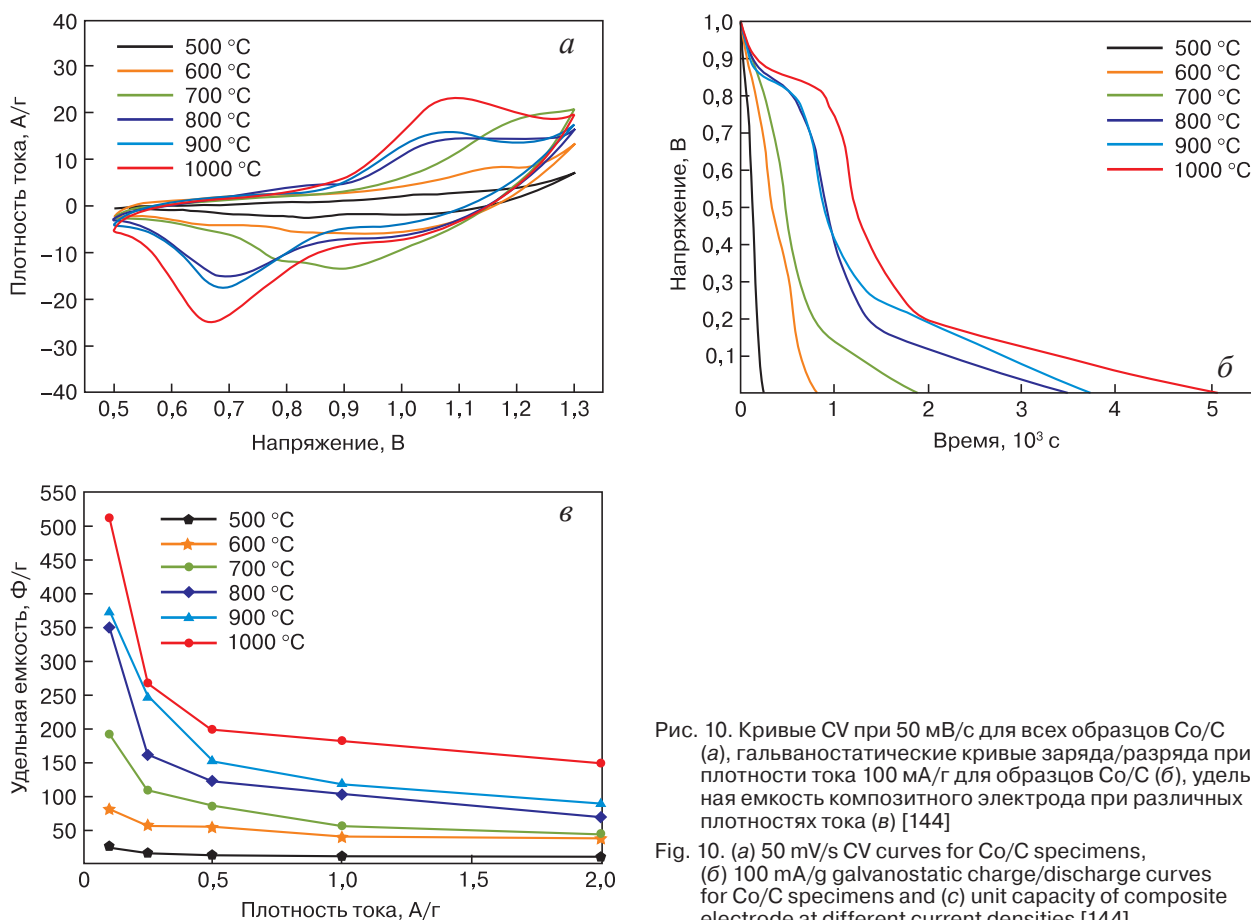


Рис. 10. Кривые CV при 50 мВ/с для всех образцов Co/C (а), гальваностатические кривые заряда/разряда при плотности тока 100 мА/г для образцов Co/C (б), удельная емкость композитного электрода при различных плотностях тока (в) [144]

Fig. 10. (a) 50 mV/s CV curves for Co/C specimens, (б) 100 mA/g galvanostatic charge/discharge curves for Co/C specimens and (c) unit capacity of composite electrode at different current densities [144]



(микро-, мезо- и макро-), чтобы улучшить скорость диффузии;

- улучшение стабильности материалов на основе ZIF-67 (химической, термической и механической);

- разработка оптимального дизайна и синтеза производных ZIF-67 с настраиваемой морфологией и пористостью;

- разработка материалов на основе ZIF-67 в монолитном состоянии, так как эти материалы обычно производятся в виде сыпучих порошков, что может приводить к загрязнению и потере чистоты при упаковке;

- оптимизация расходов на синтез и масштабное производство.

На основании уже имеющегося опыта получения нанокомпозитов на основе системы «соли металлов — полимер — растворитель», который освоено в промышленных масштабах [145, 146], а также предыдущих работ, направленных на получение и исследование свойств композитов FeCo/C, FeNi/C, NiCo/C и др. [147—153], нами был разработан метод синтеза МОК посредством ИК-пиролиза.

Цель работы — разработка частично замещенных марганцем МОК со структурой ZIF-67 и исследование его электрохимических свойств в СКС. Для достижения этой цели была использована модифицированная ультразвуком методика синтеза МОК путем химического соосаждения в водном растворе.

### Получение металлорганических каркасов типа ZIF-67

Для синтеза ZIF-Co использовали систему, состоящую из органического линкера 2-метилимидазола (2-MeIM), гексагидрата нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в роли донора ионов металла и бидистиллированной воды ( $\text{pH} = 5,5$ ; электропроводность 0,2 МСм/м) в качестве растворителя. Исходные компоненты  $\text{Co}^{2+}$ , 2-MeIM и  $\text{H}_2\text{O}$  были смешаны в мольном соотношении 1 : 223 : 8. Соотношение было выбрано на основе данных работы [111] и доработано под доступное оборудование для обеспечения максимального выхода ZIF-67 и его модификаций.

Раздельно растворяли нитрат кобальта и 2-MeIM в бидистилляте (в 10 и 30 мл соответственно). Затем в раствор 2-MeIM вливался раствор нитрата кобальта. Равномерное распределение компонентов было достигнуто интенсивным перемешиванием совместного раствора магнитной мешалкой в течение 20 мин. при комнатной температуре до образования раствора ярко-фиолетового цвета и начала частичного выпадения осадка.

Для ускорения процесса синтеза координационных полимеров и обеспечения лучшей

дисперсии, полученный совместный раствор подвергался ультразвуковому воздействию ( $\sim 150 \text{ Вт/см}^2$ ) в течение 20 мин. с последующей выдержкой в течение 12 ч.

Отделение твердого осадка проводилось путем центрифугирования с частотой вращения 4000 об./мин. Твердый осадок МОК был промыт бидистиллированной водой, этанолом и высушен при температуре  $\leq 70^\circ\text{C}$  в течение 24 ч до достижения постоянного веса.

### Получение замещенных металлорганических каркасов Co/Mn

В ходе экспериментальных исследований были получены несколько образцов твердого осадка темно-фиолетового цвета с различными соотношениями замещенного марганца в системе  $\text{Co} : \text{Mn} = 100 : 0, 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20$ . Синтез замещенных МОК (ZIF Co/Mn) осуществлялся аналогично синтезу ZIF-Co методом осаждения в жидкой среде из раствора, содержащего гексагидрат нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), кристаллогидрат хлорида марганца ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и 2-метилмидазол (2-MeIM), растворенных в дистиллированной воде (40 мл). Мольное соотношение металлических солей к 2-метилмидазолу составляло 1 : 223.

Отличие состояло в том, что сначала совместно растворялись нитрат Co и хлорид Mn в бидистилляте для однородного распределения ионов металлов относительно друг друга. Основной процесс синтеза проходил при перемешивании совместного раствора солей металлов и 2-MeIM магнитной мешалкой в течение 20 мин. Далее следовала обработка ультразвуком, выдержка 12 ч, отделение осадка, его промывка и сушка.

### Синтез пористых металлоуглеродных нанокомпозитов

Пористые МУНК были получены путем пиролиза МОК с использованием ИК-нагрева. Температура пиролиза составляла  $600^\circ\text{C}$ . Процесс проводили в атмосфере азота. Линейная скорость нагрева составила 50 К/мин, а выдержка при финальной температуре — 5 мин. Образцы были охлаждены с помощью потока инертного газа и системы охлаждения печи ИК-нагрева до комнатной температуры в течение 45—50 мин. После этого образцы были измельчены до получения однородной фракции.

Для пиролиза использовалась ИК-печь MIPA-5000, оборудованная галогеновыми лампами общей мощностью 4 кВт. Максимальная интенсивность излучения этих ламп лежит в диапазоне 0,8—1,2 мкм, что является оптимальным диапазоном для ускорения процессов карбонизации и разложения металлоорганических соединений. Лампы

располагаются вне реакционной зоны, снаружи кварцевого реактора.

