

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Т. Г. Шутова¹, К. С. Ливонович¹, В. В. Паньков²

¹⁾ ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф. Скорины, 36,
220141 Минск, Беларусь, e-mail: shutova@ichnm.by

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: pankov@bsu.by

Мультислойные полиэлектролитные оболочки (полистиролсульфонат / полидиаллилдиметил аммоний хлорид)₃ и (декстран сульфат / хитозан)₃ увеличивают водопоглощение слоев фумарата алюминия, иммобилизованных на поверхности кварцевого резонатора, по сравнению с немодифицированным порошком. Процесс сорбции воды при температурах 25–35 °С является обратимым как для модифицированных, так и для немодифицированных металлоорганических координационных полимеров (МОКП). Состояние насыщения композитов водой достигается менее чем за 15 мин. С увеличением температуры константы скорости псевдовторого порядка сорбции и десорбции воды композитными частицами увеличиваются; рассчитанные температурные коэффициенты скорости водопоглощения и десорбции находятся в пределах 1,8–2,5 и 0,5–1,7 соответственно.

Ключевые слова: металлоорганический координационный полимер; алюминия фумарат; мультислойная полиэлектролитная оболочка; метод кварцевого микровзвешивания; сорбция водяных паров.

KINETICS OF WATER VAPOR SORPTION BY METAL-ORGANIC FRAMEWORKS MODIFIED WITH POLYELECTROLYTE SHELL

T. G. Shutava¹, K. S. Livanovich¹, V. V. Pankov²

¹⁾ SSI «Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus», F. Skaryny St., 36,
220141 Minsk, Belarus,

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: T. G. Shutava (shutova@ichnm.by)

Layer-by-layer polyelectrolyte shells of (polystyrene sulfonate / polydiallyldimethyl ammonium chloride)₃ and (dextran sulfate / chitosan)₃ increase the water uptake by aluminum fumarate layers immobilized on the quartz resonator surface as compared to unmodified powder. The process of water sorption in the temperature range of 25–35 °С is reversible for both modified and unmodified metal-organic frameworks (MOF). The composites are saturated with water in less than 15 min. With increasing temperature the pseudo-second order rate constants of water absorption and desorption by composite particles increase; the calculated temperature coefficients are in the range of 1.8–2.5 and 0.5–1.7, respectively.

Key words: metal-organic framework; aluminum fumarate; layer-by-layer polyelectrolyte shell; quartz crystal microbalance technique; water vapor sorption.

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, англ. metal-organic frameworks) представляют собой материалы с трехмерной пространственной структурой, построенной из ионов металлов или металлических кластеров (узлы), связанных жесткими полидентатными органическими лигандами [1]. Мелкие и легкие микрокристаллические порошки МОКП модифицируют различными органическими полимерами [2]. Композиты с высоким содержанием МОКП исследуются как новые перспективные материалы для адсорбционных преобразователей тепла, в том числе в электронике, хранения и разделения газов, катализаторов, сорбентов для генераторов атмосферной воды. Тепловые эффекты, ассоциированные с МОКП, вызваны сорбцией и десорбцией рабочей жидкости (например, воды или спирта) [2], поэтому исследование закономерностей протекания этих процессов во времени позволит оценить интенсивность тепловыделения и теплопоглощения композитами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Алюминия фумарат (АФ), полистиролсульфонат (ПСС, 70 кДа), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА, 200 кДа), декстран сульфат (ДекС, 500 кДа) и хитозан (ХН, 460 кДа) использовали без дополнительной очистки.

Полиэлектролитные оболочки, состоящие из трех бислоев ПСС/ПДДА или ДекС/ХН, на микрочастицах АФ формировали методом послойной сборки противоположно заряженных полиэлектролитов из их растворов в 0,2 М NaCl [3]. Суспензию АФ (4 мг/мл) в 0,2 М растворе хлорида натрия смешивали с равным объемом 2 мг/мл раствора полиэлектролита (ДекС или ПСС), обрабатывали ультразвуком в течение 1–2 мин и оставляли при комнатной температуре на 30 мин. Полученные частицы с адсорбированным на них слоем полимера, отделяли центрифугированием (1000 g, 10 мин, ZN36 Hermle), промывали 2 раза и диспергировали в 0,5 мл раствора соли. Слой хитозана или ПДДА формировали аналогично.

