

УДК 66.081.6

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ТРИПТОФАНА И БИПИРИДИЛЭТИЛЕНА, КОНСОЛИДИРОВАННАЯ НА ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЕ

© 2023 г. О. Ю. Пономарева^{a, b, *}, Н. А. Дрожжин^{a, b}, И. И. Виноградов^{a, b}, Т. Н. Вершинина^{a, b}, В. А. Алтынов^a, И. Зуба^c, А. Н. Нечаев^{a, b}, А. Павлюкойч^c

^a Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, Дубна, 141980 Россия

^b Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская 19, Дубна, 141982 Россия

^c Институт ядерной химии и технологий, Дородна 16, Варшава, 03-195 Польша

*e-mail: ouyivanshina@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

Разработан подход к модифицированию трековой мембраны металл-органической каркасной структурой на основе никеля, L-триптофана и 1,2-бис(4-пиридил)этилена. Исследовано влияние заряда поверхности ТМ на процесс самосборки Ni-МОКС. Установлено, что микроструктура Ni-МОКС не зависит от способа модифицирования ТМ. Самосборка Ni-МОКС на ТМ, модифицированной нановолокнами из хитозана, является наиболее перспективным подходом к созданию композита ТМ и Ni-МОКС, поскольку не снижает эксплуатационные качества мембраны. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии показано, что состав и структура Ni-МОКС в свободном состоянии (в виде порошка) и в составе консолидированного материала идентичны. Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии порошков Ni-МОКС после контакта с растворами солей Cd, Cu, Cs и изучение кинетики сорбции ионов Cd, Li, Ag, Zn, Mg и Li показали, что Ni-МОКС может являться потенциальным сорбентом ионов металлов.

Ключевые слова: трековая мембрана, металл-органические каркасные структуры, нановолокно, хитозан

DOI: 10.31857/S0044457X24060132, **EDN:** XSWBHY

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) — это кристаллические соединения, состоящие из ионов или кластеров металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами с образованием одно-, двух- или трехмерных структур, которые могут быть пористыми. Благодаря высокой пористости эти соединения являются перспективными адсорбентами [1, 2]. Их используют для хранения водорода [3], селективной адсорбции газов (CO₂, CH₄) [4], очистки воды от тяжелых металлов [5], в качестве стационарной фазы в газовой хроматографии [6]. Отдельный интерес представляют биологически активные и гомохиральные МОКС [7, 8].

В последнее время большое внимание уделяется нанесению (или консолидации) МОКС на различные носители [9]. Закрепление частиц МОКС на носителе избавляет от необходимости работы с по-

рошками. Композиты на основе неорганических носителей в основном исследуются в газовых системах [10, 11]. Предпринимаются попытки нанесения МОКС и на полимерные носители, в том числе на трековые мембраны (ТМ), широко используемые в жидкостной фильтрации [12–19]. Трековые мембраны способны эффективно задерживать коллоидные частицы размером >250 нм, но молекулы и ионы проникают сквозь поры [13]. Модифицирование ТМ металл-органическими каркасными структурами может привести к созданию материалов для эффективной очистки жидкостей от микрочастиц и ионов. Консолидация МОКС на ТМ является нетривиальной задачей, поскольку необходимо прочное закрепление МОКС на носителе с одновременным сохранением свойств МОКС и ТМ.

В настоящей работе исследовали МОКС на основе никеля, L-триптофана (L-**trp**) и 1,2-ди(4-пиридил)этилена (**bpe**) — {[Ni(L-**trp**)(**bpe**)(H₂O)] · H₂O · NO₃}_n

(Ni-МОКС), впервые синтезированную в работе [20]. В [20] были исследованы адсорбционные характеристики данного соединения по отношению к ионам Ru^{3+} , которые попадают в природные воды в результате деятельности предприятий атомной промышленности [21]. В качестве носителя для МОКС была выбрана трековая мембрана. Она характеризуется однородностью распределения пор по размерам, хорошей производительностью, высокой селективностью, химической стойкостью и высокой прочностью [12, 13].

Таким образом, целью работы является разработка подхода к модифицированию поверхности ТМ Ni-МОКС. Для реализации поставленной цели необходимо исследовать влияние заряда поверхности носителя на самосборку Ni-МОКС, состав и структуру Ni-МОКС в виде порошка и в составе консолидированного материала, а также массовые и эксплуатационные характеристики полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для Ni-МОКС использовали полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) ТМ толщиной 23 мкм с диаметром пор 0.3 мкм и плотностью пор $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$, изготовленную из ПЭТФ-пленки Hostaphan RNK производства “Mitsubishi polyesterfilm”.

В работе использовали следующие коммерчески доступные реактивы: азотную кислоту 65%, полиэтиленмин (ПЭИ, $M_w = 60000 \text{ г/моль}$), фосфатно-солевой буфер, хитозан ($M_w = 200000 \text{ г/моль}$), полиэтиленоксид (ПЭО, $M_w = 300000 \text{ г/моль}$), уксусную кислоту 99.8%, глутаровый альдегид 25% (ГА), хлорид калия (KCl, ч. д. а.), L-триптофан (ч. д. а.), 1,2-бис(4-пиридил)этилен (бипиридилэтилен, 97%), нитрат никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, х. ч.), метанол (ч. д. а.), хлорид кадмия ($CdCl_2$, х. ч.), сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х. ч.), хлорид цезия ($CsCl$, о. с. ч.), деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм · см.

Модифицирование ТМ. Для исследования влияния заряда поверхности ТМ на самосборку Ni-МОКС образцы ТМ подвергали обработке по следующим методикам.

Кислотный гидролиз по методике, описанной в [22], применяли как способ увеличения отрицательного заряда поверхности. Трековые мембраны помещали в 35%-ный раствор азотной кислоты, нагретый до 120°C. По истечении 30 мин образцы

промывали в деионизированной воде в течение 5 мин (далее — ТМ/ HNO_3).

С целью создания положительного заряда на поверхности ТМ образцы обрабатывали в растворе ПЭИ [23]. Трековые мембраны, предварительно промытые в течение минуты в ацетоне и деионизированной воде, выдерживали в 0.1%-ном водном растворе ПЭИ при встряхивании с частотой 80 мин^{-1} в течение 2 ч. Далее мембраны промывали деионизированной водой в течение минуты, после чего проводили сшивку ПЭИ 1%-ным раствором ГА в фосфатно-солевом буфере при 40°C (pH 7.8). По истечении 1 ч мембраны промывали в фосфатно-солевом буфере и в деионизированной воде в течение минуты (далее — ТМ/ПЭИ).