### Методика исследования

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) материалов проводился при комнатной температуре с использованием рентгеновского дифрактометра DIFRAY 401 и излучения  $\text{CrK}_\alpha$ . На основе результатов РФА с помощью уравнений Дебая—Шерера были выполнены расчеты средних размеров ОКР как полученных МОК, так и среднего размера ОКР металлосодержащих фаз в наноккомпозитах.

Для измерения электрохимических характеристик материалов применялся двухзондовый метод. Была собрана экспериментальная ячейка симметричного гибридного СКС, представленная на рис. 11.

Электроды были изготовлены путем нанесения суспензии наноккомпозитов в этиловом спирте на титановую фольгу с последующей сушкой. В качестве электролита был выбран 2М раствор KOH. Для измерения характеристик экспериментальных сборок использовался прибор Р-40Х компании «Элинс».

Основной целью электрохимических исследований было определение электрохимических характеристик (граничных потенциалов, удельной емкости, плотности энергии и удельной мощности) [112] симметричных испытательныхборок, изготовленных на основе пиролизованных модифицированных металлорганических соединений.

Расчет удельной емкости симметричной сборки СКС проводился с использованием следующей формулы:

$$C = \frac{4I\Delta t}{Um}, \quad (1)$$

где  $C$  — удельная емкость,  $\text{Ф/г}$ ;  $I$  — ток заряда—разряда,  $\text{мА}$ ;  $\Delta t$  — время разряда,  $\text{с}$ ;  $U$  — потенциал в цикле «заряд—разряд»,  $\text{мВ}$ ;  $m$  — масса активного материала электрода,  $\text{г}$ .



Рис. 11. Вид экспериментальной сборки гибридного СКС  
Fig. 11. Appearance of experimental hybrid supercapacitor assembly

Плотность энергии  $E$  ( $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ) симметричного СКС можно рассчитать в соответствии со следующим уравнением:

$$E = \frac{C\Delta V^2}{4 \cdot 2 \cdot 3,6}, \quad (2)$$

где  $C$  — ранее рассчитанная удельная емкость,  $\text{Ф/г}$ ;  $\Delta V$  — изменение напряжения,  $\text{В}$ .

Плотность мощности  $P$  ( $\text{Вт/кг}$ ) симметричного СКС рассчитана в соответствии со следующим уравнением:

$$P = \frac{E \cdot 3600}{\Delta t}, \quad (3)$$

где  $E$  — удельная энергия СКС, ( $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$ );  $\Delta t$  — время разряда,  $\text{с}$ .

### Особенности структуры Mn-замещенных металлорганических каркасов

Было проведено исследование методом рентгенофазового и структурного анализа (**РФА**) синтезированных образцов. Получены данные о кристаллической структуре синтезированных образцов ZIF-67, подтвердившие наличие в образцах фазы, рефлексы которой соответствуют ZIF-67 [30, 33, 42].

Отличия в области малых углов дифракции могут быть объяснены различием материала анода, используемого при исследовании. В нашем случае анод был изготовлен из хрома, тогда как в литературных источниках использовался медный анод. Этот фактор обуславливает отсутствие рефлексов в области до  $20^\circ$ , а также может приводить к небольшому смещению пиков в сторону больших углов.

На рис. 12 показаны дифрактограммы синтезированных образцов МОК с соотношением  $\text{Co} : \text{Mn} = 100 : 0$  (ZIF-67),  $\text{Co} : \text{Mn} = 80 : 20$  и  $\text{Co} : \text{Mn} = 90 : 10$ .

В дифрактограммах МОК с замещением Mn выделяются рефлексы, характерные для структуры ZIF-67 [30]. Также стоит отметить, что ряд рефлексов, характерных для МОК без замещения Mn отсутствуют или проявлены слабо, что косвенно указывает на процесс частичного замещения кобальта марганцем и влияние последнего на формирование кристаллитов МОК. Присутствия 2-метилимидазола, солей металлов или их оксидов не зафиксировано.

Расчеты показали, что увеличение содержания марганца в МОК до 10 % относительно кобальта обуславливает увеличение размера кристаллов, замещенных МОК, с 28 до 38 нм. Дальнейшее увеличение содержания марганца до 20 % приводит к формированию МОК с меньшим средним размером кристаллов (32 нм).

Выше уже обсуждалось, что пиролиз МОК приводит к образованию МУНК с наночастицами

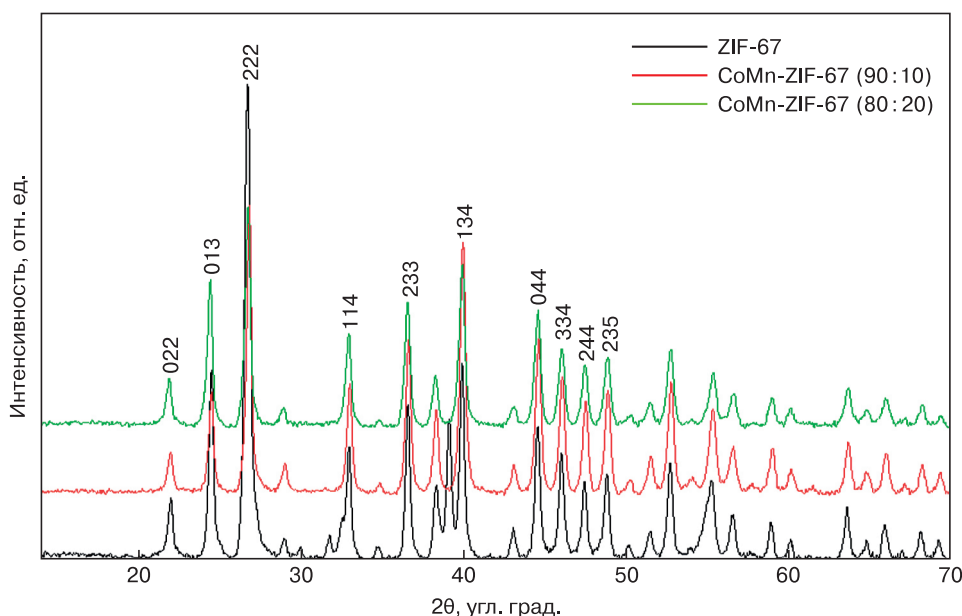


Рис. 12. Сравнение синтезированных образцов с разной долей марганца

Fig. 12. Comparison between synthesized specimens with different manganese contents

кобальта, равномерно распределенными в пористой матрице.

Результаты анализа методом РФА Мп-замещенного МОК после термообработки при 600 °С также указывают на формирование МУНК. На рис. 13 представлены дифрактограммы образцов МОК с содержанием Co : Mn в соотношении 100 : 0 и 90 : 10 после проведения пиролиза.

Анализ результатов РФА позволяет отметить, что наиболее интенсивные пики двух образцов совпадают и соответствуют ГЦК-структуре кобальта ( $2\theta = 68,3^\circ, 80,6^\circ, 132,7^\circ$ ). Полностью исчезают рефлексы, характерные для первоначальной структуры МОК, т. е. произошла карбонизация органической части с одновременным восстановлением кобальта до металла с образованием наночастиц. Кроме того, наблюдается появление пиков невысокой интенсивности при углах  $2\theta = 53^\circ, 62^\circ, 94^\circ$  и  $117^\circ$ , которые свидетельствуют о наличии в образцах фазы  $\text{MnO}_2$  с кубическим типом решетки. Таким образом, замещение кобальта на марганец в соотношении 90 : 10 в МОК не приводит к формированию твердого раствора CoMn при пиролизе из-за отсутствия процесса восстановления Mn в данных условиях.

Расчет показал, что для Мп-замещенных МОК характерен рост среднего размера ОКР Co (от 6,2 до 11,7 нм). Из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при замещении кобальта на марганец в процессе пиролиза МОК формируются более крупные наночастицы Co. Средний размер ОКР  $\text{MnO}_2$  составил 28 нм.

Из анализа литературы [42, 107, 112, 143, 144] видно, что экспериментальные устройства, изготовленные на основе МОК, демонстрируют сред-

ние электрохимические характеристики, что, по-видимому, связано с высоким внутренним сопротивлением двухэлектродной сборки из-за недостаточно плотного контакта с токосъемниками.

