

ISSN 0044-1856

Том 59, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 5, 2023

Физико-химические процессы на межфазных границах

Адсорбция паров метана на микро-мезопористом углеродном адсорбенте в процессах длительного хранения сжиженного природного газа

А. Е. Гринченко, И. Е. Меньщиков, А. В. Школин, А. А. Фомкин 463

Синтез и изучение физико-химических свойств мезопористого углеродного сорбента, модифицированного 3-фенилпропановой кислотой

А. В. Седанова, Л. Г. Пьянова, М. С. Делягина, Н. В. Корниенко, Н. Н. Леонтьева, С. Н. Несов, А. В. Бабенко 472

Низкотемпературное разделение N_2 и He на мембране HKUST-1

И. В. Грнев, В. Ю. Гаврилов 485

Адсорбционные свойства каолинита и монтмориллонита, активированных термохимической обработкой

А. В. Бондаренко, В. В. Бондаренко, Г. А. Петухова, Л. А. Дубинина, М. Л. Руэлло 491

Равновесные и кинетические характеристики сорбции триптофана волокном ФИБАН А-1

Е. В. Азарова, И. В. Воронюк, Т. В. Елисеева 500

Селективные сорбенты на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля, модифицированные борной кислотой в качестве аффинного лиганда для глюкозы

И. С. Гаркушина, А. С. Панюта, П. Ю. Морозова, А. А. Осипенко 506

Текстурные и адсорбционные свойства медьсодержащих катализаторов восстановления карбонильной группы

Д. А. Прозоров, Р. Н. Румянцев, А. В. Афинеевский, Д. В. Смирнов, К. А. Никитин, Т. Ю. Осадчая, Н. Е. Гордина 517

Синтез и сорбционные свойства алюмосиликата литиевой формы

П. С. Гордиенко, Е. В. Пашнина, С. Б. Ярусова, Е. А. Нехлюдова, И. Г. Жевтун, И. А. Шабалин, Н. В. Зарубина, С. Ю. Будницкий, В. Г. Курявый 522

Слоистый двойной гидроксид цинка и алюминия, интеркалированный гексацианоферрат(II)-ионами, для извлечения U(VI) из жидких сред

Н. П. Иванов, А. Н. Драньков, Е. К. Папынов, А. О. Лембиков, В. Ю. Майоров, А. Н. Федорец, Г. Д. Каспрук 530

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Роль первичных актов восстановления ионов, кислородных эффектов при использовании разных методов формирования наночастиц золота, включая — “самоорганизацию”

К. Ф. Чернышова, А. А. Ревина 539

Новые вещества, материалы и покрытия

Структурные особенности, механические свойства, износо- и жаростойкость покрытий в системе Mo–Y–Zr–Si–B, полученных на молибдене методом магнетронного напыления в режимах DCMS и HIPIMS

*Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Ф. И. Чударин, Р. А. Вахрушев, А. Д. Сытченко,
М. И. Карпов, Р. Feng, Е. А. Левашов*

546

Методы изучения физико-химических систем

Морфология наноструктур фталоцианина локализованных в структуре латексного полимера

Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе

559

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТАНА НА МИКРО-МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ В ПРОЦЕССАХ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. А. Е. Гринченко^а, И. Е. Меньщиков^{а, *}, А. В. Школин^а, А. А. Фомкин^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.menshchikov@phyc.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В работе исследованы физико-химические и адсорбционные характеристики микро-мезопористого углеродного адсорбента, полученного из отходов древесины термохимическим методом, по отношению к процессам аккумулирования паров сжиженного природного газа в системах длительного хранения. Рентгеноструктурный анализ адсорбента показал, что в результате синтеза адсорбента его структура представляла собой аморфную фазу углерода, без признаков наличия графит-подобных фаз, характерных для углей, получаемых из других видов сырья. В свою очередь развитая пористая структура адсорбента представлена как микро-, так и мезопорами, с широким распределением по размерам — суммарный объем пор составил около $1.7 \text{ см}^3/\text{г}$. Расчет сорбционных характеристик адсорбента при температурах 111.7–160 К и давлениях до 0.6 МПа выполнен на основе свойства линейности экспериментальных изостер при T от 303 до 333 К, вклада от адсорбции на поверхности мезопор в монослой и эффекта капиллярной конденсации (ЭКК). На основе сорбционных данных показано, что наличие мезопор оказывает превалирующее влияние на эффективность адсорбционного аккумулирования, благодаря вкладу ЭКК, обеспечивая активную емкость криогенных сорбционных аккумуляторов на уровне $450 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$.