Оценку влияния поверхности носителя на самосборку Ni-МОКС проводили путем синтеза Ni-МОКС на ТМ с нановолокнами из хитозана. Нановолокна получали методом электроформования на установке Nanon 01-A по методике, описанной в работе [12]. Формовочный раствор с концентрацией 4% хитозана и ПЭО, взятых в соотношении 90/10 по массе, в 90%-ной уксусной кислоте подвергали электроформованию при напряжении 28 кВ и скорости подачи 1 мл/ч на поверхность ТМ со слоем титана толщиной $80 \pm 4 \text{ нм}$, полученным методом магнетронного напыления. Сшивку нановолоконного слоя проводили в парах ГА. В вакуумный сушильный шкаф помещали мембраны и 10 мл 25%-ного водного раствора ГА. Сшивку проводили при 37°C и давлении 0.003 мбар в течение 24 ч (далее — ТМ + Хитозан). Толщина слоя и средний диаметр нановолокон, определенные на основе анализа микротомографий образцов, составили 50 мкм и 170 нм соответственно.

Синтез МОКС. Ni-МОКС синтезировали по методике, описанной в [20]. L-триптофан (95.5 мг) и бипиридилэтилен (85 мг) растворяли в смеси 19 мл метанола и 1.5 мл воды, после чего добавляли раствор $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (136 мг) в 6.5 мл воды. Полученный раствор (pH 4.5) выдерживали при температуре 50°C в течение 24 ч в герметичном ПЭТФ-сосуде. Осадок отделяли от раствора методом фильтрации, промывали деионизированной водой и высушивали в течение 24 ч при температуре 50°C.

Синтез МОКС на поверхности носителя. Для синтеза на поверхности носителя образцы исходной ТМ или мембраны, подвергшейся модифицированию, диаметром 45 мм помещали в раствор, приготовленный описанным выше способом. Синтезы проводили при той же температуре в течение 1, 2, 4, 8,

24 и 48 ч. Полученные образцы промывали и высушивали аналогично методике, описанной выше.

Анализ образцов. ζ -Потенциал поверхности образцов ТМ измеряли с помощью электрокинетической проточной ячейки с хлорсеребряными электродами. В качестве равновесного проводящего раствора использовали 0.01 М раствор хлорида калия со значениями рН 3, 5, 7 и 9. Для уменьшения значения рН использовали соляную кислоту, для увеличения — гидроксид калия. Давление равновесного раствора составляло от 0.02 до 0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа. Значение ζ -потенциала мембран рассчитывали по уравнению Гельмгольца—Смолуховского [24].

Количество Ni-МОКС, синтезированной на носителе, находили гравиметрически по увеличению массы образца.

Морфологический анализ поверхности образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi S-3400N с термоэмиссией в режиме вторичных электронов при напряжении 12 кВ. Полученные изображения обрабатывали в программной оболочке GatanDigitalMicrograph.

Элементный анализ порошка Ni-МОКС был выполнен на автоматическом CHN-анализаторе VarioMacroCube (Elementar). Элементный состав поверхности анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ThermoFisher Scientific K-Alpha с использованием полусферического анализатора. Возбуждение фотоэлектронов проводили рентгеновским излучением алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику $C1s$ (285.0 эВ). Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом 0.5 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Avantage.

Функциональные группы на поверхности образцов исследовали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье ThermoFisher Scientific Nicolet 6700 с использованием приставки Smart iTR. Измерения были выполнены с разрешением 2.0 см^{-1} , количество сканирований составляло не менее 48.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на порошковом дифрактометре PANalyticalEmpyrean (CuK_{α} -излучение) с использованием высокоэффективного позиционно-чувствительного детектора Pixel3D при напряжении рентгеновской трубки 40 кВ и токе 40 мА. Съемку проводили в диапазоне

углов 2θ от 5° до 50° с шагом $\Delta\theta = 0.026^{\circ}$. Уточнение параметров кристаллической решетки Ni-МОКС проводили с использованием программы MAUD [25].

Измерение удельной производительности по воде проводили в тупиковом режиме фильтрации. При давлении 0.02–0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа измеряли время истечения деионизированной воды через образцы (рабочий диаметр 40 мм). Фильтрацию проводили с модифицированной стороны мембраны.

Для качественного анализа сорбции Ni-МОКС ионов тяжелых металлов 50 мг порошка Ni-МОКС помещали в пробирки и заполняли 10 мл водного раствора $CdCl_2$, $CuSO_4$ или $CsCl$ с концентрацией ионов металлов 1200 мг/л. После встряхивания в течение 24 ч с частотой 100 мин^{-1} при комнатной температуре Ni-МОКС отделяли методом фильтрования. Высушенный в течение 24 ч при температуре 50°C порошок анализировали методом РФЭС.

Для изучения кинетики сорбции ионов тяжелых металлов 50 мг порошка Ni-МОКС помещали в пробирки и заполняли 10 мл водного раствора $CdCl_2$, $AgNO_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ или $LiCl$ с концентрацией ионов металлов 100 мг/л. После встряхивания в течение 5, 15, 30, 60, 120, 180 и 240 мин с частотой 100 мин^{-1} при комнатной температуре Ni-МОКС отделяли методом фильтрования. Концентрацию ионов металлов определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Exres 6000. Для кадмия, серебра, цинка, магния и лития выбраны аналитические линии с длинами волн: 228.802, 338.289, 213.856, 279.079 и 610.362 нм соответственно.

Коэффициент адсорбции K_d вычисляли по формуле:

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% . \quad (1)$$

Величину адсорбции q вычисляли согласно уравнению:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} , \quad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация (мг/л), C_t — концентрация после сорбции (мг/л), V — объем раствора (л), m — масса сорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целью работы являлась разработка подхода к созданию композита Ni-МОКС и ТМ. Для реализации поставленной цели необходимо исследовать

влияние заряда поверхности носителя на процесс самосборки Ni-МОКС. В качестве методов изменения заряда поверхности ТМ выбраны гидролиз в азотной кислоте, обработка в ПЭИ и напыление нановолокон из хитозана методом электроформования.

Предполагается, что обработка ПЭТФ ТМ азотной кислотой приводит к увеличению количества карбоксильных групп на поверхности ТМ и увеличению отрицательного заряда поверхности [22]. Обработку мембран в ПЭИ проводили с целью замены карбоксильных групп ТМ на аминогруппы ПЭИ и изменения заряда поверхности ТМ на положительный [23]. Напыление нановолокон из хитозана проводили для изменения морфологии и создания аминогрупп на поверхности ТМ.