Параметры водопоглощения МОКП определяли методом кварцевого микровзвешивания (QCM200 Stanford Research System, 5 МГц). МОКП (10 мкг) в виде разбавленной суспензии, предварительно обработанной ультразвуком 2 мин, наносили на рабочую поверхность резонатора с известными значениями резонансной частоты (F_0) и динамического сопротивления (R_0) и сушили над КОН при комнатной температуре в течение 1 ч. Ячейку с резонатором помещали в камеру с контролем влажности и температуры и выдерживали над КОН до установления постоянного значения частоты (F). Относительная влажность воздуха (RH) при постоянной температуре не оказывает влияния на частоту немодифицированного резонатора ($\Delta F < 1$ Гц), а сопротивление (R) изменяется не более чем на 1,5 Ом. Значение RH вблизи поверхности резонатора определяли с помощью термогигрометра (ТКА-ПКМ, Россия).

Массу сухого вещества на поверхности резонатора (m) рассчитывали с помощью уравнения Сауэрбрея (1):

$$m = -\Delta F/C, \quad (1)$$

где $\Delta F = F - F_0$ изменение частоты, Гц; C - фактор чувствительности для кристалла, равный 56,6 Гц·см²/мкг. Масса образца на поверхности резонатора составляла 2,4–5,2 мкг/см².

При расчетах предельного насыщения порошка МОКП водой при различной влажности (q_e) резонатор с пленкой последовательно помещали над сухим КОН (F_0^{RH}) и насыщенными растворами солей и после установления постоянного значе-

ния определяли частоту колебаний резонатора со слоем МОКП при заданной относительной влажности (F_e^{RH}).

Кинетику адсорбции воды слоями МОКП исследовали быстро перемещая резонатор из атмосферы над сухим КОН ($RH = 10\%$), которой соответствуют начальные значения частоты и сопротивления F_{t0} и R_{t0} в камеру, насыщенную парами воды ($RH=90\%$), и регистрируя F_t и R_t резонатора во времени. Десорбцию водяных паров исследовали аналогично.

Содержание воды в порошке $q_{e,t}$ (в мкг/мкг) рассчитывали по формуле:

$$q_{e,t} = -\Delta F_{e,t} / (C \cdot m), \quad (2)$$

где $\Delta F_e = F_e^{RH} - F_0^{RH}$, $\Delta F_t = F_t - F_{t0}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость поглощения водяных паров порошком АФ от относительной влажности воздуха (рис. 1), рассчитанная по данным кварцевого микровзвешивания, хорошо согласуется с изотермой адсорбции, полученной ранее для порошка МОКП [4]. Предельное насыщение порошка АФ водой достигает 0,419 мкг/мкг (26,4 °С, 84 %) и 0,453 мкг/мкг (25 °С, 90 %), соответственно. При расчетах на основе данных метода кварцевого микровзвешивания в величине q_e не учитывается вода, адсорбированная при RH равной или меньшей 10 %.

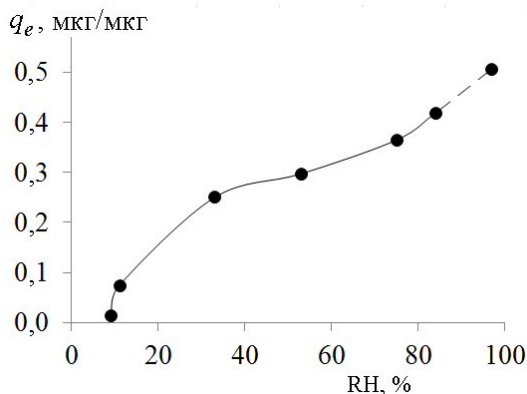


Рисунок 1. – Изотерма адсорбции паров воды фумаратом алюминия при 26,4 °С

На рис. 2 представлены типичные изменения F_t и R_t резонатора, на поверхности которого находится МОКП, при изменении относительной влажности в камере. Уменьшение F_t и увеличение R_t резонатора в атмосфере с $RH = 90\%$ свидетельствует об адсорбции водяных паров частицами МОКП. При влажности 10 % наблюдается увеличение F_t и уменьшение R_t , соответствующее десорбции воды. Процесс абсорбции воды при температурах 25–35 °С является обратимым как модифицированных, так и для немодифицированных.

МОКП, а уменьшение амплитуды изменений динамического сопротивления с увеличением числа циклов адсорбции (рис. 2, б) может быть связано с формированием упорядоченного плотноупакованного слоя частиц на поверхности резонатора. Состояние насыщения композитов водой достигается менее чем за 15 мин.