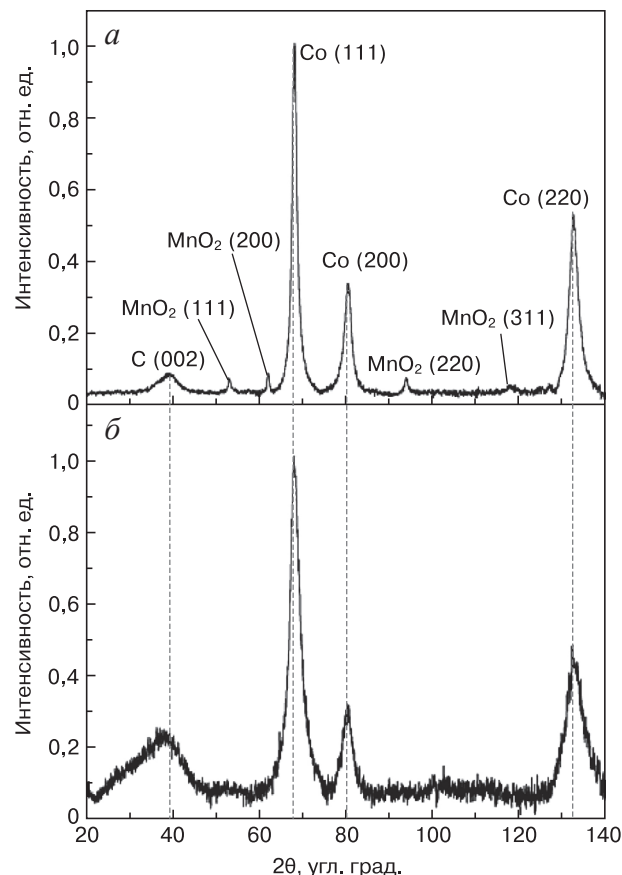


Рис. 13. РФА МОК с различным содержанием марганца, пиролизированных при 600 °С: а — ZIF Co/Mn 90 : 10; б — ZIF Co

Fig. 13. XRD data on MOF with different manganese content after 600 °C pyrolysis: (a) ZIF Co/Mn90 : 10; (б) ZIF Co

### Электрохимические испытания металлоуглеродных нанокмппозитов на основе Mn-замещенных металлорганических каркасов

Испытания материалов проводились по двух-электродной схеме на экспериментальной ячейке симметричного гибридного СКС, где оба электрода состояли из нанокмппозитов на основе МОК. Исследования проводились в режиме потенциостата (циклическая вольтамперометрия) и гальваностата (гальваностатические измерения).

На рис. 14 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА) для интервала потенциалов от  $-0,2$  до  $0,8$  В. Скорость развертки потенциала составляла  $20$  мВ/с.

Этот диапазон потенциалов характерен для материалов электродов, работающих на принципе двойного электрического слоя в водных электролитах. Для таких материалов характерна прямоугольная петля ЦВА. В нашем случае для электродов на основе ZIF-Co петля также имеет достаточно высокую прямоугольность. Отклонение от прямоугольности в нашем случае может быть связано с повышенным внутренним сопротивлением ячейки из-за недостаточного контакта порошка активного материала электрода (пиро-МОК) и титановой основы электрода (токосъемника).

Прямоугольность ЦВА для электродов на основе пиролизированных Mn-замещенных МОК сильно нарушена из-за присутствующих электрохимических обратимых процессов окисления-восстановления. Максимум потенциала для них находится в области  $\sim 0,37$  В. Все ЦВА демонстрируют высокую обратимость электрохимических процессов, начиная с третьего цикла, и фактически постоянны в пределах 30 циклов.

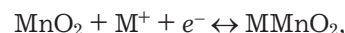
ЦВА ячеек с электродами на основе пиролизированных Mn-замещенных МОК в диапазоне потенциалов  $-1,2$ — $1,2$  В показана на рис. 15. Скорость развертки потенциала составляла  $20$  мВ/с.

Для образца пиролизованного ZIF-Co (Co/Mn: 100/0) характерна практически прямоугольная форма ЦВА, как и для диапазона потенциалов  $-0,2$ — $0,8$  В. Это объясняется значительным вкладом двойного электрического слоя (ДЭС) в удельную электрическую емкость. При потенциале, достигающем максимума в  $1$  В, наблюдается электрохимический процесс, который можно рассматривать как обратимые окислительно-восстановительные реакции с участием наночастиц Со.

Для пиролизированных Mn-замещенных МОК наблюдается другая зависимость. Помимо процессов, связанных с электролитом ( $U \sim 1,2$  В) проявляются интенсивные электрохимические

процессы при максимумах потенциалов  $0,23$  (точка (I)) и  $0,25$  В (точка (II) на рис. 15). Эти процессы, по-видимому, следует относить в наночастицам оксида марганца. Также, как и в случае пиролизованного ZIF-Co, при потенциале  $1$  В наблюдаются электрохимические процессы, но на общем фоне они выражены слабо. В целом с ростом доли Mn в МОК площадь ЦВА растет при сопоставимых массах электродов.

Присутствие фазы  $\text{MnO}_2$  может способствовать реакции накопления заряда



где в роли  $\text{M}^+$  выступал  $\text{K}^+$ .

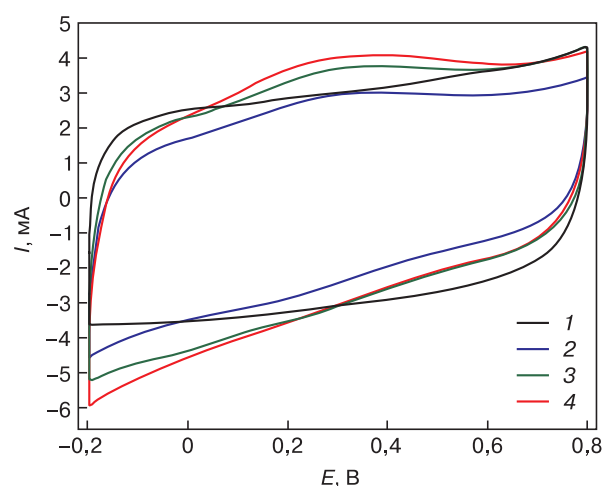


Рис. 14. ЦВА в диапазоне потенциалов  $-0,2$ — $0,8$  В для ячейки с электродами на основе пиролизированных МОК с различными соотношениями Co/Mn: 1 — 100:0; 2 — 95:5; 3 — 90:10; 4 — 80:20

Fig. 14. CVC for  $-0.2$  to  $0.8$  V range of pyrolyzed MOF electrode cell with different Co/Mn ratios: (1) 100:0; (2) 95:5; (3) 90:10; (4) 80:20

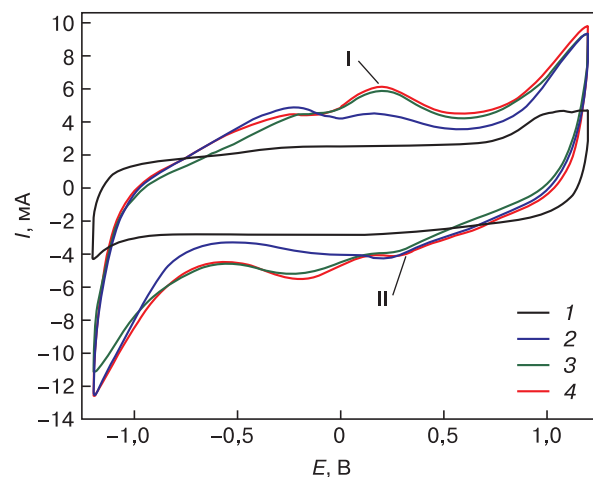


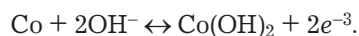
Рис. 15. ЦВА в диапазоне потенциалов  $-1,2$ — $1,2$  В для ячейки с электродами на основе пиролизированных МОК с различными соотношениями Co/Mn: 1 — 100:0; 2 — 95:5; 3 — 90:10; 4 — 80:20

Fig. 15. CVC of pyrolyzed Mn-substituted MOF electrode cell in  $-1.2$ — $1.2$  V range with different Co/Mn ratios: (1) 100:0; (2) 95:5; (3) 90:10; (4) 80:20

Оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  также, способен вносить вклад в перенос заряда за счет реакции



Так же рабочей реакцией является



Стоит отметить, что  $\text{Co}(\text{OH})_2$  не проводит заряд и с большой долей вероятности образует слой, покрывающий наночастицы кобальта, препятствуя переносу электронов от частиц  $\text{Co}$ . Это приводит к росту внутреннего сопротивления в области высоких потенциалов. Перенос заряда, вероятнее всего, осуществляется слоями пористого углерода со структурой сильно дефектного графита (матрица наноккомпозита), окружающего наночастицы и отвечающего за накопление заряда посредством двойного электрического слоя.