Для подтверждения данных предположений были проведены электрокинетические измерения мембран. На рис. 1 представлен график зависимости ζ -потенциала исходной и модифицированных мембран от величины рН. При рН 5 заряд поверхности ТМ/ HNO_3 увеличился почти в два раза по сравнению с исходной ТМ. ζ -Потенциал поверхности исходной мембраны при рН 5 составлял -27.9 мВ. Методом кислотного гидролиза значение увеличено до -59.6 мВ. При этом значительных изменений в положении изоэлектрической точки не отмечается. ζ -Потенциал ТМ/ПЭИ сместился в положительную область и составил 13.2 мВ при рН 5. Изоэлектрическую точку ТМ/ПЭИ достоверно определить не удалось, так как кривая в диапазоне рН 3–9 полностью расположена в положительной области. По характеру кривой можно предположить, что изоэлектрическая точка значительно смещается в основную область. Полученные результаты можно считать подтверждением того, что на поверхности ТМ/ПЭИ находятся аминогруппы, изменяющие ζ -потенциал поверхности мембраны. Модифицирование ТМ нановолокнами из хитозана также смещает положение изоэлектрической точки относительно исходной ТМ до рН 3.9, что объясняется наличием аминогрупп в хитозане. Полученные значительные различия в

положении изоэлектрической точки и величине ζ -потенциалов ТМ/ПЭИ и ТМ + Хитозан объясняются тем, что на поверхности ТМ/ПЭИ находится большее количество свободных аминогрупп, так как нановолокна из хитозана сшивались в парах ГА. Во время сшивки альдегидные группы ГА взаимодействуют с аминогруппами хитозана [12]. Это приводит к уменьшению количества свободных аминогрупп. Также влияние оказывают кислые гидроксильные и карбоксильные группы, содержащиеся в хитозане. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что представленные методики позволяют изменять заряд поверхности ТМ.

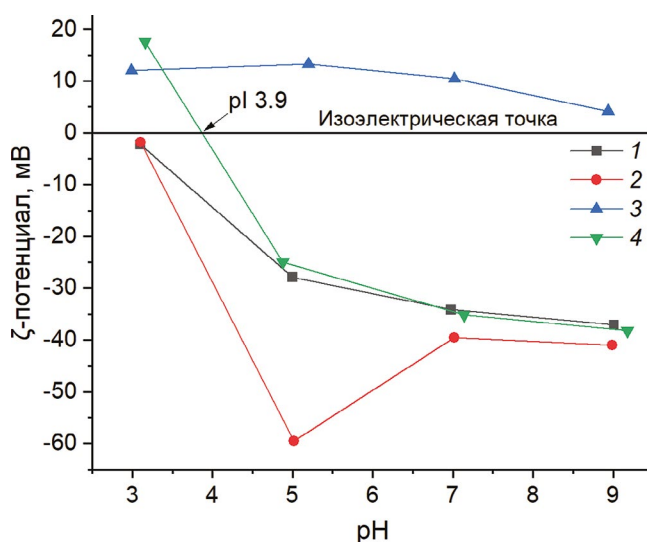


Рис. 1. ζ -Потенциал мембран в зависимости от рН электролита: 1 – ТМ; 2 – ТМ/ HNO_3 ; 3 – ТМ/ПЭИ; 4 – ТМ + Хитозан.

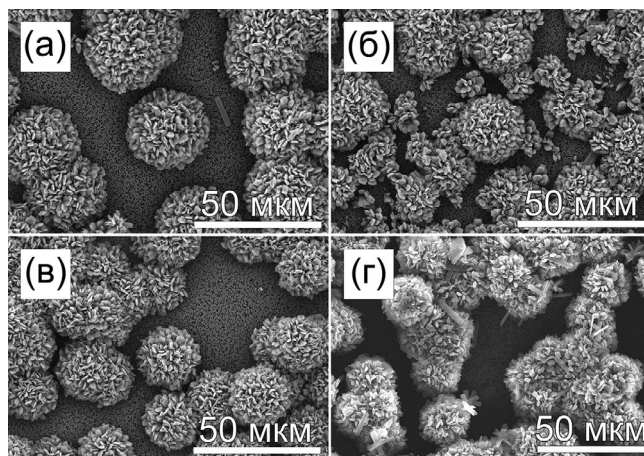


Рис. 2. Микрофотографии поверхности композитов, синтезированных в течение 24 ч: а – ТМ + Ni-МОКС; б – ТМ/ HNO_3 + Ni-МОКС; в – ТМ/ПЭИ + Ni-МОКС; г – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС.

Таблица 1. Массовые характеристики композитов ТМ и Ni-МОКС

Образец	Удельная масса Ni-МОКС, мг/см ²
ТМ + Ni-МОКС	2.0 ± 0.2
ТМ/ HNO_3 + Ni-МОКС	2.1 ± 0.3
ТМ/ПЭИ + Ni-МОКС	2.2 ± 0.3
ТМ + Хитозан + Ni-МОКС	2.2 ± 0.3

Следующим этапом являлся синтез Ni-МОКС на описанных выше носителях. Из анализа микрофотографий (рис. 2) можно сделать вывод, что на поверхности всех носителей происходит самосборка сферических конгломератов Ni-МОКС, средний диаметр которых составляет 20–25 мкм для разных образцов. Таким образом, модифицирование поверхности ТМ не оказывает значительного влияния на морфологию Ni-МОКС. Происходит объемное осаждение соединения, после чего частицы Ni-МОКС объединяются в конгломераты на поверхности носителя.

Существенных отличий в массовом составе модифицированных мембран (табл. 1) также не наблюдалось.

Исследование удельной производительности мембран по чистой воде проводили с целью оценки влияния модифицирования на эксплуатационные характеристики мембран. Результаты представлены на рис. 3.

Удельная производительность исходной ТМ составляет 0.75 ± 0.03 л/ч · см² при давлении 0.06 МПа. После самосборки Ni-МОКС на поверхности ТМ удельная производительность уменьшается на ~35% (при 0.06 МПа) на всех мембранах, за исключением ТМ + Хитозан, удельная производительность которой составляет 0.73 ± 0.02 л/ч · см² (при 0.06 МПа), что соответствует показателям исходной ТМ. Таким образом, самосборка Ni-МОКС на нановолокнах из хитозана является наиболее перспективным подходом к созданию композита Ni-МОКС и ТМ, так как не снижает производительность мембраны.

Сохранение удельной производительности ТМ при включении в композит нановолокон из хитозана может быть объяснено самосборкой Ni-МОКС на поверхности нановолоконной сетки (рис. 4а). Главный компонент нановолокон, хитозан, образуя хелатные связи, обеспечивает эффективную сорбцию переходных металлов, включая никель [26]. Адсорбированные ионы никеля выступают в качестве активных центров в процессе самосборки Ni-МОКС.