Ключевые слова: адсорбция, метан, капиллярная конденсация, микропоры, мезопоры, углеродный адсорбент, сжиженный природный газ

DOI: 10.31857/S0044185623700560, **EDN:** PSSPUH

1. ВВЕДЕНИЕ

Сжиженный природный газ (СПГ), хранящийся при температуре минус 162°C и атмосферном давлении, является одним из наиболее востребованных видов топлива в мировом энергобалансе [1]. Наряду с преимуществами СПГ, как энергоносителя, его получение, хранение и транспортировка сопряжены с рядом технологических проблем, одной из которых является образование отпарного метана в криогенных резервуарах, приводящее к росту давления в системе [2]. Интенсивное парообразование происходит при заправке или в результате воздействия внешних теплопритоков. Эти процессы в свою очередь зависят от эффективности теплоизоляции, объема танка, времени хранения. Во избежание аварийных ситуаций в системах хранения СПГ предусмотрен клапан сброса избытка газа на факел или свечу, что при его систематическом срабатывании приводит к значительным потерям энергоресурса и нанесению вреда окружающей среде [3]. Нивелирование образования паров СПГ сегодня происходит в ос-

новном путем их рекуперации с использованием холодильных машин и возврата в систему в жидком состоянии [4].

В качестве альтернативного варианта криогенного метода рекуперации отпарного газа, может служить адсорбционная технология [5]. Метод хранения газов в адсорбированном состоянии имеет существенные технологические преимущества, в частности, повышенную энергоэффективность из-за сниженных давлений и безопасность, в силу нано-диспергированного (НДС) состояния адсорбата в порах, соизмеримых с молекулами сорбируемого вещества [5–7]. Исследования последних лет в этом направлении показали, что аккумулирование энергетических газов метана, водорода в сверхкритическом состоянии наиболее эффективно в микропористых адсорбентах с прецизионными порами — углеродных адсорбентах [8–10], металлоорганических каркасах [11–14].

Исследования в направлении низкотемпературного аккумулирования метана и в том числе применительно к задаче адсорбционной рекупе-

рации паров СПГ, представлены в работах [6–15]. Одними из наиболее эффективных сорбентов представляются активные угли различного происхождения, благодаря их высокой стабильности, возможности широкого варьирования параметров пористой структуры и технологичности. Ранее, в работе по теоретическому исследованию эффективности аккумулирования метана в докритической области температур при низких давлениях [15], было показано, что при низких температурах эффективность применения углеродных адсорбентов с узким распределением щелевидных микропор по размерам, ограничена их суммарным объемом, а предельное заполнение происходит уже при относительных давлениях на уровне P/P_0 около 0.5 (для температур 120–150 К). В то же время, значительный вклад в удельную емкость может внести эффект капиллярной конденсации адсорбтива в более широких порах диаметром свыше 3.2 нм. Поэтому для случая аккумулирования паров СПГ в докритическом состоянии, особый интерес вызывают адсорбенты, с высокими объемами микро- и мезопор. В частности, углеродные микро- и мезопористые адсорбенты с широким распределением пор по размерам, могут быть эффективными для аккумулирования паров метана в до- и сверхкритическом температурном интервале.

