

УДК 661.183.3:544.6.018.47-036.5:544.16

М. Ю. Скорина, А.С. Тимоненкова, В.В. Паньков, Т.Г. Шутова
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;
Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

СОРБЦИЯ ВОДЯНОГО ПАРА КОМПОЗИТАМИ MIL-101(CR) И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – новый класс пористых кристаллических материалов, отличающихся чрезвычайно большой удельной площадью поверхности, высокой сорбционной емкостью и содержанием активных металлических каталитических центров. МОКП могут быть использованы для хранения газов, в качестве сорбентов в устройствах, работающих на принципе сорбции-десорбции водяного пара, например, для охлаждения электроники и сбора атмосферной влаги, а также в гетерогенном катализе. Неограниченные возможности структурного дизайна МОКП и композитов на их основе позволяют получать материалы с разнообразными функциональными свойствами.

МОКП MIL-101(Cr), состоящий из кластеров Cr_3O и 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (BDC) в качестве органического линкера, с формулой $[\text{Cr}_3(\text{O})(\text{OH})(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ представляет собой трехмерные каркасные структуры с мезопорами диаметром 2,9 и 3,4 нм, а удельная поверхность порошка MIL-101 (Cr) достигает $4000 \text{ м}^2/\text{г}$ [1].

Целью работы является получение композитных частиц MIL-101(Cr), модифицированных полиэлектролитной оболочкой, и изучение закономерностей адсорбции водяного пара композитами методом кварцевого микровзвешивания.

МОКП MIL-101(Cr) получали по методике [1]. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2 г), BDC (0,83 г) и дистиллированную воду (20 мл) смешивали и обрабатывали ультразвуком до получения суспензии темно-синего цвета с $\text{pH}=2-3$, которую помещали в автоклав с тефлоновым покрытием на 50 мл и выдерживали при 210°C в течение 18 ч. Синтезированный MIL-101(Cr) отделяли от воды центрифугированием (5000 мин^{-1} , 10 мин), последовательно промывали водой, этанолом и ацетоном и сушили при 75°C 12 ч, а затем в вакууме при 30°C в течение 48 ч.

Мультислойную оболочку, состоящую из 3 бислоев полистирол-сульфоната (ПСС) / полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДДА), формировали на частицах MIL-101(Cr) методом послойной сборки [2]. Порошок диспергировали в воде в концентрации 2 мг/мл ультразвуком 20 с, добавляли равный объем 2 мг/мл раствора ПСС и дисперги-

ровали еще 60 с. Через 30 мин частицы, покрытые слоем полиэлектролита, отделяли центрифугированием и промывали два раза водой. Аналогично формировали слой ПДДА.

Синтезированный MIL-101(Cr) состоит из октаэдрических кристаллов с размерами около 200 нм (рис. 1,а). В рентгенографическом спектре порошка присутствуют характерные для кристаллической фазы MIL-101(Cr) рефлекссы. Увеличение сигнала базовой линии на отдельных участках спектра указывает на присутствие небольшой доли дефектности, а также аморфного состояния.

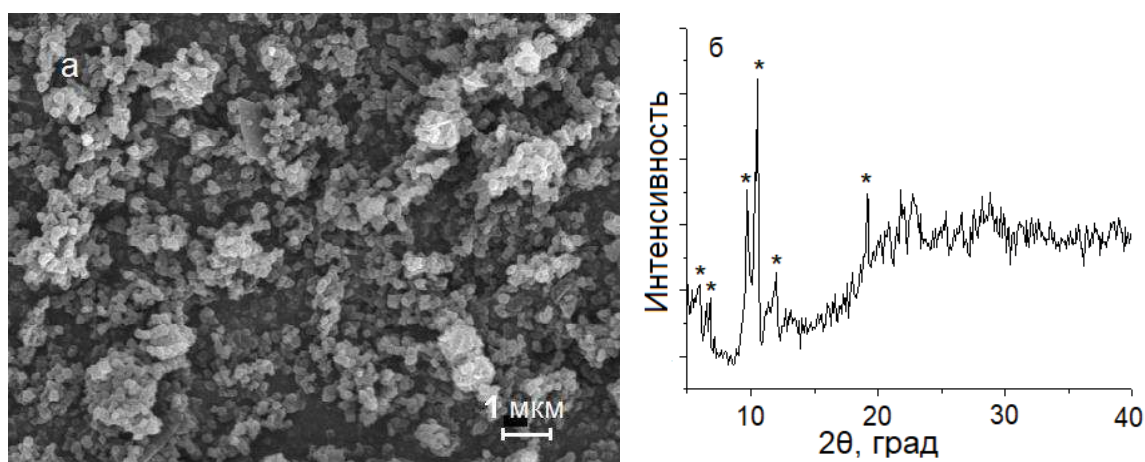


Рисунок 1 – Порошок MIL-101(Cr): СЭМ изображение (а), рентгенографический спектр (б), *- положение рефлекссов, принадлежащих фазе MIL-101(Cr)

Количественные характеристики и кинетику адсорбции водяного пара MIL-101(Cr) и модифицированными полиэлектролитной оболочкой частицами исследовали методом кварцевого микровзвешивания на приборе QCM 200, SRS, работающего с резонаторами с частотой колебаний 5 МГц. Заданную относительную влажность (RH) в ячейке поддерживали, используя насыщенные растворы солей и сухой КОН. Процесс адсорбции водяного пара при 20°C является обратимым как для немодифицированного MIL-101(Cr), так и для композита, по крайней мере, в течение трех последовательных циклов адсорбции–десорбции.