Частицы Ni-МОКС оказываются зафиксированными между нановолокнами (рис. 4б) и не перекрывают поры мембраны. На поверхности носителя ТМ + Хитозан сферические конгломераты Ni-МОКС отчетливо проявляются после 2 ч синтеза (рис. 5а). С увеличением времени синтеза увеличивается средний диаметр конгломератов (~15 мкм для 2 ч и ~25 мкм для 24 ч), которые в дальнейшем объединяются между собой (рис. 5б). Синтез в течение 48 ч приводит к отслаиванию Ni-МОКС от носителя

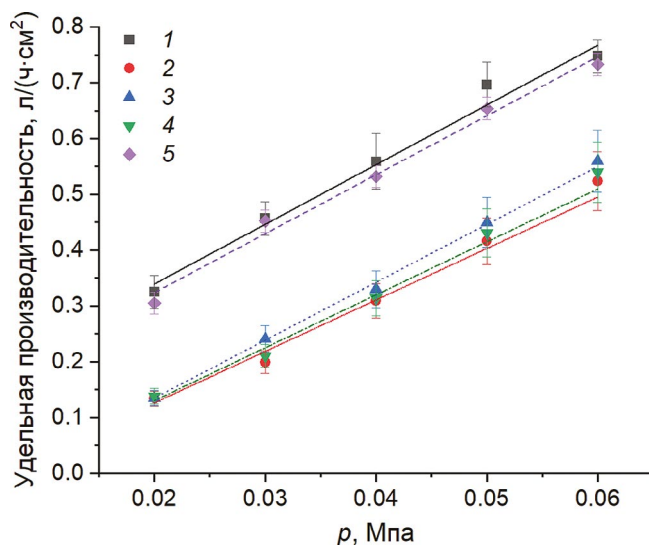


Рис. 3. Усредненная удельная производительность по воде исследуемых мембран: 1 – ТМ; 2 – ТМ + Ni-МОКС; 3 – ТМ/HNO₃ + Ni-МОКС; 4 – ТМ/ПЭИ + Ni-МОКС; 5 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС.

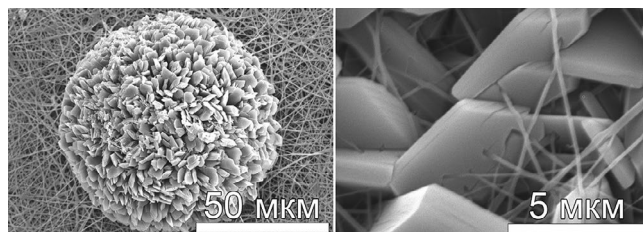


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образца ТМ + Хитозан + Ni-МОКС с разным увеличением, время синтеза 24 ч.

(рис. 5в). При меньшем времени синтеза данный эффект не наблюдается.

Зависимость удельной массы Ni-МОКС в образцах ТМ + Хитозан + Ni-МОКС от времени синтеза представлена на рис. 6. Максимум наблюдается при 24 ч синтеза, после следует снижение (~50%) удельной массы Ni-МОКС. Это может быть связано с отслаиванием соединения от поверхности носителя, что согласуется с данными РЭМ (рис. 5в). Таким образом, установлено, что оптимальным временем синтеза Ni-МОКС на носителе ТМ + Хитозан является 24 ч.

На основании удельной производительности по воде и массовых характеристик модифицированных мембран можно утверждать, что наиболее перспективным подходом консолидации Ni-МОКС на поверхности ТМ является использование промежуточного нановолоконного слоя из хитозана. Оптимальным временем синтеза Ni-МОКС является

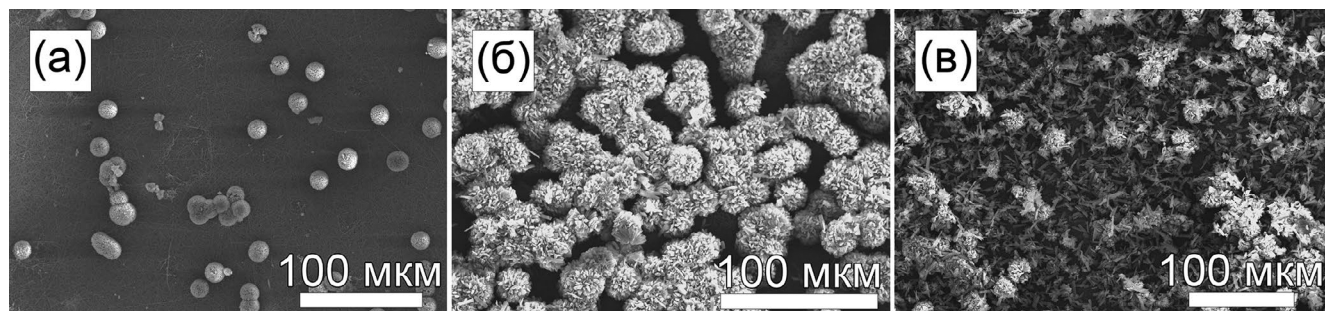


Рис. 5. Микрофотографии поверхности композитов ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтезированных в течение 2 (а), 24 (б) и 48 (в) ч.

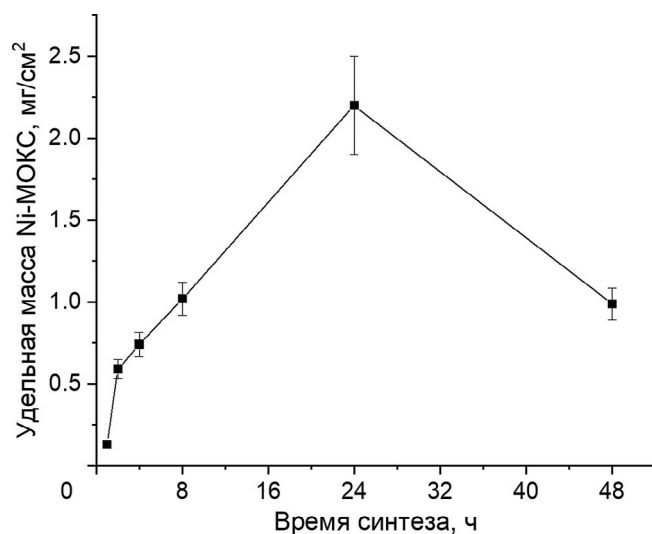


Рис. 6. График зависимости удельной массы Ni-МОКС в композите ТМ + Хитозан + Ni-МОКС от продолжительности синтеза.

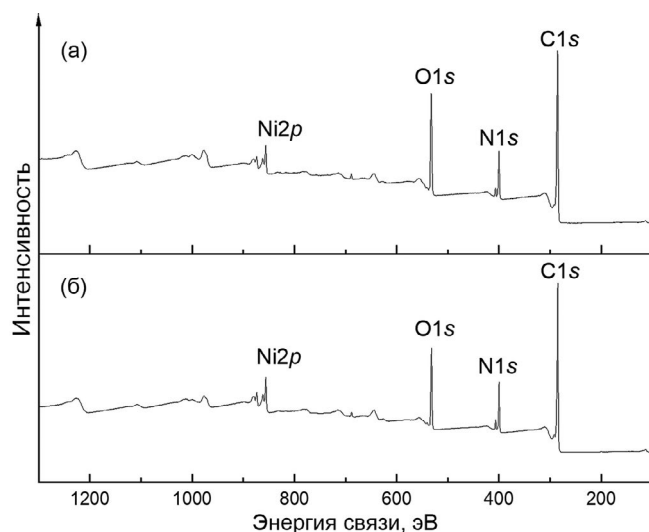


Рис. 7. Спектры РФЭС: а – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС; б – порошок Ni-МОКС.