Активные угли получают из различных видов исходного сырья, в частности из каменноугольного сырья [16], торфа [17], полимеров [10], растительных прекурсоров [18] и др. Последние позволяют получать адсорбенты с высоким объемом микро- и мезопор. При этом одновременно может решаться задача переработки отходов сельскохозяйственного и деревообрабатывающего производства в продукты с высокой добавленной стоимостью [18].

Целью настоящей работы является синтез микро- и мезопористого углеродного адсорбента, методом термохимической обработки отходов древесины, исследование адсорбции метана в виде отпарных газов комплексов СПГ и разработка варианта принципиальной схемы реализации процесса адсорбционной рекуперации паров метана в криогенных системах длительного хранения. В связи с этим, исследование адсорбционных и термодинамических свойств адсорбции метана в до- и сверхкритическом температурном интервале на высокоактивном микро- и мезопористом адсорбенте важно и актуально.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Адсорбент

В качестве адсорбента паров СПГ в данной работе предлагается использовать углеродный адсорбент, полученный путем термохимической активации отходов древесины в присутствии ортофосфорной кислоты (H_3PO_4). Синтез адсорбента включал в себя несколько стадий: 1) Карбо-

низация отходов деревообработки при 648–773 К; 2) Химическая активация при 1173 К в присутствии ортофосфорной кислоты (H_3PO_4); 3) Промывка и сушка адсорбента. Полученный адсорбент имел порошкообразную мелкодисперсную структуру.

2.2. Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях по адсорбции метана использовали метан марки ВЧ с содержанием основного компонента 99.999 об. %. Физико-химические свойства метана: молекулярная масса $\mu = 16.0426$ г/моль; температура кипения $T_0 = 111.66$ К; критическая температура $T_{cr} = 190.77$ К; критическое давление $P_{cr} = 4.641$ МПа. Свойства метана были определены с помощью программного обеспечения CoolProp [19].

2.3. Морфология и рентгенофазовый анализ адсорбента

Данные о морфологии образца получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа *Quanta 650 FEG* (FEI, США), оснащенного детектором EDX. Элементный состав образцов определялся усреднением десяти результатов сканирования поверхности измельченных адсорбентов.

Фазовый состав адсорбента анализировали по данным XRD, полученным с помощью прибора *Empyrean Panalytical* в области углов рассеяния 2θ от 10° до 90° . Образцы истирали в порошок и укладывали на пластину, которую затем устанавливали на столик дифрактометра. Съемку проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг-Брентано и использованием фильтрованного $Ni-CuK_\alpha$ -излучения ($\lambda_{Cu} = 0.1542$ нм). Качественный анализ производили по характерным рефлексам графита – (002), (100), (101) и (11).

2.4. Исследование структурно-энергетических характеристик адсорбента

Структурно-энергетические характеристики адсорбента, такие как удельный объем микропор W_0 , стандартную характеристическую энергию адсорбции E_0 и эффективную полуширину микропор x_0 рассчитывали по уравнению Дубинина–Радускевича Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) на основе экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара азота при температуре 77 К [20]. Измерения выполняли на анализаторе пористой структуры Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Величину удельной поверхности $S_{ВЕТ}$ рассчитывали по известному уравнению БЭТ, используя адсорбционные данные по пару азота при 77 К [21]. Распределение микропор по размерам рассчитывали методом NLDFT.

2.5. Адсорбция метана в сверх- и докритических условиях

В области сверхкритических температур экспериментально измерена адсорбция метана в интервале давлений от 5 Па до 15 МПа и температурах 303–333 К. Оригинальные адсорбционные установки, разработанные в ИФХЭ РАН [22], использованы для измерения объемным методом адсорбции a , как полного содержания адсорбированного вещества в микропорах адсорбента:

$$a = (N - (V - V_a)\rho_g)/(m_0\mu). \quad (1)$$

Здесь, N — количество метана, введенного в объем измерительной системы, г; V — общий объем системы, см³; V_a — объем адсорбента с микропорами, см³; ρ_g — плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T , г/см³; m_0 — масса регенерированного адсорбента, г.