На рис. 2, а представлены сдвиги частоты колебаний (ΔF) резонатора, на поверхности которого иммобилизованы частицы MIL-101(Cr), при последовательном увеличении и уменьшении RH. Резкие скачки ΔF происходят при изменении RH с 18% до 51% и с 58% до 22%. На S-образной изотерме адсорбции (рис. 2,б) в этом диапазоне парциальных давлений находится восходящий участок кривой,

соответствующий адсорбции водяного пара в мезопорах MIL-101(Cr) с точкой перегиба при RH около 40%.

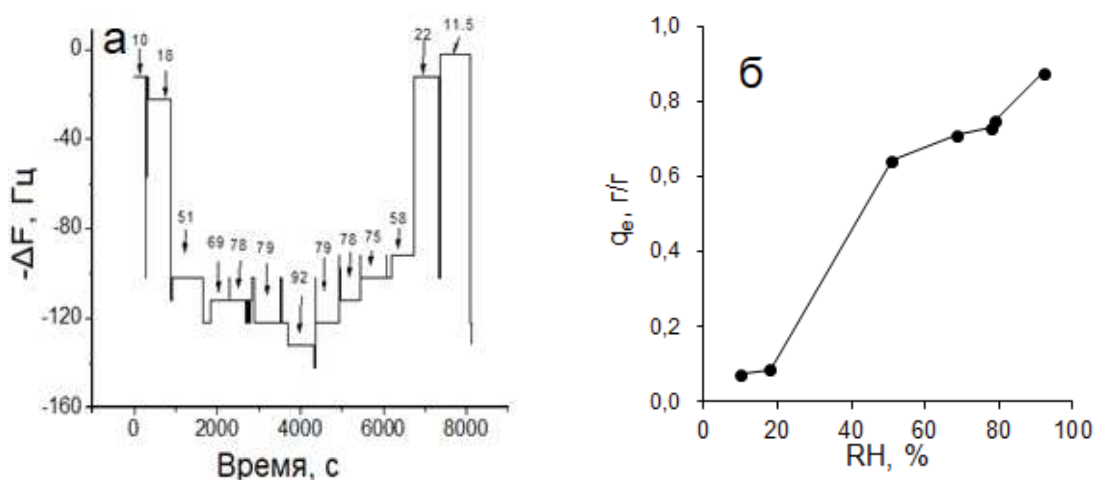


Рисунок 2 – Адсорбция водяного пара MIL-101(Cr) при 20 °C: ΔF резонатора с MIL-101(Cr) при различной RH (а, RH в % указана над соответствующими участками), изотерма адсорбции (б)

Кинетические кривые адсорбции водяного пара сухим MIL-101(Cr) при RH 90 % и его десорбции из насыщенного водой образца при RH 10% приведены на рис. 3.

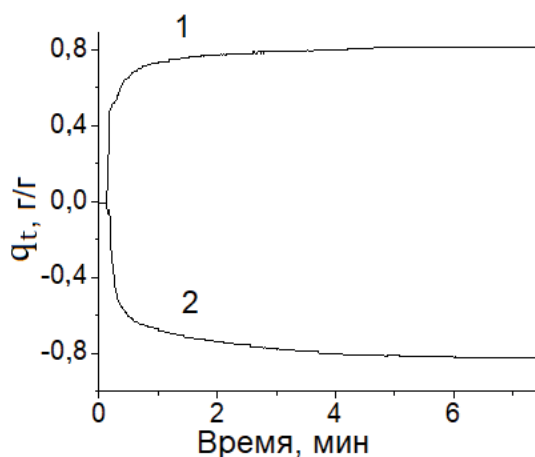


Рисунок 3 - Кинетические кривые адсорбции (1, RH 90%) и десорбции (2, RH 10%) водяного пара порошком MIL-101(Cr). 20 °C

Адсорбция и десорбция водяного пара MIL-101(Cr) может быть описана кинетическим уравнением псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^* q^{*2}} + \frac{t}{q^*}$$

где t - время, с; q_t и q^* - масса водяного пара, сорбированного за время t и в равновесном состоянии, соответственно, мг/г; k^* - константа, мг/(г*с). В координатах $\left(\frac{t}{q_t} - t\right)$ кинетические кривые представляют собой прямые линии с коэффициентом корреляции выше 0,995. Рассчитанные значения q^* хорошо согласуются с экспериментальным q_e при 90% влажности (Таблица 1). Оболочка из трех бислоев ПСС/ПДДА уменьшает адсорбцию водяного пара композитом не более чем на 10% по сравнению с немодифицированным МОКП.

Таблица 1 – Поглощение водяного пара MIL-101(Cr)

| Оболочка | q _e | | q [*] | | k [*] , г/(г*с) | |
|----------|----------------|-----------|----------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | г/г | | | | | |
| | Адсорбция | Десорбция | Адсорбция | Десорбция | Адсорбция | Десорбция |
| - | 0,90±0,02 | 0,88±0,03 | 0,83±0,03 | 0,79±0,01 | 0,11±0,05 | 0,36±0,09 |
| ПСС/ПДДА | 0,81±0,01 | 0,81±0,02 | 0,70±0,01 | 0,73±0,03 | 0,11±0,03 | 0,21±0,07 |

Таким образом, синтезирован МОКП MIL-101(Cr) с четко выраженной кристаллической структурой и получены композитные частицы MIL-101(Cr) с полиэлектролитной оболочкой (ПСС/ПДДА)₃, сохраняющие высокую емкость по водяному пару.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bromberg, L. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. / L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S.A. Speakman, T. A. Hatton // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, №9. – P. 1664-1675.
2. Shutava, T. Metal organic framework/polyelectrolyte composites for water vapor sorption applications / T. Shutava, C. Jansen, K. Livanovich, V. Pankov, C. Janiak // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51, № 18. – P. 7053-7067.