24 ч, так как при этом времени масса Ni-МОКС на поверхности ТМ + Хитозан максимальна. Поэтому сравнительный анализ кристаллической структуры, элементного состава и функциональных групп был выполнен для Ni-МОКС в виде порошка и Ni-МОКС, синтезированной в течение 24 ч, на поверхности ТМ + Хитозан.

С целью подтверждения ожидаемой стехиометрии порошка Ni-МОКС был проведен анализ легких элементов на СНН-анализаторе. Полученные результаты хорошо согласуются с расчетными значениями:

Найдено, мас. %: С 50.81, Н 4.73, N 12.86;

Вычислено для $\text{NiC}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_7$, мас. %: С 50.95, Н 4.62, N 12.92.

По результатам РФЭС, качественный элементный состав Ni-МОКС и композитов ТМ + Хитозан + Ni-МОКС одинаков. В спектрах присутствуют пики углерода C1s, азота N1s, кислорода O1s и никеля Ni2p (рис. 7).

Количественный состав несколько отличается из-за наличия слоя нановолокон из хитозана, который вносит вклад в конечное соотношение элементов.

ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье применяли для анализа функциональных групп Ni-МОКС в виде порошка и в составе композита. Полученные спектры представлены на рис. 8.

В спектрах присутствуют пики 1599 см^{-1} (валентное колебание C—C и деформационные колебания C—N и C—H), 1248 см^{-1} (валентные колебания C—C и C—N, деформационное колебание C—H), 986 см^{-1} (колебание C—C пиридинового кольца) и 820 см^{-1} (скелетные колебания C—C и C—H), принадлежащие 1,2-бис(4-пиридил)этилену [27]. Расщепление пиков на 3034 и 2904 см^{-1} (валентное колебание C—H-связи) вызвано наличием бензольного кольца в L-триптофане. Пики 1686 см^{-1} (валентное колебание COO^-) и 1585 см^{-1} (асимметричное колебание $-\text{NH}_3^+$)

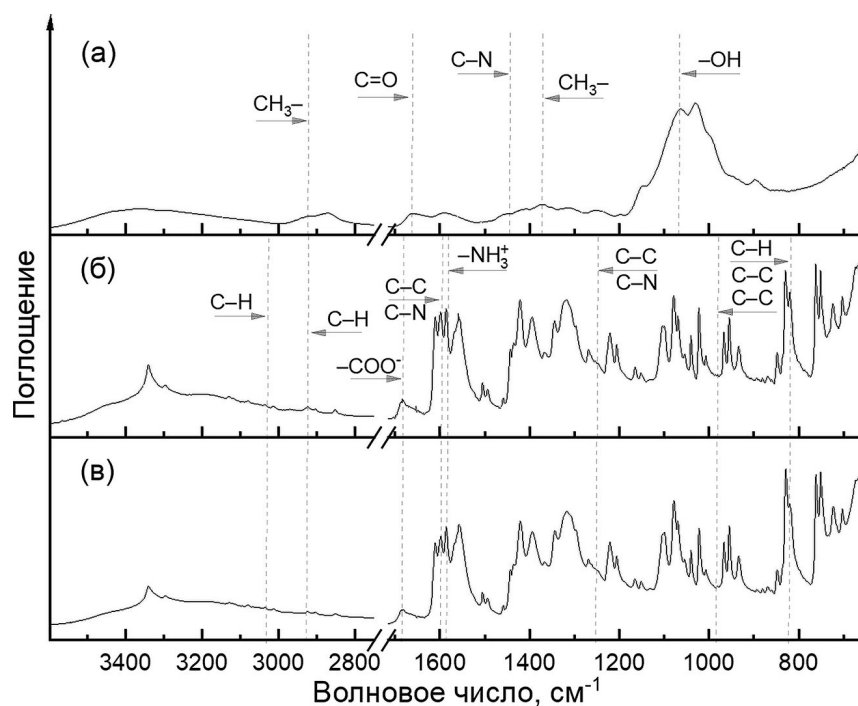


Рис. 8. ИК-Фурье-спектры: а – ТМ + Хитозан; б – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС; в – порошок Ni-МОКС.

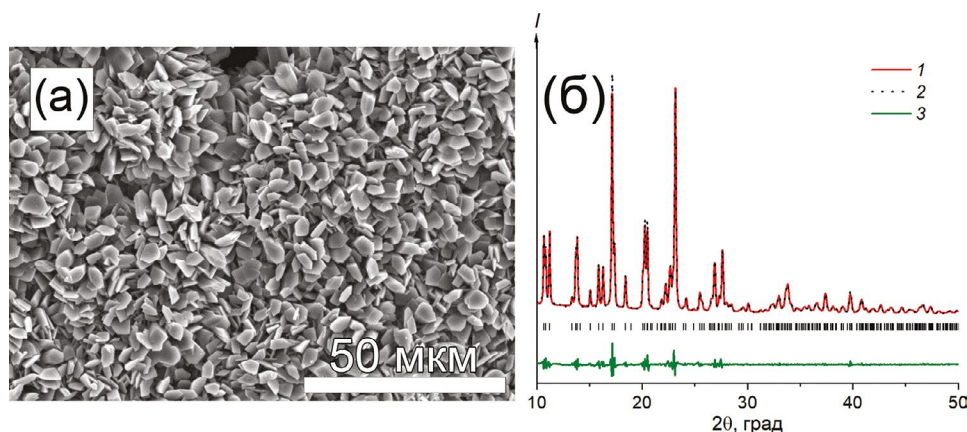


Рис. 9. а – Микрофотография порошка Ni-МОКС; б – рентгенограмма Ni-МОКС после уточнения методом Ритвельда. $R_{wp} = 3.73$, $\chi^2 = 4.1$: 1 – экспериментальная; 2 – расчетная; 3 – разностная.

также были отнесены к L-триптофану [28]. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что функциональные группы на поверхности Ni-МОКС в свободном состоянии и в составе композита аналогичны.

Впервые соединение $\{[\text{Ni}(\text{L-trp})(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3\}_n$ (Ni-МОКС) синтезировано и описано в работе [20]. Как видно из рис. 9а, частицы Ni-МОКС в порошке идентичны частицам, формирующим конгломераты на поверхности носителей (например, рис. 4). Согласно [20], элементарная асимметричная

единица Ni-МОКС состоит из центрального иона Ni^{2+} , связанного с лигандами (L-триптофаном и бипиридилэтиленом), молекулой координационной воды, а также “гостевыми” молекулой воды и нитрат-ионом для баланса заряда.

