

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОНИКИ

А. С. Тимоненкова¹, Т. Г. Шутова², В. В. Паньков¹

¹⁾ *Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: alinatimon16@gmail.com*

²⁾ *ГНУ “Институт химии новых материалов НАН Беларуси”, ул. Ф. Скорины, 36,
220141 Минск, Беларусь*

Композитные частицы – металлорганический координационный полимер / магнетит – со структурой ядро–оболочка получены методом послойной сборки, который позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц фумарата алюминия (Basolite A520), и, следовательно, количество магнитной фазы в композите, изменяя число бислоев и используя полиэлектролиты различного строения. Новый материал позволит повысить эффективность охлаждения при испарении воды покрытием на основе каркасных металлорганических полимеров.

Ключевые слова: магнитные композиты; металлорганические координационные полимеры; метод послойной сборки.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR ELECTRONIC DEVICES

A. S. Tsimanenkava¹, T. G. Shutava², V. V. Pankov¹

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²⁾ *SSI «Institute of Chemistry of New Materials of NAS of Belarus», F. Skaryny St., 36,
220141 Minsk, Belarus*

Corresponding author: A. S. Tsimanenkava (alinatimon16@gmail.com)

Composite particles of metal-organic framework / magnetite with a core-shell structure were obtained by layer-by-layer assembly which enables control over the amount of magnetite adsorbed on the surface of aluminum fumarate (Basolite A520) particles, and consequently over the amount of magnetic phase in the composite by changing the number of bilayers and using polyelectrolytes of various structures. The new material will improve the efficiency of water evaporation cooling for a coating based on metal-organic frameworks.

Key words: magnetic composites; metal-organic frameworks; layer-by-layer assembly method.

ВВЕДЕНИЕ

Перегрев электронных компонентов негативно влияет на надежность их функционирования. Постоянное совершенствование устройств электроники и повышение уровня интегрирования требует разработки эффективных способов отвода тепла. Основные надежды сейчас связаны с имеющимися покрытиями, действующими на основе фазовых переходов, например, плавления и кристаллизации, в ходе которых выделяется и поглощается теплота. Это покрытия на основе парафинов, жирных кислот, гидратов солей, которые поглощают скрытое тепло во время плавления. Одна-

ко такие традиционные материалы с фазовым переходом имеют относительно низкие значения энтальпии, что влияет на их эффективность. Новая стратегия охлаждения заключается в организации терморегулирования с использованием твердых сорбентов, которые могут впитывать влагу из атмосферы и впоследствии высвободить ее при нагреве до температуры около 50 °С [1]. В результате этого процесса поглощается большое количество тепла, что и предохраняет устройство от перегрева. В качестве сорбентов предлагается использовать каркасные металлорганические полимеры.

Настоящее исследование посвящено разработке нового композиционного материала, состоящего из каркасного металлорганического соединения с наночастицами магнетита. Воздействие на такой материал СВЧ излучения дает несколько преимуществ. Во-первых, в этом случае можно управлять локальным разогревом наночастиц, а, следовательно, процессом нагрева охлаждающего покрытия, например, начинать его раньше, чем наступает перегрев электронных компонентов. Во-вторых, локальное повышение температуры на частицах магнетита, находящихся внутри покрытия, значительно увеличивает эффективность процесса охлаждения при испарении влаги покрытием, представляющим собой композит – металлорганический координационный полимер/магнетит.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Магнетит синтезировали методом соосаждения солей железа (II) и (III) [2]. Магнетит стабилизировали цитрат ионами. Композитные микрочастицы металлорганического координационного полимера Basolite A520, покрытые оболочкой, состоящей из 6 бислоев полиэлектролит/магнетит, получали методом послойной сборки [3]. Выбранное число бислоев минимально для проявления свойств оболочки. Порошок Basolite A520 (20 мг) диспергировали ультразвуком в 18 мл дистиллированной воды в течение 20 с, добавляли 2 мл раствора полистиролсульфоната (ПСС) с концентрацией 10 мг/мл и обрабатывали ультразвуком 1 мин. Микрочастицы с оболочкой отделяли от избытка полиэлектролита центрифугированием. Затем цикл повторяли, используя растворы полиэтиленimina (ПЭИ, 70 кДа) или Fe_3O_4 для получения 6 бислоев. Выход близок к 80 %, что связано с небольшими потерями мелких частиц композита в каждом цикле центрифугирования. Порошок Basolite A520 диспергировали при помощи ультразвуковой ванны ТТЦ-5,7 (Сапфир, Россия) с рабочей частотой 35 кГц.