Объем адсорбента с микропорами V_a определяли, как сумму объемов адсорбента, определенного калибровкой по гелию, и объема микропор W_0 , определенного для данного адсорбента методом Дубинина на основании ТОЗМ. Погрешность определения адсорбции составляла $\pm 1\%$ с доверительной вероятностью 0.95.

Для расчета адсорбции метана в докритических условиях на исследуемом углеродном адсорбенте, содержащем микро- и мезопоры учитывали: адсорбцию в микропорах, которую в первом приближении, можно охарактеризовать как адсорбцию, протекающую по механизму объемного заполнения $a_{\text{ми}}$; адсорбцию на поверхности переходных пор $a_{\text{ме}}$, протекающую по механизму заполнения монослоя; и капиллярную конденсацию в мезопорах $a_{\text{к}}$ в соответствии с (1).

$$a = a_{\text{ми}} + a_{\text{ме}} + a_{\text{к}}. \quad (2)$$

Расчет адсорбционных равновесий метана в микропорах (для интервала температур 111.7–293 К) осуществляли путем пересчета из изостер адсорбции, построенных на основе экспериментальных данных, исходя из их линейности в координатах $\ln P - 1/T$.

Расчет адсорбции высокого давления в сверхкритической температурной области (213–293 К) проводили с помощью основных уравнений ТОЗМ. При этом для описания полученных изостер использовали известное уравнение Дубинина–Радушкевича [23], в соответствии с (2):

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где a_0 — предельная величины адсорбции исследуемого газа, [моль/г], при давлении P равном давлению насыщенного пара P_0 при данной температуре T , [К]; E — характеристическая энергия адсорбции метана, [Дж/моль]; A — дифференциальная мольная работа адсорбции, [Дж/моль].

Величину предельной адсорбции метана в монослое на поверхности мезопор определяли по формуле:

$$a_{\text{ме}} = \rho S_{\text{ме}} \omega_{\text{мол}} \frac{1}{\mu}, \quad (4)$$

где ρ — плотность адсорбата в монослое, [г/м³]; $S_{\text{ме}}$ — удельная поверхность мезопор, [м²/г]; $\omega_{\text{мол}}$ — элементарная площадка, занимаемая молекулой адсорбата на поверхности адсорбента, [м]; μ — молярная масса, [г/моль]. Поправку на адсорбцию веществ в монослое на поверхности мезопор k , ммоль/(г · Па), определяли по (4):

$$k = a_{\text{ме}}/P_0. \quad (5)$$

Для определения величины адсорбции в мезопорах при капиллярной конденсации использовали уравнение Томсона–Кельвина [24]. В расчетах принимали допущение об эквивалентности свойств свободной жидкости и адсорбата в мезопорах при капиллярной конденсации в схожих термодинамических условиях. Это позволило осуществить расчет капиллярно-конденсационных эффектов при адсорбции метана в области докритических температур по распределению объема пор по размерам, определенному по адсорбции стандартного пара азота при 77 К.

2.6. Термодинамика адсорбции

По определению [25], изостерическая теплота адсорбции q_{st} является разностью между энтальпией равновесной газовой фазы h_g и дифференциальной энтальпией адсорбционной системы h_1 :

$$q_{st} = h_g - (\partial H_1 / \partial a)_T = h_g - h_1. \quad (6)$$

С учетом неидеальности газовой фазы и адсорбционной деформации адсорбента, уравнение принимает вид [26, 27]:

$$q_{st} = -RZ \left[\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right]_a \left[1 - \left(\frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left(V_a - T \frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a, \quad (7)$$

где $Z = P v_g / RT$ — коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , [Па] и температуре T , [К]; v_g — удельный объем газовой фазы, [м³/кг]; R — универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль К)]; $V_a = V_0(P, T)/m_0$ — удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, [см³/г]; $V_0(P, T)$ и m_0 — соответственно объем адсорбента вместе с микропорами, при адсорбции и масса регенерированного адсорбента.