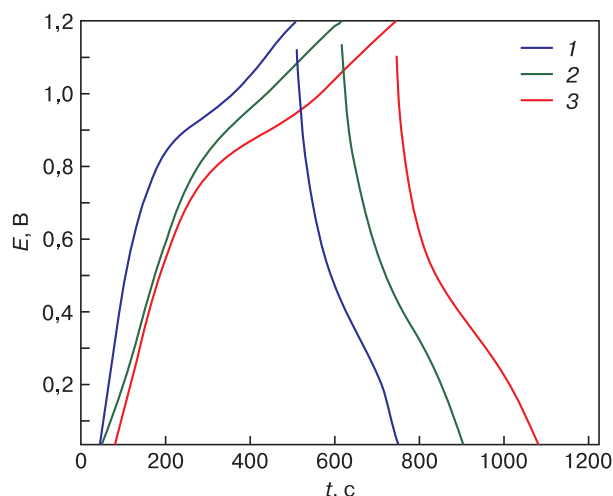


Рис. 16. Сравнение гальваностатических измерений образцов с разным соотношением  $\text{Co}/\text{Mn}$ : 1 — 95:5; 2 — 90:10; 3 — 80:20

Fig. 16. Comparison between galvanostatic data for specimens with different  $\text{Co}/\text{Mn}$  ratios: (1) 95:5; (2) 90:10; (3) 80:20

Таблица 3 / Table 3

**Удельная емкость, рассчитанная из гальваностатических измерений при плотности тока 0,25 А/г**

Unit capacity calculated from galvanostatic data for 0.25 A/g current density

| Образец           | Удельная емкость, Ф/г | Плотность энергии, (Вт·ч)/кг | Плотность мощности, Вт/кг |
|-------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------|
| ZIF-Co            | 100                   | 2,2                          | 76,1                      |
| ZIF-Co/Mn (95/5)  | 213                   | 10,7                         | 157,6                     |
| ZIF-Co/Mn (90/10) | 238                   | 12                           | 157,3                     |
| ZIF-Co/Mn (80/20) | 298                   | 15                           | 172,3                     |

Далее были проведены гальваностатические испытания пиролизированных образцов с различной долей марганца. Результаты гальваностатического цикла «заряд-разряд» представлены на рис. 16. Удельный ток составлял 0,25 А/г.

Форма гальваностатических кривых характерна для накопления заряда за счет суммы двух эффектов: двойной электрический слой (ДЭС) при малых потенциалах и фарадеевская псевдоемкость в области потенциалов выше 0,8 В. В пределах 5 циклов повторяемость сохраняется.

Удельная емкость была рассчитана по циклам заряда и разряда с помощью уравнения (1). Отклонение начального отсчета от нулевого значения объясняется наличием отрицательного потенциала на блоке СКС в начале измерений. Расчет удельной емкости осуществляется на основе времени разряда. Результаты расчета удельной емкости представлены в табл. 3.

Анализируя данные, представленные в табл. 3, можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания марганца наблюдается увеличение не только удельной емкости материалов, но и плотности мощности. Это различие является значительным по сравнению с ZIF-Co (172,3 против 76,1 Вт/кг).

Из данных табл. 3 видно, что легирование МОК марганцем значительно улучшает электрохимические свойства ZIF-Co. Улучшение электрохимических характеристик ZIF-Co/Mn можно объяснить синергетическим эффектом кобальта и оксида марганца. Помимо этого, легирование марганцем может приводить к изменению морфологии материалов, в частности к росту удельной поверхности, перераспределению пор по размерам, что существенно скажется на кинетике электрохимических процессов.

## Заключение

Металлоорганические каркасы — это новый класс материалов, обладающий уникальными свойствами, которые делают их перспективными для широкого спектра применений. Рассмотрены аспекты синтеза, структуры и свойств МОК, а также их потенциал для использования в качестве материалов электродов суперконденсаторов.

Показана возможность синтеза биметаллических  $\text{CoMn}$  МОК-структур на основе ZIF-67 с различным соотношением металлов  $\text{Co}/\text{Mn}$ : 95/5, 90/10, 80/20. Модификация метода получения путем использования ультразвука позволяет сократить время синтеза. Показано, что образцы  $\text{Mn}$ -замещенных МОК соответствуют классу МОК со структурой ZIF-67.

Рассмотрены методы создания материалов на основе МОК путем пиролиза. Выявлено, что процесс пиролиза можно проводить в различной атмосфере и температурах. Пиролиз на воздухе

обеспечивает формирование пористого оксида кобальта со структурой шпинели, тогда как пиролиз в атмосфере азота приводит к формированию МУНК с наночастицами восстановленного кобальта, стабилизированными в пористой углеродной матрице, которая образовалась при карбонизации органической части МОК. Температура пиролиза оказывает существенное влияние на электрохимические характеристики полученных материалов.

Показано, что ИК–пиролиз МОК при 600 °С в атмосфере азота обеспечивает формирование нанокompозита в виде пористой углеродной матрицы со встроенными в нее наночастицами Со и  $\text{MnO}_2$ .

Легирование МОК Мп позволяет значительно (от 100 до 298 Ф/г при плотности тока 0,25 А/г) улучшить электрохимические характеристики материалов электродов для гибридного СКС на их основе. Однако для достижения оптимальных параметров необходимы дополнительные исследования влияния температуры и скорости нагрева в процессах карбонизации МОК для управления пористостью, удельной поверхностью и составом наночастиц. Также представляется перспективным применение Li–полимерных электролитов с потенциалом до 5 В, что существенно может повысить плотность энергии СКС с электродами на основе МОК.

### Библиографический список / References

1. Thomas K.M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal–organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton Transactions*. 2009; 9(9): 1487—1505. <https://doi.org/10.1039/b815583f>
2. He T., Kong X.J., Li J.R. Chemically stable metal–organic frameworks: rational construction and application expansion. *Accounts of Chemical Research*. 2021; 54(15): 3083—3094. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00280>
3. He Y., Zhou W., Qian G., Chen B. Methane storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43(16): 5657—5678. <https://doi.org/10.1039/c4cs00032c>
4. Jiang Z., Xue W., Huang H., Zhu H., Sun Y., Zhong Ch. Mechanochemistry–assisted linker exchange of metal–organic framework for efficient kinetic separation of propene and propane. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 454(37): 140093. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140093>
5. Zhao D.L., Feng F., Shen L., Huang Zh., Zhao Q., Lin H., Chung T.–Sh. Engineering metal–organic frameworks (MOFs) based thin–film nanocomposite (TFN) membranes for molecular separation. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 454(6191): 140447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140447>
6. Gao Q. F., Jiang T.–L., Li W.–Zh., Tan D.–F., Zhang X.–H., Pang J.–Y., Zhang Sh.–H. Porous and stable Zn–series metal–organic frameworks as efficient catalysts for grafting wood nanofibers with polycaprolactone via a copolymerization approach. *Inorganic Chemistry*. 2023; 62(8): 3464—3473. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03721>
7. Mukoyoshi M., Kitagawa H. Nanoparticle/metal–organic framework hybrid catalysts: elucidating the role of the MOF. *Chemical Communications*. 2022; 58(77): 10757—10767. <https://doi.org/10.1039/D2CC03233C>
8. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2012; 112(2): 1105—1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>
9. Xuan X., Wang M., Manickam S., Boczkaj Gr., Yoon J.–Y., Sun X. Metal–organic frameworks–based sensors for the detection of toxins in food: a critical mini–review on the applications and mechanisms. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2022; 10: 906374. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.906374>
10. Horcajada P., Chalati T., Serre Ch., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz Ch., Chang J.–S., Kyu H.Y., Marsaud V., Bories Ph.–Nh., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. Porous metal–organic–framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature Materials*. 2010; 9(2): 172—178. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>
11. Xu Z., Zhen W., McCleary C., Luo T., Jiang X., Peng Ch., Weichselbaum R.R., Lin W. Nanoscale metal–organic framework with an X–ray triggerable prodrug for synergistic radiotherapy and chemotherapy. *Journal of the American Chemical Society*. 2023; 145(34): 18698—18704. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04602>
12. Mu J., Guo Z., Zhao Y., Che H., Yang H., Zhang Zh., Zhang X., Wang Y., Mu J. ZIF–67/rGO/NiPc composite electrode material for high–performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022; 33(22): 17733—17744. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08636-5>
13. Ahmed F.M., Ateia E.E., El–Dek S., Abd El–Kader Sh.M., Samy A. Silver–substituted cobalt zeolite imidazole framework on reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrode for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2022; 55(5): 105443. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105443>
14. Ramandi S., Entezari M.H. Design of new, efficient, and suitable electrode material through interconnection of ZIF–67 by polyaniline nanotube on graphene flakes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2022; 538: 231588. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231588>
15. Ramesh S., Karupphasamy K., Vikraman Dh., Yadav H.M., Kim H.–S., Sivasamy A., Kim H.S. Fabrication of  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  accumulated on metal organic framework nanostructured with multiwalled carbon nanotubes composite material for supercapacitor application. *Ceramics International*. 2022; 48(19): 29102—29110. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.048>
16. Sharma S., Chand P. Zeolitic imidazolate framework–8 and redox–additive electrolyte based asymmetric supercapacitor: A synergetic combination for ultrahigh energy and power density. *Journal of Energy Storage*. 2023; 73(Pt B): 108961. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108961>