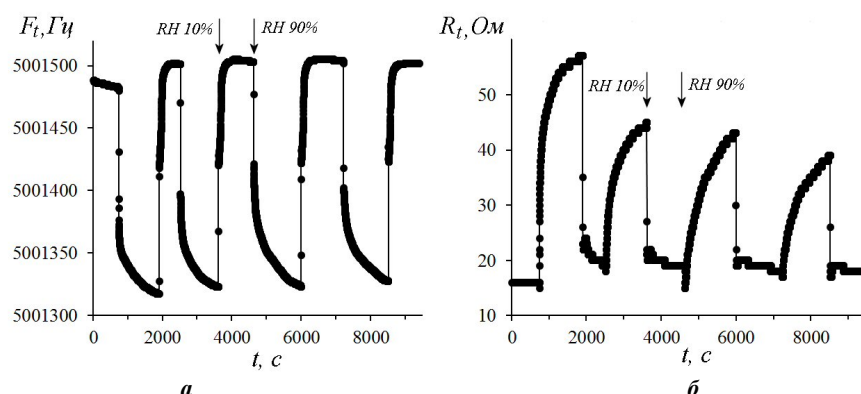


Рисунок 2. – Изменения F (а) и R (б) резонатора с АФ/(ПСС/ПДДА)₃ в процессе циклического изменения относительной влажности. $T = 25,4^{\circ}\text{C}$

Кинетические кривые сорбции и десорбции паров воды хорошо аппроксимируются линейной зависимостью в координатах $t/q_t - t$, где q_t – водопоглощение в момент времени t . Коэффициенты корреляции прямых превышают 0,997 для всех изученных образцов. Таким образом, количественные закономерности абсорбции воды порошками МОКП и МОКП/оболочка подчиняется уравнению реакции псевдвторого порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e'^2} + \frac{t}{q_e'} \quad (3)$$

Значения предельного насыщения адсорбции q_e' и константы псевдвторого порядка k , рассчитанные по тангенсу угла наклона и свободному члену линейных зависимостей в координатах $t/q_t - t$, представлены в таблице.

Таблица

Параметры сорбции паров воды порошком АФ, модифицированным полиэлектролитной оболочкой

Оболочка	$T, ^{\circ}\text{C}$	$q_e', \text{мкг/мкг}$		$k, (\text{мкг/мкг})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		K^*
		сорбция	десорбция	сорбция	десорбция	
–	25,4	$0,28 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,09$	0,14
	38,3	$0,17 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,06$	0,42
	47,0	$0,16 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,01$	0,72
(ПСС/ПДДА) ₃	25,4	$0,54 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,08$	0,17
	34,5	$0,51 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,06$	0,40
(ДекС/ХН) ₃	25,4	$1,01 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	0,53
	34,5	$0,99 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$	2,00

* $K = k_{\text{сорбция}}/k_{\text{десорбция}}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мультислойные оболочки (ПСС/ПДДА)₃ или (ДекС/ХН)₃ увеличивают водопоглощение иммобилизованных на поверхности кварцевого резонатора слоев fumarate алюминия по сравнению с немодифицированным АФ. Процесс сорбции воды при

температурах 25-35 °С является обратимым как модифицированных, так и для немодифицированных МОКП. С увеличением температуры константы скорости адсорбции и десорбции воды возрастают; температурные коэффициенты скорости водопоглощения и десорбции составляют 1,8–2,5 и 0,5–1,7, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X19МС-028).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Stock, N. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites / N. Stock, S. Biswas // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, № 2. – P. 933–969.
2. Janiak, C. Porous coordination polymers as novel sorption materials for heat transformation processes / C. Janiak, S.K. Henninger // *Chimia* – 2013. – V. 67, № 6 – P. 419–424.
3. Shutava, T.G. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability / T. G. Shutava, K. S. Livanovich, V. V. Pankov // *Colloids Surf. A.* – 2018. – V. 539. – P.69–79.
4. Новые сорбенты для систем сбора атмосферной воды на основе модифицированных полиэлектролитами MOF/ Т.Г. Шутова, В.В. Паньков, С. Jansen, С. Janiak // *Биотехнология: достижения и перспективы развития: матер. IV Междунар. науч.-практ. конф., Пинск: ПолесГУ, 2019.* – С. 141–144.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ГИБРИДНЫХ ПЛЕНКАХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

В. К. Ксеневиц¹, Н. И. Горбачук¹, А. Н. Смехович¹, М. В. Шуба²,
Ho Viet³, A. D. Wiek⁴

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Ksenevich@bsu.by*

²⁾ *НИИ Ядерных проблем, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

³⁾ *Hue Industrial College, Hue, Vietnam*

⁴⁾ *Bochum Ruhr-University, Bochum, Germany*

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и электрические свойства полученных методом фильтрации через пористые мембраны гибридных пленок из диэлектрических нанотрубок дисульфида вольфрама и характеризующихся высокой электропроводностью однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Установлено, что для всех пленок с различным соотношением в них между ОУНТ и нанотрубками WS₂ механизмами электропроводности являются прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка при низких температурах и флуктуационно-индуцированное туннелирование в области высоких температур.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; неорганические нанотрубки; дисульфид вольфрама; комбинационное рассеяние света; электропроводность.