ИК-спектры микрочастиц Fe_3O_4 , Basolite A520 и Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/ Fe_3O_4)₆ получали на приборе Tensor 27 (Bruker, США) в таблетках бромистого калия. Сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 использовали для характеристики морфологии образцов. Дзета (ζ)-потенциал и размеры частиц Basolite A520/ПСС исследовали на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Закономерности формирования оболочек (ПЭИ/ Fe_3O_4)_n на планарной поверхности изучали на спектрофлуориметре CM2203 (Solar, Беларусь). Предварительно гидрофилизованную стеклянную подложку погружали на 10 мин в раствор поликатиона (ПЭИ, полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА, 200 кДа) или хитозана (450 кДа) с концентрацией 1 мг/мл, а затем промывали водой. Затем подложку помещали в дисперсию магнетита (1 мг/мл) на 10 мин и снова тщательно промывали водой. Для получения покрытия (поликатион/ Fe_3O_4)_n адсорбцию слоев повторяли *n* раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения композитных частиц со структурой ядро-оболочка был выбран металлоорганический полимер Basolite A520, химически представляющий собой фу-марат алюминия и обладающий высокой удельной поверхностью ($1040 \text{ м}^2/\text{г}$). Водопоглощение порошка при $p/p_0 = 0,9$ составляет 450 мг/г . Гидродинамический диаметр частиц немодифицированного порошка Basolite A520 около 340 нм , а ζ -потенциал равен $+20 \text{ мВ}$. В процесс обработки ультразвуком в присутствии ПСС размер частиц не изменяется, а частицы приобретают отрицательный ζ -потенциал около -20 мВ . Изоэлектрическая точка и полная перезарядка поверхности микрочастиц достигается при отношении концентраций ПСС и Basolite A520 в растворе, равном $8,8 \pm 0,4$ и $17,1 \pm 1,5 \text{ мг/г}$, соответственно. Причем после достижения постоянной отрицательной величины ζ -потенциала избыточный ПСС (до 80% при $27,4 \text{ мг/г}$) находится в супернатанте. Это позволяет предположить, что, несмотря на пористую структуру Basolite A520, макромолекулы ПСС адсорбируются только на поверхности частиц, а не в порах. Это также подтверждается сохранением высокой удельной поверхности и

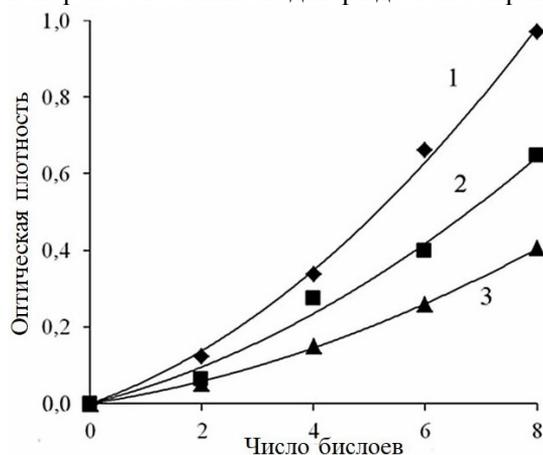


Рисунок 1. – Зависимость оптической плотности пленки (поликатион/ Fe_3O_4)_n при длине волны 352 нм от числа бислоев.

Поликатион: 1 – ПЭИ, 2 – ПДДА, 3 – хитозан

водопоглощения композитов металлоорганических полимеров, модифицированных полиэлектролитными оболочками различного состава [4].