17. Chettiannan B., Kumar A., Arumugam G., Shajahan Sh., Abu Haija M., Rajendran R. Incorporation of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoflowers into zinc-terephthalate metal-organic frameworks for high-performance asymmetric supercapacitors. *ACS Omega*. 2023; 8(7): 6982—6993. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07808>
18. Gurav S.R., Sawant S.A., Chodankar G.R., Shembade U.V., Moholkar A.V., Sonkawade R.G. Exploration of aqueous electrolyte on the interconnected petal-like structure of Co-MOFs for high-performance paper-soaked supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2023; 467: 143027. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143027>
19. Ensafi A.A., Fazel R., Rezaei B., Hu J.-S. Electrochemical properties of modified poly (4-aminothiophenol)-Zn-Ni MOF-reduced graphene oxide nanocomposite for high-performance supercapacitors. *Fuel*. 2022; 324(7482): 124724. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124724>
20. Zeng Q. Wang L., Li X., You W., Zhang J., Liu X., Wang M., Che R. Double ligand MOF-derived pomegranate-like Ni@C microspheres as high-performance microwave absorber. *Applied Surface Science*. 2021; 538(27): 148051. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148051>
21. Li X., Huang Ch., Wang Z., Zhen X., Lu W. Enhanced electromagnetic wave absorption of layered FeCo@carbon nanocomposites with a low filler loading. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 879: 160465. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160465>
22. Huang K., Wang B., Guo S., Li K. Micropatterned ultrathin MOF membranes with enhanced molecular sieving property. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018; 130(42): 13892—13896. <https://doi.org/10.1002/ange.201809872>
23. Moghadam P.Z., Li A., Liu X.-W., Bueno-Perez R., Wang Sh.-D., Wiggins S., Wood P.A., Fairen-Jimenez D. Targeted classification of metal-organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). *Chemical Science*. 2020; 11(32): 8373—8387. <https://doi.org/10.1039/D0SC01297A>
24. Tan Y.X., Wang F., Zhang J. Design and synthesis of multifunctional metal-organic zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2018; 47(6): 2130—2144. <https://doi.org/10.1039/C7CS00782E>
25. Ding M., Flaig R.W., Jiang H.-L., Yaghi O.M. Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials. *Chemical Society Reviews*. 2019; 48(10): 2783—2828. <https://doi.org/10.1039/C8CS00829A>
26. Phan A., Doonan Ch.J., Uribe-Romo F.J., Knobler C.B., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of Chemical Research*. 2009; 43(1): 58—67. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>
27. Pan Y., Liu, Zeng G., Zhao L., Lai Zh. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*. 2011; 47(7): 2071—2073. <https://doi.org/10.1039/c0cc05002d>
28. Mahdavi H., Eden N.T., Doherty C.M., Acharya D., Smith S.J.D., Mulet X., Hill M.R. Underlying polar and nonpolar modification MOF-based factors that influence permanent porosity in porous liquids. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022; 14(20): 23392—23399. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c03082>
29. Li M., Yuan G., Zeng Y., Peng H., Yang Y., Liao J., Yang J., Liu N. Efficient removal of Co (II) from aqueous solution by flexible metal-organic framework membranes. *Journal of Molecular Liquids*. 2021; 324(2017): 114718. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114718>
30. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O'Keeffe M., Yaghi O.M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture. *Science*. 2008; 319(5865): 939—943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
31. Yao Y., Zhao X., Chang G., Yang X., Chen B. Hierarchically porous metal-organic frameworks: synthetic strategies and applications. *Small Structures*. 2022; 4(1): 2200187. <https://doi.org/10.1002/ssr.202200187>
32. Shi L., Wang T., Huabin Zh., Chang K., Ye J. Electrostatic self-assembly of nanosized carbon nitride nanosheet onto a zirconium metal-organic framework for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Advanced Functional Materials*. 2015; 25(33): 5360—5367. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502253>
33. Qian J., Sun F., Qin L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*. 2012; 82: 220—223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
34. Dang S., Zhu Q.-L., Xu Q. Nanomaterials derived from metal-organic frameworks. *Nature Reviews Materials*. 2017; 3(1): 17075. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.75>
35. Cao X., Tan Ch., Sindoro M., Zhang H. Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: preparation and applications in energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*. 2017; 46(10): 2660—2677. <https://doi.org/10.1039/C6CS00426A>
36. Du Y., Xu Y., Zhou W., Yu Y., Ma X., Liu F., Xu J., Zhu Y. MOF-derived zinc manganese oxide nanosheets with valence-controllable composition for high-performance Li storage. *Green Energy & Environment*. 2021; 6(5): 703—714. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.06.010>
37. Kyeremateng N.A., Brousse T., Pech D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nature Nanotechnology*. 2017; 12: 7—15. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.196>
38. Gogotsi Y., Simon P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*. 2011; 334(6058): 917—918. <https://doi.org/10.1126/science.1213003>
39. Feng D., Lei T., Lukatskaya M.R., Park J., Huang Zh., Lee M., Shaw L., Chen Sh., Yakovenko A.A., Kulkarni A., Xiao J., Fredrickson K., Tok J.B., Zou X., Cui Y., Bao Zh. Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance. *Nature Energy*. 2018; 3(1): 30—36. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0044-5>
40. Guo W., Yu Ch., Li Sh., Song X., Huang H., Han X., Wang Zh., Liu Zh., Yu J., Tan X., Qiu J.Sh. A universal converse voltage process for triggering transition metal hybrids in situ phase reconstruction toward ultrahigh-rate supercapacitors. *Advanced Materials*. 2019; 31(28): 1901241. <https://doi.org/10.1002/adma.201901241>

41. Yaqoob L., Tayyaba N., Iqbal N. An overview of supercapacitors electrode materials based on metal organic frameworks and future perspectives. *International Journal of Energy Research*. 2022; 46(4): 3939—3982. <https://doi.org/10.1002/er.7491>
42. Hosseini A., Amjad A.H., Hosseinzadeh-Khanmiri R., Ghorbani-Kalhor E., Babazadeh M., Vessally E. Nanocomposite of ZIF-67 metal-organic framework with reduced graphene oxide nanosheets for high-performance supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017; 28: 18040—18048. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7747-z>
43. Li X., Ding S., Xiao X., Shao J., Wei J., Pang H., Yu Y.N. S co-doped 3D mesoporous carbon- $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  architectures for high-performance flexible pseudo-solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017; 5(25): 12774—12781. <https://doi.org/10.1039/C7TA03004E>
44. Zhang Y.Z., Wang Y., Xie Y.-L., Cheng T., Lai W., Pang H., Huang W. Porous hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*. 2014; 6(23): 14354—14359. <https://doi.org/10.1039/c4nr04782f>
45. Zhang Sh., Hu R., Dai P., Yu X., Ding Z. Synthesis of rambutan-like  $\text{MoS}_2$ /mesoporous carbon spheres nanocomposites with excellent performance for supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2016; 396: 994—999. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.074>
46. An C., Zhang Y., Guo H., Wang Y. Metal oxide-based supercapacitors: progress and perspectives. *Nanoscale Advances*. 2019; 1(12): 4644—4658. <https://doi.org/10.1039/C9NA00543A>
47. Chen X., Cheng M., Chen D., Wang R. Shape-controlled synthesis of  $\text{Co}_2\text{P}$  nanostructures and their application in supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016; 8(6): 3892—3900. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10785>
48. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Куликов С.Н., Дителева А.О. Тонкопленочные нанотехнологии для создания источников энергоснабжения. Вестник машиностроения. 2021; (2): 65—67. <https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-2-65-67>
- Sleptsov V.V., Kukushkin D.Yu., Kulikov S.N., Diteleva A.O. Thin-film nanotechnology for creating energy sources. *Vestnik mashinostroeniya*. 2021; (2): 65—67. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-2-65-67>
49. Zhou L., Zhuang Z., Zhao H., Lin M., Zhao D., Mai L. Intricate hollow structures: controlled synthesis and applications in energy storage and conversion. *Advanced Materials*. 2017; 29(20): 1602914. <https://doi.org/10.1002/adma.201602914>
50. Zhao Y., Liu J., Horn M., Motta N., Hu M., Li Y. Recent advancements in metal organic framework based electrodes for supercapacitors. *Science China Materials*. 2018; 61(2): 159—184. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9153-x>
51. Shi X., Zheng Sh., Wu Zh.-Sh., Bao X. Recent advances of graphene-based materials for high-performance and new-concept supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*. 2018; 27(1): 25—42. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2017.09.034>
52. Sundriyal S., Kaur H., Bhardwaj S., Mishra S., Kim K.-H., Deep A. Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018; 369(2011): 15—38. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.018>
53. Zhong C., Yida D., Hu W., Qiao J., Zhang L., Zhang J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2015; 44(21): 7484—7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>
54. Ghadimi A.M., Ghasemi Sh., Omrani A., Mousavi F. Nickel cobalt LDH/graphene film on nickel-foam-supported ternary transition metal oxides for supercapacitor applications. *Energy & Fuels*. 2023; 37(4): 3121—3133. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03040>
55. Akinwolemiwa B., Peng C., Chen G.Z. Redox electrolytes in supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015; 162(5): A5054—A5059. <https://doi.org/10.1149/2.0111505JES>
56. Sharma S., Chand P. Zeolitic imidazolate framework-8 and redox-additive electrolyte based asymmetric supercapacitor: A synergetic combination for ultrahigh energy and power density. *Journal of Energy Storage*. 2023; 73(B): 108961. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108961>
57. Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*. 2009; 38(9): 2520—2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>
58. Tarascon J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001; 414(6861): 359—367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
59. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Springer Science & Business Media; 2013. 698 p.
60. Sundriyal S., Shrivastav V., Kaur H., Mishra S., Deep A. High-performance symmetrical supercapacitor with a combination of a ZIF-67/rGO composite electrode and a redox additive electrolyte. *ACS Omega*. 2018; 3(12): 17348—17358. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02065>
61. Brousse T., Bélanger D., Long J.W. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society*. 2015; 162(5): A5185—A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>
62. Liang C., Wang Sh., Sha Sh., Lv S., Wang G., Wang B., Li Q., Yu J., Xu X., Zhang L. Novel semiconductor materials for advanced supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C*. 2023; 11(13): 4288—4317. <https://doi.org/10.1039/D2TC04816G>
63. Isaeva V.I., Tarasov A.L., Tkachenko O.P., Kapustin G.I., Mishin I.V., Solov'eva S.E., Kustov L. 1,3-Cyclohexadiene hydrogenation in the presence of a palladium-containing catalytic system based on an MOF-5/calixarene composite. *Kinetics and Catalysis*. 2011; 52(1): 94—97. <https://doi.org/10.1134/S0023158411010058>
64. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004; 43(18): 2334—2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>