В настоящей работе проведено уточнение параметров кристаллической решетки данной каркасной структуры. Для обработки рентгенограмм порошка Ni-МОКС (рис. 9б) за основу брали данные, полученные для аналогичного соединения цинка [29]. Согласно результатам уточнения, соединение

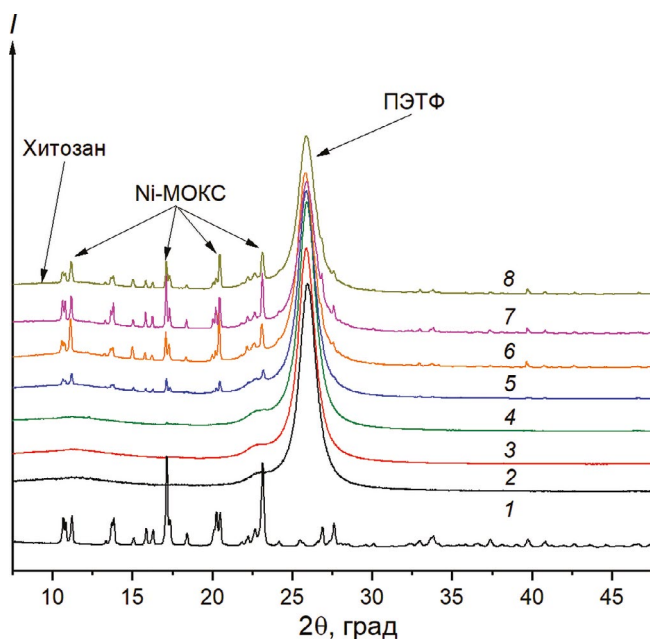


Рис. 10. Рентгенограммы образцов: 1 – порошок Ni-МОКС; 2 – ТМ + Хитозан; 3 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 1 ч; 4 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 2 ч; 5 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 4 ч; 6 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 8 ч; 7 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 24 ч; 8 – ТМ + Хитозан + Ni-МОКС, синтез 48 ч.

$\text{NiC}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.4966(6) \text{ \AA}$, $b = 10.3307(9) \text{ \AA}$, $c = 13.619(1) \text{ \AA}$, $\beta = 103.243(6)^\circ$. Число формульных единиц в ячейке равно 2.

Для подтверждения того, что кристаллическая структура Ni-МОКС на носителе и в виде порошка аналогична, был проведен РСА. На рентгенограммах на рис. 10 в области до 15° можно наблюдать аморфное гало, характерное для нановолокон из хитозана, сшитого глутаровым альдегидом [30]. Широкий пик с центром $\sim 26^\circ$ был расшифрован как пик ПЭТФ [31]. Остальные пики соответствуют Ni-МОКС. Интенсивность пиков растет с увеличением времени синтеза, что подтверждает увеличение количества Ni-МОКС на поверхности мембраны. На рентгенограмме, полученной с образца, синтезированного в течение 48 ч, интенсивность рефлексов от Ni-МОКС снижается, что согласуется с результатами РЭМ и графиком зависимости массы Ni-МОКС от продолжительности синтеза. Методом РСА показано, что кристаллическая структура Ni-МОКС в виде порошка и в составе композита идентична.

В работе проведен качественный анализ сорбции ионов тяжелых металлов с целью определения по-

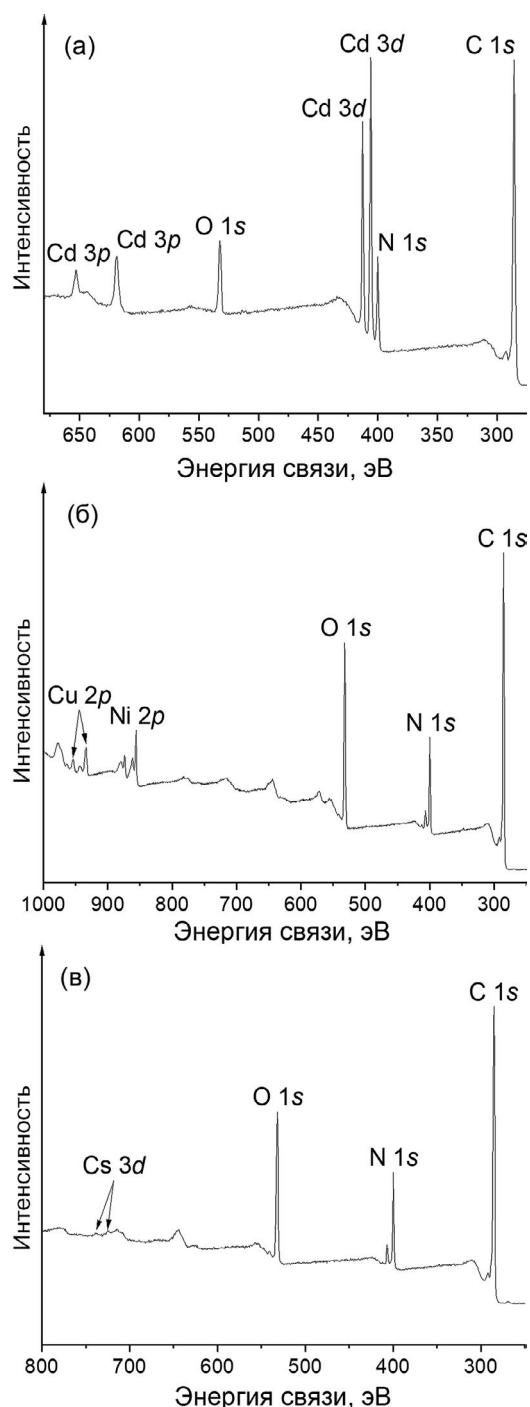


Рис. 11. Спектры РФЭС Ni-МОКС после контакта с ионами кадмия (а), меди (б), цезия (в).

тенциальной возможности использования Ni-МОКС в качестве селективного сорбента ионов тяжелых металлов. Анализ спектров РФЭС порошков Ni-МОКС после контакта с растворами солей Cd, Cu и Cs (рис. 11) показал, что интенсивность пиков металлов убывает в ряду $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Cs}$.

Таблица 2. Коэффициенты и величины адсорбции ионов металлов на Ni-МОКС (время контакта 120 мин)

Ион	Коэффициент адсорбции, %	Величина адсорбции, мг/г
Cd^{2+}	71 ± 4	17.7 ± 0.9
Ag^+	36 ± 4	8.2 ± 0.6
Zn^{2+}	33 ± 3	7.0 ± 0.6
Mg^{2+}	7.5 ± 1.8	1.6 ± 0.4
Li^+	2.4 ± 1.1	0.5 ± 0.2

Результаты исследования кинетики адсорбции ионов Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} представлены на рис. 12. Максимальный коэффициент адсорбции достигался через 120 мин. Дальнейшее увеличение времени адсорбции не приводило к существенным изменениям. Установлено, что коэффициент и величина адсорбции, численные значения которых представлены в табл. 2, убывают в ряду $\text{Cd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$.