Уравнение (6) наиболее полно учитывает физические факторы, влияющие на величину дифференциальной мольной теплоты адсорбции: адсорбционная изотермическая деформация $(\partial V_a / \partial a)_T$,

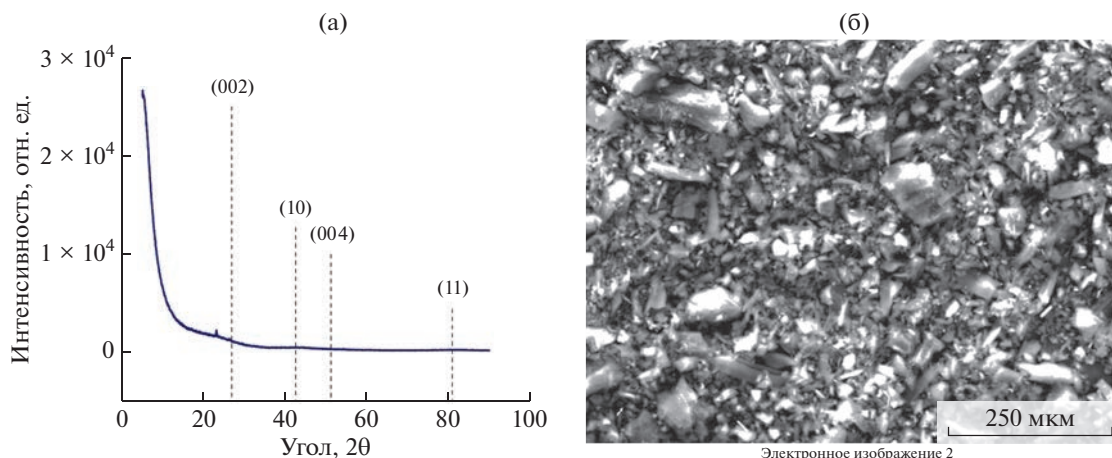


Рис. 1. (а) Дифрактограмма адсорбента ES-1 (пунктирные линии – рефлексы графита – (002), (10), (004), (11). (б) Снимок поверхности адсорбента.

температурная изостерическая деформация $(\partial V_a / \partial T)_a$, крутизна наклона изотерм адсорбции $(\partial P / \partial a)_T$ и изостер $[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a$, неидеальность газовой фазы $Z(P, T)$.

При малых величинах изотермической деформации $(\partial V_a / \partial a)_T$, температурной изостерической деформации и величинах коэффициента сжимаемости, близких к единице, уравнение (6) сводится к (7):

$$q_0 = -R \left[\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a. \quad (8)$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Анализ рентгенофазовых и морфологических характеристик адсорбента

На рис. 1а представлена дифрактограмма адсорбента, свидетельствующая о сильной разупорядоченности его структуры ввиду высокой степени активации химическим методом. Таким образом, в отличие от “классических” углеродных адсорбентов, получаемых из косточкового сырья, скорлупы орехов, ископаемого угля [12, 15–18], у полученного сорбента практически отсутствуют пики, характерные для графита, т.е. графит-подобные нанокристаллиты. Напротив, пористая структура данного материала образована аморфным углеродом.

Морфологические характеристики адсорбента могут быть оценены при помощи электронной микроскопии – рис. 1б. Поверхность адсорбента представляет собой мелкодисперсные фрагменты углерода с зернами хаотичной формы различного размера, величиной, не превышающей 10–100 мкм.

3.2. Структурно-энергетические характеристики адсорбента

Как следует из рис. 2, изотермы адсорбции/десорбции азота на исследуемом адсорбенте имеют Г-образный вид с петлями адсорбционного гисте-

резиса, характерной для микро-мезопористых адсорбентов переходного типа I–II [28].

Изотерма имеет выраженную петлю гистерезиса, свидетельствующую о наличии развитого объема транспортной мезопористости, что подтверждается рассчитанными структурно-энергетическими характеристиками адсорбента – табл. 1.