65. Исаева В.И., Тарасов А.Л., Ямпольский Ю.П., Елисеев О.Л., Казанцев Р.В., Кустов Л.М. Синтез в СВЧ-поле нанокристаллов металлорганических каркасов MIL. В: *Труды IV Всерос. конф. по органической химии*, 22–27 ноября 2015. Тезисы устного доклада. М.: ФГБУ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН; 2015. 309 с.
- Isaeva V.I., Tarasov A.L., Yampol'skii Yu.P., Eliseev O.L., Kazantsev R.V., Kustov L.M. Synthesis of nanocrystals of metal–organic frameworks MIL in a microwave field. In: *Proceed. of the IV All-rus. conf. in organic chemistry, November 22–27, 2015*. Moscow: FGBU Institut organicheskoi khimii im. N.D. Zelinskogo RAN; 2015. 309 p. (In Russ.)
66. Monni N., Baldovi J.J., García Lopez V., Oggianu M., Cadoni E., Quochi F., Clemente M., Mercuri M.L., Coronado E. Reversible tuning of luminescence and magnetism in a structurally flexible erbium–anilato MOF. *Chemical Science*. 2022; 13(25): 7419–7428. <https://doi.org/10.1039/D2SC00769J>
67. Papaefstathiou G.S., MacGillivray L.R. Inverted metal–organic frameworks: solid–state hosts with modular functionality. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003; 246(1–2): 169–184. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00122-X)
68. Kole G.K., Vittal J.J. Isomerization of cyclobutane ligands in the solid state and solution. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2022; 99(9): 100630. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100630>
69. Xu Q., Chen J., Wang Y., Wang D., Xu X., Xia J., Zhang K.-L., Zhou X., Fan W., Wang Z., Hou Ch., Sun D. Guest–stimulated nonplanar porphyrins in flexible metal–organic frameworks. *Small*. 2023; 19(44): e2304771. <https://doi.org/10.1002/smll.202304771>
70. Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M., Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*. 2003; 423(6941): 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>
71. Tranchemontagne D.J., Mendoza–Cortés J.L., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009; 38(5): 1257–1283. <https://doi.org/10.1039/b817735j>
72. Hargman P.J., Hargman D., Zubieta J. Organic–inorganic hybrid materials: From “simple” coordination polymers to organodiamine–templated molybdenum oxides. *Angewandte Chemie International Edition*. 1999; 38(18): 2638–2684. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19990917\)38:18<2638::aid-anie2638>3.0.co;2-4](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19990917)38:18<2638::aid-anie2638>3.0.co;2-4)
73. Lu Y., Zhong H., Jian L., Dominic A.M., Hu Y., Gao Zh., Jiao Y., Wu M., Qi H., Huang Ch., Wayment L.J., Kaiser U., Spiecker E., Weidinger I.M., Zhang W., Feng X., Dong R. *sp*–carbon incorporated conductive metal–organic framework as photocathode for photoelectrochemical hydrogen generation. *Angewandte Chemie International Edition*. 2022; 61(39): e202208163. <https://doi.org/10.1002/anie.202208163>
74. Liu Q., Wang N., Caro J., Huang A. Bio–inspired polydopamine: a versatile and powerful platform for covalent synthesis of molecular sieve membranes. *Journal of the American Chemical Society*. 2013; 135(47): 17679–17682. <https://doi.org/10.1021/ja4080562>
75. Tong P., Liang J., Jiang X., Li J. Research progress on metal–organic framework composites in chemical sensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2020; 50(4): 376–392. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1642732>
76. Zhang X., Wang N., Li H., Wang Zh., Wang H. IR–MOF–3 nanosheet–filled glass fiber membranes for efficient separation of hydrogen and carbon dioxide. *Separation and Purification Technology*. 2023; 318: 123908. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123908>
77. Tong P., Liang J., Jiang X., Li J. Research progress on metal–organic framework composites in chemical sensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2020; 50(4): 376–392. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1642732>
78. Mohtasham H., Rostami M., Gholipour B., Soro-Uri A.M., Ehrlich H., Ganjali M.R., Rostamnia S., Rahimi–Nasrabadi M., Salimi A., Luque R. Nano–architecture of MOF (ZIF–67)–based Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs@ N–doped porous carbon polyhedral nanocomposites for oxidative degradation of antibiotic sulfamethoxazole from wastewater. *Chemosphere*. 2023; 310: 136625. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136625>
79. Kesanli B., Lin W. Chiral porous coordination networks: rational design and applications in enantioselective processes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003; 246(1–2): 305–326. <https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.08.004>
80. Zorainy M.Y., Alalm M.G., Kaliaguine S., Boffito D.C. Revisiting the MIL–101 metal–organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021; 9(39): 22159–22217. <https://doi.org/10.1039/D1TA06238G>
81. Behera N., Duan J., Jin W., Kitagawa S. The chemistry and applications of flexible porous coordination polymers. *EnergyChem*. 2021; 3(6): 100067. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2021.100067>
82. Ahmadijokani F., Molavi H., Rezakazemi M., Tajmadi Sh., Bahi A., Ko F., Aminabhavi T.M., Li J.-R., Arjmand M. UiO–66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review. *Progress in Materials Science*. 2022; 125(22): 100904. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100904>
83. Liu J., Li Y., Lou Z. Recent advancements in MOF/biomass and Bio–MOF multifunctional materials: a review. *Sustainability*. 2022; 14(10): 5768. <https://doi.org/10.3390/su14105768>
84. Moghadam P.Z., Li A., Liu X.-W., Bueno–Perez R., Wang Sh.-D., Wiggin S., Wood P.A., Fairen–Jimenez D. Targeted classification of metal–organic frameworks in the Cambridge structural database (CSD). *Chemical Science*. 2020; 11(32): 8373–8387. <https://doi.org/10.1039/D0SC01297A>
85. Corma A., Garcia H.I., Llabrés i Xamena F.X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. 2010; 110(8): 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
86. Wang Z., Cohen S.M. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009; 38(5): 1315–1329. <https://doi.org/10.1039/b802258p>

