

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМ СБОРА АТМОСФЕРНОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ MOF

Т.Г. Шутова¹, В.В. Паньков², С. Jansen³, С. Janiak³

¹*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь,*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,*

³*Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institute of Inorganic Chemistry and Structural Chemistry, Germany, shutova@ichnm.basnet.by*

Проблема дефицита воды проявляется особенно остро в засушливом климате. Рост средней глобальной температуры неизбежно приведет к дальнейшему обезвоживанию уже сложившихся экосистем и появлению новых пустынных регионов. В то же время в атмосфере присутствуют значительные количества водяного пара, которые могут быть превращены в чистую воду. Применение для этого генераторов атмосферной воды, работающих на принципах охлаждения больших объемов воздуха ниже точки росы, энергоемко и убыточно. Устройства, использующие водопоглощающие сорбенты, позволяют эффективно захватывать пары воды при низкой (ниже 30%) атмосферной влажности и использовать солнечную энергию или другие вторичные источники тепла для регенерирования сорбента.

Металлорганические координационные полимеры (англ. metal-organic framework (MOF) представляют собой соединения, состоящие из повторяющихся звеньев, ионов металлов или кластеров, соединенных между собой жесткими органическими лигандами. Эти пористые полимеры с двух или трехмерной сетчатой структурой обладают высокой водопоглощающей способностью (до 0,5-1,5 г/г) и развитой удельной поверхностью (выше 1000 м²/г) и являются перспективными материалами для новых экологически чистых технологий, основанных на сорбции и десорбции водяного пара. Для удобства применения MOF смешивают с полимерами, прессуют в таблетки или гранулируют, покрывают полимерными оболочками [1].

Цикл работы системы сбора атмосферной воды на основе MOF имеет два режима (рис.1). В темновом режиме происходит поглощение водяных паров из холодного воздуха, контактирующего с порошком MOF, выделяющее при адсорбции тепло излучается в

окружающую среду. В дневном режиме солнечная энергия используется для испарения воды внутри устройства и регенерации сорбента, пары воды направляются на конденсатор, где собирается жидкая вода, а образующее при этом тепло отправляется в систему энергоснабжения. Производительность модельных устройств, работающих в засушливом климате (относительная влажность 10–30%, точка росы ниже нуля), превышает 0,25 л воды на кг MOF за один ежедневный цикл [2].

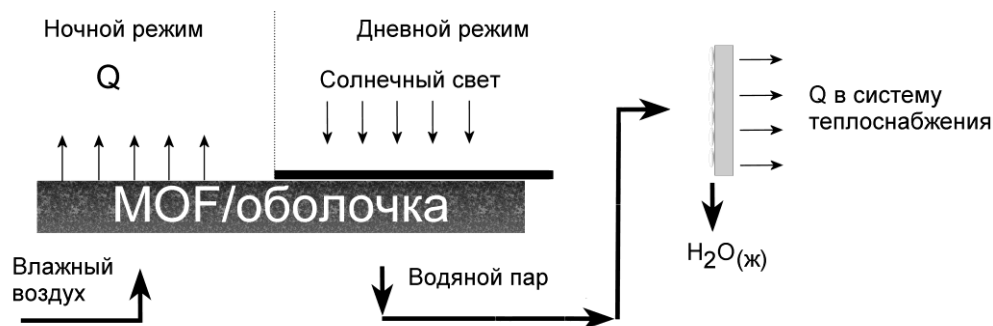


Рисунок 1. – Принципиальная схема системы сбора атмосферной воды на основе MOF

Цель работы: получение порошков MOF, покрытых проницаемыми для воды и водяного пара полиэлектролитными оболочками, и исследование их водопоглощающей способности при различной относительной влажности. Пять порошков MOF были выбраны на основании анализа их структуры, удельной поверхности и водопоглощающих характеристик.

Полимерную оболочку на поверхности частиц MOF формировали методом послойной сборки, заключающемся в чередовании адсорбции положительно и отрицательно заряженных полиэлектролитов. Он позволяет создать многослойную оболочку с толщиной бислоя поликатион/полианион от 1 до 5 нм, в которую заключено микро/наноразмерное ядро MOF. Применение ультразвуковой обработки в процессе адсорбции каждого слоя полимера сводит к минимуму агрегацию наночастиц в растворах полиэлектролитов и увеличивает степень диспергирования порошков [3].

Для формирования моно- и мультислойных полиэлектролитных оболочек на частицах MOF использованы коммерчески доступные поликатионы (хитозан (ХН, 75% деацетилированный), поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДДА), полиэтиленимин (ПЭИ)) и полианионы (полистиролсульфонат (ПСС), полиакриловая кислота (ПАА), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), декстрансульфат (ДекС), κ-каррагинан (КАР)). Два гидрофильных привитых сополимера ХН с полиэтиленгликолем 5 кДа (ХН-ПЭГ) и декстраном 6 кДа (ХН-Дек) были синтезированы [4].

Порошок MOF диспергировали в воде в концентрации 2 мг/мл в ультразвуковой ванне в течение 20 с, затем добавляли 0,25 мг полиэлектролита на 1 мг MOF в виде аликвоты 10 мг/мл раствора полиэлектролита и суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 60 с. Частицы отделяли центрифугированием, один раз промывали водой для удаления неадсорбированного полиэлектролита и редиспергировали в воде. Аналогичным образом на поверхности частиц формировали оболочки, состоящие из 1-6 слоев полиэлектролита (0,5-3,0 бислоя). Дисперсии MOF в воде замораживали при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и лиофилизировали. Гидродинамический диаметр и ζ-потенциал частиц MOF измеряли на анализаторе *Zetasizer NanoZS, Malvern*. Для измерения удельной поверхности порошков MOF и водопоглощения использовали *Autosorb6* и *V-Star, Quantachrome* анализаторы.