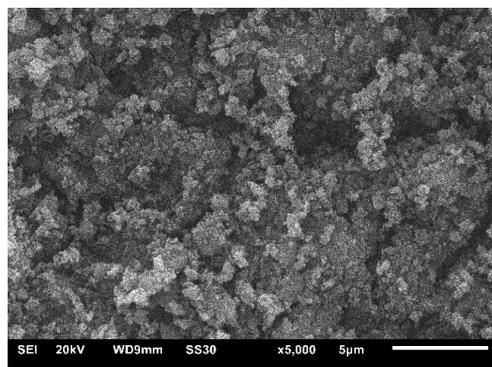
Метод послойной сборки [3], использованный для формирования слоев (поликатион/ Fe_3O_4)_n, где n – число бислоев, позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц Basolite A520, увеличивая число бислоев и используя полиэлектролиты различного строения. Наибольшее количество магнетита на единицу площади поверхности адсорбируется, если в качестве катиона использован ПЭИ (рис. 1).

Микрофотография композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/ Fe_3O_4)₆,

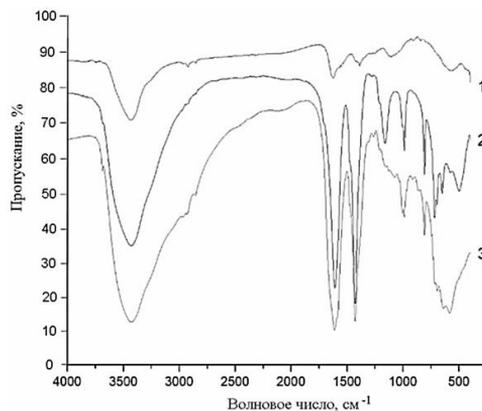
полученная методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, а), показывает, что частицы в нем имеют неправильную форму и размеры в диапазоне от $0,5$ до $2,5 \text{ мкм}$. На их поверхности хорошо различимы более мелкие частицы магнетита. По данным динамического лазерного светорассеяния синтезированные наночастицы магнетита имеют диаметр 30 нм и низкую полидисперсность.

В ИК спектре композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/ Fe_3O_4)₆ присутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для металлоорганического полимера и магнетита (рис. 2, б). Широкие пики с максимумами в области 3425 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $-\text{OH}$ группы, во всех спектрах свидетельствуют о наличии сорбированной воды. Колебания группы $-\text{CH}_2$ органических фрагментов ($2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$) слабо выражены. Полосы 1611 и 1426 см^{-1} можно связать с асим-

метричными и симметричными валентными колебаниями карбоксильных групп fumarата (органический линкер в Basolite A520), цитрата и незначительным вкладом -NH₂ групп ПЭИ. Спектр композита в диапазоне 480–1200 см⁻¹, по-видимому, является суперпозицией колебаний связи Al – O в Basolite A520, для которой характерны пики 987 и 807 см⁻¹, и связи Fe – O с полосой поглощения 582 см⁻¹.



a



б

Рисунок 2. – *a* – СЭМ изображение частиц композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆; *б* – ИК-спектры: 1 – Fe₃O₄, стабилизированный цитратом ионом, 2 – Basolite A520, 3 – композита Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆

Наночастицы магнетита в полученном композите Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆ сохраняют свои магнитные свойства, что позволяет использовать метод послойной сборки для модификации порошков различных каркасных металлорганических полимеров, точно контролируя количество магнитной фазы в композите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные частицы Basolite A520/ПСС/(ПЭИ/Fe₃O₄)₆ со структурой ядро–оболочка получены методом послойной сборки, который позволяет контролировать количество магнетита, адсорбируемого на поверхности частиц Basolite A520, и, следовательно, количество магнитной фазы в композите, изменяя число бислоев и используя полиэлектролиты различного строения. Это позволит повысить эффективность охлаждения при испарении воды покрытием на основе каркасных металлорганических полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wang, C. A Thermal Management Strategy for Electronic Devices Based on Moisture Sorption-Desorption Processes / C. Wang [at al.] // Joule. – 2020. – Vol. 4. – Iss. 2. – P. 435–447.
2. Khalil, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors / M. I. Khalil // Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 8. – Iss. 2. – P. 279–284.
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.