87. Li H., Xu X., Liu Y., Hao Y., Xu Zh. Fluorophore molecule loaded in Tb–MOF for dual–channel fluorescence chemosensor for consecutive visual detection of bacterial spores and dichromate anion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 944(19): 169138. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169138>
88. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su Ch.–Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43(16): 6011–6061. <https://doi.org/10.1039/c4cs00094c>
89. Matsuda R., Kitaura R., Kitagawa S., Kubota Y., Belosludov R.V., Kobayashi T.C., Sakamoto H., Chiba T., Takata M., Kawazoe Y., Mita Y. Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material. *Nature*. 2005; 436(7048): 238–241. <https://doi.org/10.1038/nature03852>
90. Zhou H.C., Long J.R., Yaghi O.M. Introduction to metal–organic frameworks. *Chemical Reviews*. 2012; 112(2): 673–674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
91. Sağlam S., Türk F.N., Arslanoğlu H. Use and applications of metal–organic frameworks (MOF) in dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023; 11(5): 110568. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568>
92. Berijani K., Morsali A., Garcia H. Synthetic strategies to obtain MOFs and related solids with multimodal pores. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023; 349: 112410. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112410>
93. Rosen A.S., Fung V., Huck P., O'Donnell C.T., Horton M.K., Truhlar D., Persson K.A., Notestein J.M., Snurr R.Q. High–throughput predictions of metal–organic framework electronic properties: theoretical challenges, graph neural networks, and data exploration. *Npj Computational Materials*. 2022; 8(1): 112. <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00796-6>
94. Hermes S., Schröter M.–K., Schmid R., Khodeir L., Muhler M., Tissler A., Fischer R.W., Fischer R.A. Metal@MOF: loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005; 44(38): 6237–6241. <https://doi.org/10.1002/anie.200462515>
95. Qin J., Dou Y., Wu F., Yao Y., Andersen H.R., Helix–Nielsen C., Lim S.Y., Zhang W. In–situ formation of Ag<sub>2</sub>O in metal–organic framework for light–driven upcycling of microplastics coupled with hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022; 319: 121940. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121940>
96. Juan–Alcañiz J., Gascon J., Kapteijn F. Metal–organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry*. 2012; 22(20): 10102–10118. <https://doi.org/10.1039/C2JM15563J>
97. Mohseni M.M., Jouyandeh M., Sajadi S.M., Hejna A., Habibzadeh S., Mohaddespour Ah., Rabiee N., Daneshgar H., Akhavan O., Asadnia M., Rabiee M., Ramakrishna S., Luque R., Paran S.M.R. Metal–organic frameworks (MOF) based heat transfer: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 449(6518): 137700. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137700>
98. Marshall C.R., Staudhammer S.A., Brozek C.K. Size control over metal–organic framework porous nanocrystals. *Chemical Science*. 2019; 10(41): 9396–9408. <https://doi.org/10.1039/C9SC03802G>
99. Fonseca J., Gong T. Fabrication of metal–organic framework architectures with macroscopic size: A review. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022; 462(2013): 214520. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214520>
100. Zacher D., Shekhah O., Abdullah K., Wöll Ch., Fischer R.A. Thin films of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2009; 38(5): 1418–1429. <https://doi.org/10.1039/b805038b>
101. Sharma U., Pandey R., Basu S., Saravanan P. Facile monomer interlayered MOF based thin film nanocomposite for efficient arsenic separation. *Chemosphere*. 2022; 309(Pt 1): 136634. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136634>
102. Stock N., Biswas S. Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*. 2012; 112(2): 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
103. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.–Y. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43(16): 6011–6061. <https://doi.org/10.1039/c4cs00094c>
104. Li Z., Chaemchuen S. Recent progress on the synthesis and modified strategies of zeolitic–imidazole Framework–67 towards electrocatalytic oxygen evolution reaction. *The Chemical Record*. 2023; e202300142. <https://doi.org/10.1002/tcr.202300142>
105. Ethiraj J., Palla S., Reinsch H. Insights into high pressure gas adsorption properties of ZIF–67: Experimental and theoretical studies. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020; 294(1): 109867. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110439>
106. Qin J., Wang S., Wang X. Visible–light reduction CO<sub>2</sub> with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF–67 as an efficient co–catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017; 209: 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.018>
107. Wenping Y., Xinyue Sh., Yan L., Pang H. Manganese–doped cobalt zeolitic imidazolate framework with highly enhanced performance for supercapacitor. *Journal of Energy Storage*. 2019; 26: 101018. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101018>
108. Jian M., Liu B., Liu R., Qu J., Wang H., Zhang X. Water–based synthesis of zeolitic imidazolate framework–8 with high morphology level at room temperature. *RSC Advances*. 2015; 5(60): 48433–48441. <https://doi.org/10.1039/C5RA04033G>
109. Cravillon J., Münzer S., Lohmeier S.–J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M. Rapid room–temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chemistry of Materials*. 2009; 21(8): 1410–1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
110. Park K.S., Ni Zh., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe–Romo F., Chae H.K., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate

frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006; 103(27): 10186—10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>

111. Zhang J., Zhang T., Yu D., Xiao K., Hong Y. Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: a new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems. *CrystEngComm*. 2015; 17(43): 8212—8215. <https://doi.org/10.1039/C5CE01531F>

112. Sundriyal S., Shrivastav V., Mishra S., Deep A. Enhanced electrochemical performance of nickel intercalated ZIF-67/OG composite electrode for solid-state supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(55): 30859—30869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.075>

113. Bradshaw D., El-Hankari S., Lupica-Spagnolo L. Supramolecular templating of hierarchically porous metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43(16): 5431—5443. <https://doi.org/10.1039/c4cs00127c>

114. Duan C., Zhang Y., Li J., Kang L., Xie Y., Qiao W., Zhu Ch., Luo H. Rapid room-temperature preparation of hierarchically porous metal-organic frameworks for efficient uranium removal from aqueous solutions. *Nanomaterials*. 2020; 10(8): 1539. <https://doi.org/10.3390/nano10081539>

115. Sarawade P., Tan H., Polshettiwar V. Shape- and morphology-controlled sustainable synthesis of Cu, Co, and in metal organic frameworks with high CO<sub>2</sub> capture capacity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2013; 1(1): 66—74. <https://doi.org/10.1021/sc300036p>

116. Hsu S.-H., Li Ch.-T., Chien H.-T., Salunkhe R.R., Suzuki N., Yamauchi Y., Ho K.-Ch., Wu K. C.-W. Platinum-free counter electrode comprised of metal-organic-framework (MOF)-derived cobalt sulfide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Scientific Reports*. 2014; 4(1): 6983. <https://doi.org/10.1038/srep06983>

117. Li W., Wang K., Yang X., Zhan F., Wang Y., Liu M., Qiu X., Jie L., Zhan J., Li Q., Liu Y. Surfactant-assisted controlled synthesis of a metal-organic framework on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorod for boosted photoelectrochemical water oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2020; 379: 122256. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122256>

118. Lan T., Wang Q., Lu Ch., Li J., Li J., Chen Y., Li L., Yang J., Li J. Construction of hierarchically porous metal-organic framework particle by a facile MOF-template strategy. *Particuology*. 2023; 74(49): 9—17. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.05.004>

119. Guillerm V., Kim D., Eubank J.F., Luebke R., Liu X., Adil K., Lah M.S., Eddaoudi M. A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2014; 43(16): 6141—6172. <https://doi.org/10.1039/C4CS00135D>

120. Duan C., Huo J., Li F., Yang M., Xi H. Ultrafast room-temperature synthesis of hierarchically porous metal-organic frameworks by a versatile cooperative template strategy. *Journal of Materials Science*. 2018; 53(24): 16276—16287. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2793-3>

121. Duan C., Li F., Yang M., Zhang H., Wu Y., X H. Rapid synthesis of hierarchically structured multifunctional metal-organic zeolites with enhanced volatile organic compounds adsorption capacity. *Industrial & Engineering*

*Chemistry Research*. 2018; 57(45): 15385—15394. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04028>

122. Du W., Bai Y., Yang Zh., Li R., Zhang D., Ma Zh., Yuan A., Xu J. A conductive anionic Co-MOF cage with zeolite framework for supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*. 2020; 31(9): 2309—2313. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.04.017>

123. Sumida K., Liang K., Reboul J., Ibarra I.A., Furukawa Sh., Falcato P. Sol-gel processing of metal-organic frameworks. *Chemistry of Materials*. 2017; 29(7): 2626—2645. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03934>

124. Marquez A.G., Horcajada P., Grosso D., Férey G., Serre Ch., Sanchez C., Boissiere C. Green scalable aerosol synthesis of porous metal-organic frameworks. *Chemical Communications*. 2013; 49(37): 3848—3850. <https://doi.org/10.1039/c3cc39191d>

125. Du X.D., Wang Ch.-Ch., Liu J.-G., Zhao X.-D., Zhong J., Li Y.-X., Li J., Wang P. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017; 506: 437—441. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.073>

126. Sun W., Zhai X., Zhao L. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2016; 289: 59—64. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.076>

127. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Commercial metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts. *Chemical Communications*. 2012; 48(92): 11275—11288. <https://doi.org/10.1039/c2cc34329k>

128. Tu N.T.T., Sy Ph.Ch., Tran V.Th., Toan T.Th.T., Phong N.H., Long H.Th., Khieu D.Q. Microwave-assisted synthesis and simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol using ZIF-67-modified electrode. *Journal of Materials Science*. 2019; 54(17): 11654—11670. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03709-z>

129. Julien P.A., Mottillo C., Frišić T. Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chemistry*. 2017; 19(12): 2729—2747. <https://doi.org/10.1039/C7GC01078H>

130. Phan P.T., Hong J., Tran N., Le Th.H. The properties of microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks and their applications. *Nanomaterials*. 2023; 13(2): 352. <https://doi.org/10.3390/nano13020352>