Согласно принципу “жестких” и “мягких” кислот и оснований (принцип Пирсона), ионы сорбируемых металлов относятся к “мягким” (Cd^{2+} , Ag^+), переходным (Zn^{2+} , Cu^{2+}) и “жестким” (Mg^{2+} , Li^+ , Cs^+) кислотам соответственно [32]. Из анализа спектров РФЭС следует, что наиболее интенсивные пики металла отмечены на порошке после контакта с ионами кадмия. Далее интенсивность пиков металлов убывает. Анализ кинетики адсорбции ионов металлов показал, что наибольшие коэффициент и величина адсорбции также отмечены на Ni-МОКС + Cd^{2+} . Далее значения величин убывают. Полученные результаты согласуются с принципом Пирсона, который может применяться для оценки селектив-

ности сорбции ионов металлов [33]. Таким образом, Ni-МОКС может являться потенциальным сорбентом ионов металлов, относящихся к “мягким” кислотам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана возможность консолидации Ni-МОКС на поверхности ТМ путем самосборки конгломератов. Исследована морфология Ni-МОКС на ТМ, модифицированной разными способами. Для изменения заряда поверхности ТМ использовали кислотный гидролиз и обработку в растворе ПЭИ. Эксперименты по оценке ζ -потенциала показали, что кислотный гидролиз увеличивает отрицательный заряд носителя, а обработка в ПЭИ создает положительный заряд. Модифицирование ТМ нановолокнами из хитозана со средним диаметром 170 нм изменяло как морфологию поверхности, так и заряд. Анализ микрофотографий поверхностей мембран, полученных путем синтеза Ni-МОКС на вышеописанных носителях, показал, что на поверхностях всех носителей происходит самосборка сферических конгломератов Ni-МОКС, средний диаметр которых приблизительно одинаков для образцов на основе исходной и модифицированных ТМ и составляет ~25 мкм. Исследование массовых характеристик мембран показало, что наибольшая удельная масса Ni-МОКС ($2.2 \pm 0.3 \text{ мг/см}^2$) достигается на ТМ/ПЭИ и ТМ + Хитозан и незначительно превышает удельную массу МОКС на других носителях. Таким образом, изменение заряда поверхности носителя не оказывало значительного влияния на процесс самосборки Ni-МОКС.

Удельная производительность по воде образцов, полученных синтезом Ni-МОКС на ТМ/ HNO_3 и ТМ/ПЭИ, снизилась на 35% при давлении 0.06 МПа. Образцы, полученные синтезом Ni-МОКС на поверхности ТМ + Хитозан, сохраняли показатели производительности по воде относительно исходной ТМ. Таким образом, самосборка Ni-МОКС на ТМ с нановолокнами из хитозана на поверхности — наиболее перспективный подход, так как обеспечи-

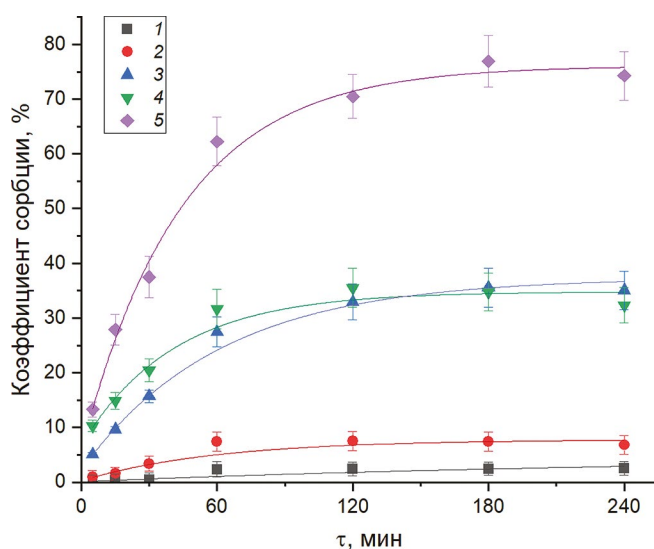


Рис. 12. Кинетика адсорбции ионов металлов: 1 — Ni-МОКС + Li^+ , 2 — Ni-МОКС + Mg^{2+} , 3 — Ni-МОКС + Zn^{2+} , 4 — Ni-МОКС + Ag^+ , 5 — Ni-МОКС + Cd^{2+} .

вает самую высокую массу Ni-МОКС при сохранении показателей удельной производительности мембраны по воде относительно исходной ТМ.

Исследование кинетики роста Ni-МОКС на ТМ + Хитозан показало, что в процессе синтеза увеличивается средний диаметр сфер (~15 мкм для 2 ч и ~25 мкм для 24 ч), в дальнейшем они объединяются между собой. Увеличение времени синтеза до 48 ч негативно сказывается на формировании ансамблей конгломератов Ni-МОКС. Максимальная удельная масса Ni-МОКС отмечена на образце ТМ + Хитозан + Ni-МОКС при 24 ч синтеза.

Методом РСА показано, что кристаллическая структура Ni-МОКС на ТМ + Хитозан и в виде порошка аналогична. Анализ спектров поглощения в ИК-диапазоне с преобразованием Фурье показал, что функциональные группы на поверхности образцов ТМ + Хитозан + Ni-МОКС аналогичны функциональным группам порошка Ni-МОКС. По результатам РФЭС, качественный элементный состав композита аналогичен составу Ni-МОКС в виде порошка. Таким образом, проведенный сравнительный анализ структуры Ni-МОКС в свободном состоянии и в составе композита показал, что синтез Ni-МОКС на ТМ + Хитозан не изменяет исходную структуру Ni-МОКС.