Полученный адсорбент, названный ES-1, обладает высоким объемом микропор $W_0 = 0.79 \text{ см}^3/\text{г}$ и высоким объемом мезопор $W_{\text{ME}} = 0.91 \text{ см}^3/\text{г}$, превышающем известные промышленные углеродные адсорбенты [29].

Для подтверждения проведенных расчетов по модели, основанной на ТОЗМ, дополнительно проводили оценку распределения микропор по размерам методом нелинейной теории функционала плотности (NLDFT), рис. 3.

Результат расчета распределения пор по размерам методом NLDFT качественно совпадает с расчетом на основе ТОЗМ. Для адсорбента наблюдается один ярко выраженный максимум при ширине (диаметре) микропор 1.5–1.6 нм.

3.3. Адсорбция метана

На рис. 4 представлены экспериментальные и рассчитанные по изостерам и уравнению Д-Р изотермы адсорбции метана на углеродном адсорбенте ES-1 в интервале температур 213–333 К и давлениях до 15 МПа.

Как следует из рис. 4, в области сверхкритических температур изотермы адсорбции метана ведут себя так, как характерно для изотерм адсорбции газов на микропористых адсорбентах. Адсорбция сначала резко растет с увеличением давления, затем рост адсорбции замедляется, а изотермы уплощаются при всех температурах.

Для расчета адсорбционных равновесий в докритической области были выбраны условия соответствующие криогенному хранению СПГ –

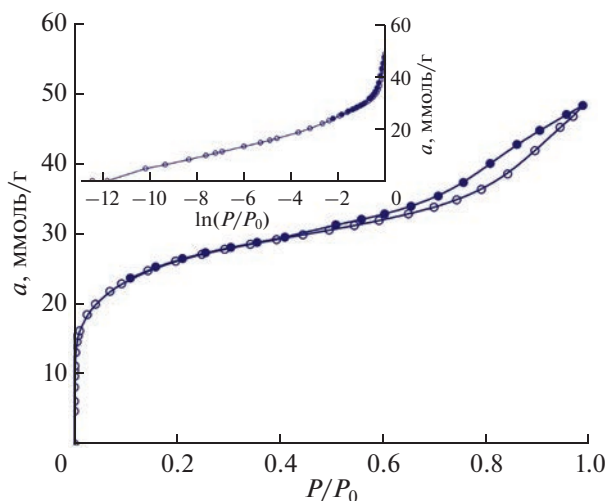


Рис. 2. Изотермы адсорбции (светлые символы) — десорбции (зачерненные символы) азота микро/мезопористого углеродного адсорбента ES-1 при 77 К. Символы — экспериментальные данные. Линии — сплайн аппроксимация.

интервал температур 111.7–160 К и давления вплоть до 0.6 МПа [30].

При переходе в область докритических температур, где начинает играть роль адсорбция в мезопорах из-за эффекта капиллярной конденсации, изотермы адсорбции приобретают форму II по классификации ИЮПАК.

Как следует из рис. 5, начальные области изотерм адсорбции метана при докритических температурах схожи с ходом кривых при сверхкритических температурах. Однако при приближении к давлению насыщения, метан сорбируется в мезопорах по механизму капиллярной конденсации, что приводит к резкому возрастанию адсорбции метана. Так же следует отметить, что использование адсорбентов с мезопорами эффективно лишь для температур аккумулялирования до 138.7 К, для которой P_0 соответствует максимальному рабочему давлению танка — около 6 бар.