131. Mansar A., Serier-Brault H. Microwave-assisted synthesis to prepare metal-organic framework for luminescence thermometry. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022; 312: 123183. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123183>

132. Carne A., Carbonell C., Imaz I., Maspoc D. Nanoscale metal-organic materials. *Chemical Society Reviews*. 2011; 40(1): 291—305. <https://doi.org/10.1039/c0cs00042f>

133. Wang M., Feng Y., Zhang Y., Li Sh., Wu M., Xue L., Zhao J., Zhang W., Ge M., Lai Y., Mi J. Ion regulation of hollow nickel cobalt layered double hydroxide nanocages derived from ZIF-67 for high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2022; 596(19): 153582. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153582>

134. Chalati T., Horcajada P., Gref R., Couvreur P., Serre Ch. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparti-

- cles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A. *Journal of Materials Chemistry*. 2011; 21(7): 2220—2227. <https://doi.org/10.1039/C0JM03563G>
135. Abdi J., Sisi A.J., Hadipoor M., Khataee A. State of the art on the ultrasonic-assisted removal of environmental pollutants using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*. 2022; 424(Pt C): 127558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127558>
  136. Fouad O.A., Ali A., Mohamed G.G., Mahmoud N.F. Ultrasonic aided synthesis of a novel mesoporous cobalt-based metal-organic framework and its application in Cr (III) ion determination in centrum multivitamin and real water samples. *Microchemical Journal*. 2022; 175(1-3): 107228. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107228>
  137. Chu R., Weng L., Guan L., Liu J., Zhang X., Wu Z. Preparation and properties comparison of ZIF-67/PVDF and SiCNWs/PVDF composites for energy storage. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023; 34(5): 347. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09630-7>
  138. Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*. 2008; 37(1): 191—214. <https://doi.org/10.1039/b618320b>
  139. Gong H., Bie Sh., Zhang J., Ke X., Wang X., Liang J., Wu N., Zhang Q., Luo Ch., Jia Y. In situ construction of ZIF-67-derived hybrid tricobalt tetraoxide@ carbon for supercapacitor. *Nanomaterials*. 2022; 12(9): 1571. <https://doi.org/10.3390/nano12091571>
  140. Lu Y., Zhan W., He Y., Wang Y., Kong X.-J., Kuang Q., Xie Zh., Zheng L.-S. MOF-templated synthesis of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> concave nanocubes with high specific surface area and their gas sensing properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014; 6(6): 4186—4195. <https://doi.org/10.1021/am405858v>
  141. Chen T.Y., Lina L.-Y., Gengc D.-Sh., Lee P.-Y. Systematic synthesis of ZIF-67 derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and N-doped carbon composite for supercapacitors via successive oxidation and carbonization. *Electrochimica Acta*. 2021; 376: 137986. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137986>
  142. Ma F., Jin Sh., Li Y., Feng Y., Tong Y. Pyrolysis-derived materials of Mn-doped ZIF-67 for the electrochemical detection of o-nitrophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022; 904: 115932. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115932>
  143. Torad N.L., Salunkhe R.R., Li Y., Hamoudi H., Imura M., Sakka Y., Hu Ch.-Ch., Yamauchi Y. Electric double-layer capacitors based on highly graphitized nanoporous carbons derived from ZIF-67. *Chemistry—A European Journal*. 2014; 20(26): 7895—7900. <https://doi.org/10.1002/chem.201400089>
  144. Wei F., Li X., Yang J., Chen Ch., Sui Y. Embedding cobalt into ZIF-67 to obtain cobalt-nanoporous carbon composites as electrode materials for supercapacitor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2017; 17(5): 3504—3508. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13036>
  145. Пат. (РФ) № 2593145, МПК B82B3/00, C08F20/44, H01F1/42. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Костишин В.Г., Якушко Е.В., Савиенко А.Г., Щетинин И.В., Попкова А.В. Способ получения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C в промышленных масштабах. Заявл.: 20.03.2015; опубл.: 27.07.2016. URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2593145>  
Patent (RU) No 2593145, IPC B82B3/00, C08F20/44, H01F1/42. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G., Yakushko E.V., Savienko A.G., Shchetinin I.V., Popkova A.V. A method for producing FeNi<sub>3</sub>/C nanocomposite on an industrial scale. Appl.: 03.20.2015; publ.: 07.27.2016. (In Russ.). URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2593145>
  146. Пат. (РФ) № 2455225, МПК B82B3/00, C08F20/44, H01F1/42. Кожитов Л.В., Костишова А.В., Козлов В.В. Способ получения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/пиролизированный полиакрилонитрил. Заявл.: 14.06.2011; опубл.: 10.07.2012. URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2455225>  
Patent (RU) No 2455225, IPC B82B3/00, C08F20/44, H01F1/42. Kozhitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V. Method for producing FeNi<sub>3</sub>/pyrolyzed polyacrylonitrile nanocomposite. Appl.: 06.14.2011; publ.: 07.10.2012. (In Russ.). URL: <https://www.freepatent.ru/patents/2455225>
  147. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishyn V.G., Suslyayev V.I., Korovin E.Yu., Popkova A.V. FeCo/C nanocomposites: Synthesis, magnetic and electromagnetic properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017; 62(11): 1499—1507. <https://doi.org/10.1134/S0036023617110110>
  148. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Kazaryan T.M., Vasil'ev A.A., Popkova A.V., Korovin E.Yu. Synthesis and electromagnetic properties of FeCoNi/C nanocomposites based on polyvinyl alcohol. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 657—664. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080072>
  149. Yakushko E.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishyn V.G. NiCo/C nanocomposites: Synthesis and magnetic properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016; 61(12): 1591—1595. <https://doi.org/10.1134/S0036023616120202>
  150. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Yakushko E.V., Vasil'ev A.A., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(3): 99—108. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.3.77105>
  151. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu., Zorin A.V. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites. *Modern Electronic Materials*. 2023; 9(1): 15—24. <https://doi.org/10.3897/j.moem.9.1.104721>
  152. Gromov A.A., Yakushko E.V., Muratov D.G., Kozhitov L.V., Lomov A.A., Nalivaiko A.Yu., Ozherelkov D., Pelevin I., Marinich S.B. Ni-Co-Cu/carbon nanocomposites: synthesis, characterization and magnetic properties. *Nano*. 2023; 18(03): 2350015. <https://doi.org/10.1142/S1793292023500157>
  153. Zaporotskova I., Muratov D., Kozhitov L., Popkova A., Boroznina N., Boroznin S., Vasiliev A., Tarala V., Korovin E.Yu. Nanocomposites based on pyrolyzed polyacrylonitrile doped with FeCoCr/C transition metal alloy nanoparticles: synthesis, structure, and electromagnetic properties. *Polymers*. 2023; 15(17): 3596. <https://doi.org/10.3390/polym15173596>

## Информация об авторах / Information about the authors

**Муратов Дмитрий Геннадиевич** — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: [muratov@ips.ac.ru](mailto:muratov@ips.ac.ru)

**Кожитов Лев Васильевич** — доктор техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: [kozitov@misys.ru](mailto:kozitov@misys.ru)

**Запороцкова Ирина Владимировна** — доктор физ.-мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: [irinazaporotskova@gmail.com](mailto:irinazaporotskova@gmail.com)

**Попкова Алёна Васильевна** — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: [popkova-alena@rambler.ru](mailto:popkova-alena@rambler.ru)

**Слепцов Владимир Владимирович** — доктор техн. наук, профессор, зав кафедрой радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: [08fraktal@inbox.ru](mailto:08fraktal@inbox.ru)

**Зорин Артём Викторович** — аспирант, кафедра технологий материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: [m1602075@edu.misis.ru](mailto:m1602075@edu.misis.ru)

**Dmitriy G. Muratov** — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation; Associate Professor, National University of Science and Technology "MISIS", 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: [muratov@ips.ac.ru](mailto:muratov@ips.ac.ru)

**Lev V. Kozhitov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National University of Science and Technology "MISIS", 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: [kozitov@misys.ru](mailto:kozitov@misys.ru)

**Irina V. Zaporotskova** — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: [irinazaporotskova@gmail.com](mailto:irinazaporotskova@gmail.com)

**Alena V. Popkova** — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, JSC "Research Institute NPO "LUCH", 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: [popkova-alena@rambler.ru](mailto:popkova-alena@rambler.ru)

**Vladimir V. Sleptsov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: [08fraktal@inbox.ru](mailto:08fraktal@inbox.ru)

**Artem V. Zorin** — Postgraduate Student, National University of Science and Technology "MISIS", 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: [m1602075@edu.misis.ru](mailto:m1602075@edu.misis.ru)

*Поступила в редакцию 08.10.2023; поступила после доработки 10.11.2023; принята к публикации 17.11.2023*  
*Received 8 October 2023; Revised 10 November 2023; Accepted 17 November 2023*

\* \* \*