Анализ спектров РФЭС порошков Ni-МОКС после контакта с растворами солей Cd, Cu и Cs показал, что интенсивность пиков металлов убывает в ряду $Cd > Cu > Cs$. Анализ кинетики адсорбции ионов металлов показал, что коэффициенты и величины адсорбции убывают в ряду $Cd^{2+} > Ag^{+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Li^{+}$. Используя принцип Пирсона, можно выдвинуть предположение, что Ni-МОКС может являться потенциальным сорбентом ионов металлов, относящихся к “мягким” кислотам. Таким образом, консолидация никелевой металл-органической каркасной структуры на трековой мембране открывает возможности создания композитов, способных сорбировать ионы тяжелых металлов, а также задерживать коллоидные частицы с адсорбированными ионами тяжелых металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднику Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН А.Г. Буяновской за проведение элементного CHN-анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проблемно-тематического плана ОИЯИ №07-5-1131-2-2024/2028 “Нанокompозитные и функциональные трековые мембраны”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСНОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rocio-Bautista P., Gonzalez-Hernandez P., Pino V. et al. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2017. V. 90. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.002>
2. Князева М.К., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1271. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19120067>
3. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1294. <https://doi.org/10.1039/b802256a>
4. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1477. <https://doi.org/10.1039/b802426j>
5. Manousi M., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 4605. <https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
6. Safaei M., Foroughi M.M., Ebrahimpoor N. et al. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 401. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>
7. Kang H.X., Fu Y.Q., Xin L.Y. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 12. P. 2365. <https://doi.org/10.1134/S107036322012021X>
8. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 11. С. 1061.
9. Zhu H., Liu D. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 21004. <https://doi.org/10.1039/C9TA05383B>
10. Xu X., Hartanto Yu., Zheng J. et al. // Membranes. 2022. V. 12. P. 1205. <https://doi.org/10.3390/membranes12121205>
11. Hyuk Taek Kwon, Hae-Kwon Jeong // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. 29. P. 10763. <https://doi.org/10.1021/ja403849c>
12. Виноградов И.И., Петрик Л., Серпионов Г.В. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 447.
13. Виноградов И.И., Андреев Е.В., Юшин Н.С. и др. // Теоретические основы химической технологии. 2023. Т. 57. № 4. С. 479. <https://doi.org/10.31857/S0040357123040176>
14. Efome J.E., Rana D., Matsuura T. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 455. <https://doi.org/10.1039/c7ta10428f>
15. Wahiduzzaman, Allmond K., Stone J. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. Art. 6. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1798-6>

16. *Ly L., Han X., Mu M. et al.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 622. P. 119049.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119049>
17. *Arbulu R.C., Jiang Y.-B., Peterson E.J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 5813.
<https://doi.org/10.1002/anie.201802694>
18. *Yu B., Ye G., Chen J. et al.* // Environ. Pollut. 2019. V. 253. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.114>
19. *Caddeo F., Vogt R., Weil D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 25378
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b04449>
20. *Ivanshina O.Yu., Zuba I., Sumnikov S.V. et al.* // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2377. P. 020001.
<https://doi.org/10.1063/5.0063607>
21. *Zuba I., Zuba M., Piotrowski M. et al.* // Appl. Radiat. Isot. 2020. V. 162. P. 109176.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109176>
22. *Deleu W.P.R., Stassen I., Jonckheere D. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 24. P. 9519.
<https://doi.org/10.1039/C6TA02381A>
23. *Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Kukushkin V.I. et al.* // Colloid J. 2017. V. 79. № 5. P. 637.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17050088>
24. *Березкин В.В., Васильев А.Б., Цыганова Т.В. и др.* // Мембраны. 2008. Т. 4. № 40. С. 3
25. *Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.* // IUCr: Newsletter of the CPD. 1999. V. 21. P. 14.
26. *Cardenas Bates I.I., Loranger É., Chabot B.* // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. P. 1540.
<https://doi.org/10.1007/s42452-020-03342-5>
27. *Zhuang Zh., Cheng J., Jia H. et al.* // Vib. Spectrosc. 2007. V. 43. № 2. P. 306.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.03.009>
28. *Ivanova B.B.* // Spectrochim. Acta. A. 2006. V. 64. P. 931.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.022>
29. *Mendiratta Sh., Usman M., Luo T.-T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1572.
<https://doi.org/10.1021/cg401472k>
30. *Li B., ShanShan Ch.-L., ZhouZhou Q. et al.* // Mar. Drugs. 2013. V. 11. № 5. P. 1534.
<https://doi.org/10.3390/md11051534>
31. *Prasad S.G., De A., De U.* // Int. J. Spectrosc. 2011. V. 2011. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2011/810936>
32. *Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 22. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
33. *Peng Ya., Huang H., Zhang Yu. et al.* // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 187.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02600-2>

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМИНЫ

- трековая мембрана – track-etched membrane
- металл-органическая каркасная структура – metal-organic framework
- заряд поверхности – surface charge
- нановолокна из хитозана – chitosan nanofibers
- растровая электронная микроскопия – scanning electron microscopy
- рентгеноструктурный анализ – powder x-ray diffraction
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – x-ray photoelectron spectroscopy
- ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье – Fourier transform infrared spectroscopy
- консолидированный материал – consolidated material
- мостиковые лиганды – bridging ligands
- однородное распределение пор по размерам – uniform pore size distribution
- удельная производительность – specific production capacity
- сшивка – cross-linking
- электроформование – electrospinning
- формовочный раствор – electrospinning solution
- ζ-потенциал – zeta-potential
- электрокинетическая проточная ячейка – electrokinetic filtration unit
- равновесный проводящий раствор – equilibrium conducting solution
- тупиковая фильтрация – dead-end filtration
- изоэлектрическая точка – isoelectric point
- хелатная связь – chelate bond
- валентное колебание – stretching vibration
- деформационное колебание – deformation vibration
- пиридиновое кольцо – pyridine ring
- скелетное колебание – skeletal vibration
- бензольное кольцо – benzene ring
- асимметричное колебание – asymmetric vibration
- асимметричная единица – asymmetric unit
- формульная единица – formula unit

METAL-ORGANIC FRAMEWORK BASED ON NICKEL, L-TRYPTOPHAN AND 1,2-bis(4-PYRIDYL)ETHYLENE, CONSOLIDATED ON A TRACK-ETCHED MEMBRANE

O. Yu. Ponomareva^{a, b, *}, N. A. Drozhzhin^{a, b}, I. I. Vinogradov^{a, b}, T. N. Vershinina^{a, b},
V. A. Altynov^a, I. Zuba^c, A. N. Nechaev^{a, b}, A. Pawlukojć^c

^aJoint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St, Dubna, 141980 Russia

^bDubna State University, 19 Universitetskaya St, Dubna, 141982 Russia

^cInstitute of Nuclear Chemistry and Technology, Dorodna 16, Warsaw, 03-195 Poland

*e-mail: oyuivanshina@mail.ru

An approach to the functionalization of track-etched membranes (TM) by metal-organic framework consisting of nickel, L-tryptophan, and 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (Ni-MOF) was developed. The effect of TM surface charge on the Ni-MOF self-assembly was studied. It was established that the microstructure of Ni-MOF does not depend on the method of TM modification. It was shown that the Ni-MOF self-assembly on TM modified with chitosan nanofibers is the most promising approach to the creation of a composite of TM and Ni-MOF, because the performance of the membrane do not reduce. Using scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and IR spectroscopy it was shown that the composition and structure of free Ni-MOF (in powder form) and Ni-MOF in the consolidated material are identical. X-ray photoelectron spectra of Ni-MOF powders after its contact with solutions of Cd, Cu, Cs salts and adsorption kinetics study of Cd, Li, Ag, Zn, Mg, Li ions showed that Ni-MOF can be a potential sorbent of metal ions.

Keywords: track-etched membrane, metal-organic framework, nanofiber, chitosan