3.4. Термодинамика адсорбции

Зависимости теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на микро-мезопористом угле-

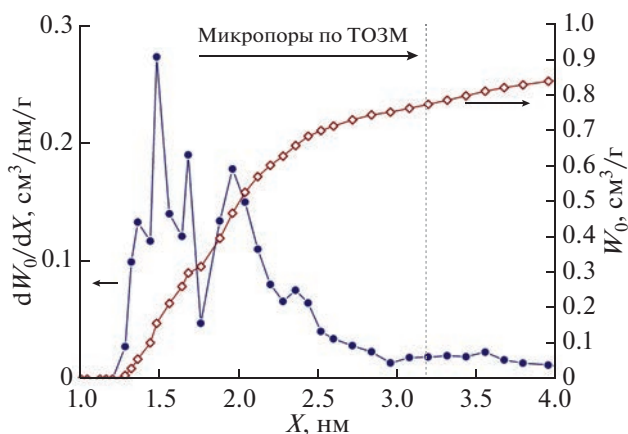


Рис. 3. Распределение микропор углеродного адсорбента ES-1 по размерам, определенное методом NLDFT для цилиндрической модели пор по изотерме стандартного пара азота при 77 К. Символы: светлые символы — относятся к определению зависимости объема пор W_0 от их диаметра, нм; темные символы — относятся к распределению микропор по размерам (dW_0/dX). Пунктирная линия соответствует диаметру 3.2 нм.

родном адсорбенте ES-1 в широких интервалах температур, представлены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, в области начальных заполнений происходит интенсивная адсорбция молекул метана, сначала заполняются наиболее высокоэнергетические центры адсорбции, самые узкие микропоры в соответствии с распределением пор по размерам (рис. 3), а далее, с ростом адсорбции заполняются более широкие поры и объемом микропор что приводит к плавному снижению теплоты адсорбции. Величины q_{st} в области начальных и средних заполнений до ~8 ммоль/г падает с 16 до ~10 кДж/моль, что свидетельствует о высокой гетерогенности поверхности адсорбента.

При достижении максимального значения адсорбции при докритических температурах (111.7–160 К) величина q_{st} стремится к теплоте конденсации метана (q_c) при соответствующей температуре.

В случае сверхкритических температур (213–333 К), достижение максимальных значений адсорбции приводит к резкому падению теплоты адсорбции, из-за нарастания сил отталкивания на малых расстояниях между адсорбированными молекулами при высоких заполнениях микропор.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ES-1

Микропоры (ТОЗМ)				БЭТ	Мезопоры			Кажущаяся плотность
W_0 , см³/г	E_0 , кДж/моль	X , нм	X_{MI}^{max} , нм	$S_{ВЕТ}$, м²/г	W_S , см³/г	W_{ME} , см³/г	S_{ME} , м²/г	d_{ap} , кг/м³
0.79	15.1	1.5	1.6	2100	1.7	0.91	350	452