Чередование ζ-потенциала частиц MOF при адсорбции положительно и отрицательно заряженных полиэлектролитов подтверждает образование полиэлектролитной оболочки на поверхности частиц MOF. Гидродинамический диаметр частиц диспергированных в воде порошков MOF варьируется от 200 нм до 2,3 мкм. После модификации поли-

электролитами MOF с размером частиц более микрометра сохраняют средний диаметр частиц или частично распадаются на частицы меньшего размера. ХН и его сополимер ХН-Дек способствуют образованию более мелких частиц MOF. MOF с диаметром частиц менее 700 нм агрегируют в различной степени после адсорбции полиэлектролитов. Удельная поверхность модифицированного MOF сравнима с поверхностью порошка, а в некоторых случаях даже превосходит ее на 5-60%. Это увеличение связано со стабилизацией более мелких частиц MOF гидрофильными полиэлектролитными оболочками. Уменьшение поверхности БЭТ по сравнению с немодифицированным порошком характерно для агрегированных MOF.

Типичные кривые зависимости поглощения воды порошками MOF (W) от относительного давления водяных паров имеют s-образный вид (рис. 2 кривая 1). Для MOF, модифицированных полиэлектролитной оболочкой, характерно уменьшение водопоглощения при $0,3 < p/p_0 < 0,8$, которое может достигать 40%. При дальнейшем росте концентрации водяных паров сорбционная емкость некоторых модифицированных MOF повышается и при $p/p_0 = 0,9$ достигает уровня исходных порошков.

Для практического использования MOF в атмосферных генераторах воды в засушливом климате интерес представляют их характеристики при $p/p_0 < 0,3$. В этом диапазоне для модифицированных полиэлектролитами порошков характерно увеличение поглощения водяных паров и сдвиг восходящего участка кривых в сторону более низких значений относительной влажности (рис. 2, кривые 2 и 3). Этот эффект зависит от природы и числа слоев в полиэлектролитной оболочке и определяется, главным образом, материалом ядра (Таблица).

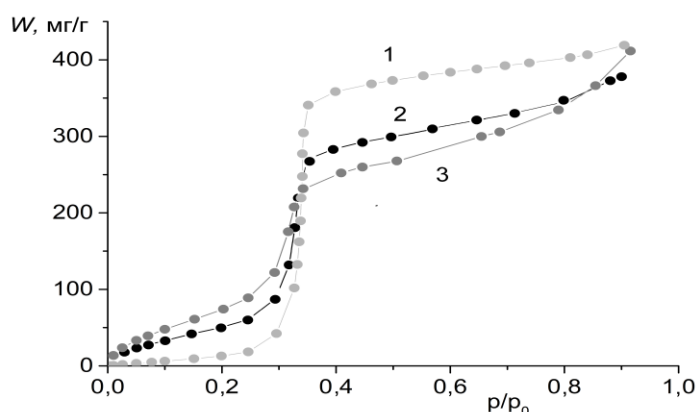


Рисунок 2. – Изотермы поглощения воды порошком Basolite F300 до (1) и после модификации ПСС (2) и ДекС (3). $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица – Влияние полиэлектролитной оболочке на водопоглощение порошков MOF

MOF	Полиэлектролитная оболочка	w/w_0^* при $p/p_0 = 0,2$
MIL-101(Cr)	ПСС; (ПСС/ХН-Дек) ₃	1,08; 1,06
Basolite A520	ПСС/ПЭИ; ПСС/ПДДА; ПАК/ПЭИ; ПАК/ПДДА; КАР/ПЭИ; КМЦ/ПЭИ	1,42; 1,25 1,17; 1,05 1,30; 1,06
Al fumarate	ПСС ПСС/ХН; ПСС/ХН-ПЭГ; ПСС/ХН-Дек (ПСС/ХН) ₃ ; (ПСС/ХН-ПЭГ) ₃ ; (ПСС/ХН-Дек) ₃	1,24 1,08; 0,76; 1,4 0,92; 1,01; 0,70
Basolite F300	ПДДА; ПЭИ ХН; ХН-ПЭГ; ХН-Дек	1,85; 1,66 1,98; 1,64; 1,39
MIL-53-TDC	ДекС; ПСС; КАР ПАК; КМЦ	5,54; 3,78; 3,12 2,73; 2,72

Таким образом, при высоких относительных давлениях водяных паров MOF, модифицированные полиэлектролитной оболочкой, в основном сохраняют водопоглощающие характеристики порошка MOF. Гидрофильная полиэлектролитная оболочка на поверхности кристаллов MOF изменяет межфазные условия и улучшает адсорбцию водяных паров композитом при низких давлениях водяных паров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X19MC-028).

Список использованных источников

1. Janiak C., Henninger S.K. Porous coordination polymers as novel sorption materials for heat transformation processes // *Chimia* — 2013 (67), № 6 — P. 419-424
2. Kim H., Rao S.R., Kapustin E.A., Zhao L., Yang S., Yaghi O.M., Wang E.N. Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates // *Nat. Commun.*, 2018(9), 1191.
3. Shutava T.G., Livanovich K.S., Pankov V.V. Cooperative effect of polyethylene glycol-grafted chitosan and albumin on layer-by-layer nanocapsules stability // *Colloids Surf. A.*, 2018 (539), P.69-79
4. Shutava T.G., Livanovich K.S., Sharamet A.A. Layer-by-layer films of polysaccharides modified with polyethylene glycol and dextran // *Colloids Surf B*, 2019 (173), P. 412-420