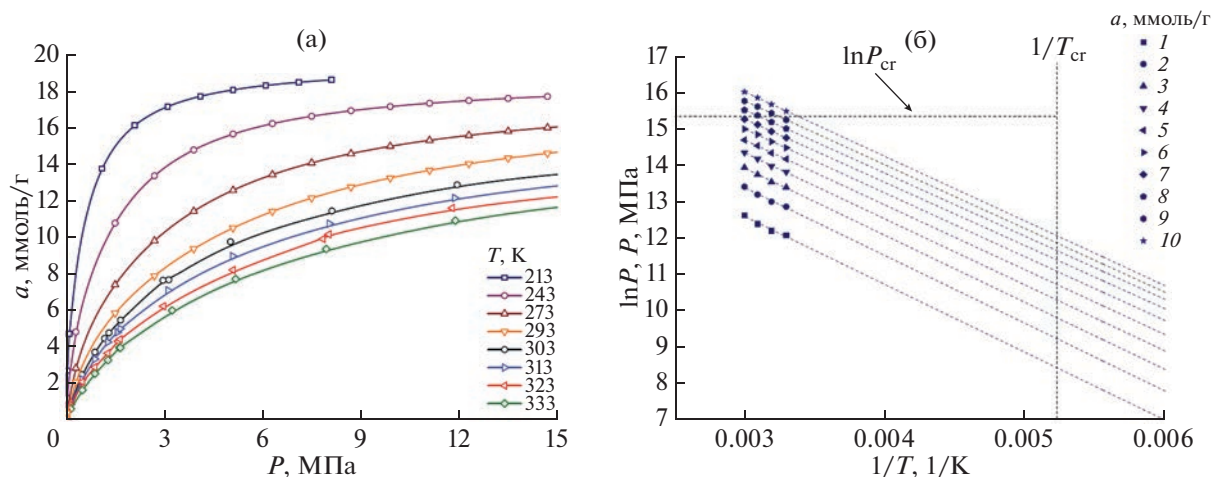


Рис. 4. (а) Адсорбция метана на углеродном адсорбенте ES-1. Символы — расчетные данные; сплошные линии — сплайн аппроксимация. (б) Изостеры адсорбции в сверх- и докритическом интервале температур 111.7–333 К: символы — экспериментальные данные; пунктирные линии — линейная аппроксимация, продленная в область докритических температур; T_{cr} — критическая температура метана; P_{cr} — критическое давление метана.

Энтропия адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат” s_1 , является важнейшей термодинамической функцией состояния, позволяющей получить сведения о состоянии адсорбата в порах адсорбента и характере взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью микропор и в адсорбционных ассоциатах. Дифференциальную мольную энтропию адсорбционной системы рассчитывали по уравнению (8) [27].

$$s_1 = s_g - q_{st}/T. \quad (9)$$

Результаты расчетов дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы представлены на рис. 7.

Как следует из рис. 7, в области заполнений около ~1 ммоль/г происходит снижение энтропии вследствие адсорбции молекул на высокоэнергетических центрах адсорбции. В области 1–2 ммоль/г, после “отработки” высокоэнергетических адсорбционных центров, падение замедляется из-за дальнейшего заполнения объема микропор молекулами метана и возникновения адсорбционных ассоциатов метана. Дальнейший рост адсорбции, как отмечалось в [27], приводит к падению энтропии в области высоких заполнений микропор в связи с завершением процесса образования адсорбционных ассоциатов.

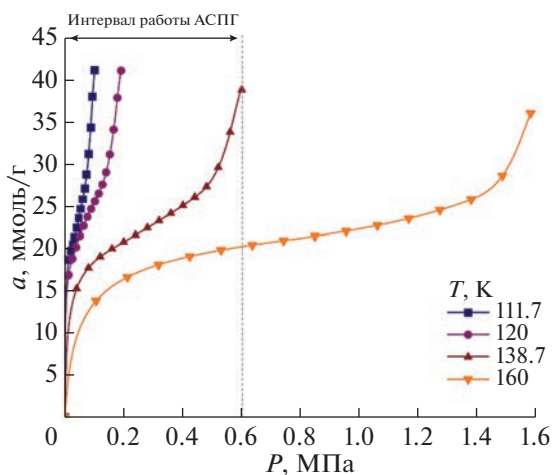


Рис. 5. Зависимости адсорбция метана на микро-мезопористом углеродном адсорбенте ES-1 от давления при температурах в интервале 111.7–160 К. Символы — расчетные данные, сплошные линии — сплайн аппроксимация.

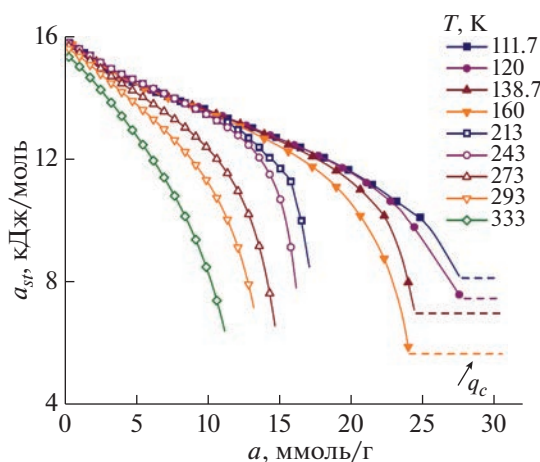


Рис. 6. Зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микро-мезопористом углеродном адсорбенте ES-1 при температурах 111.7–333 К; q_c (пунктир) — теплота конденсации метана при данной температуре.

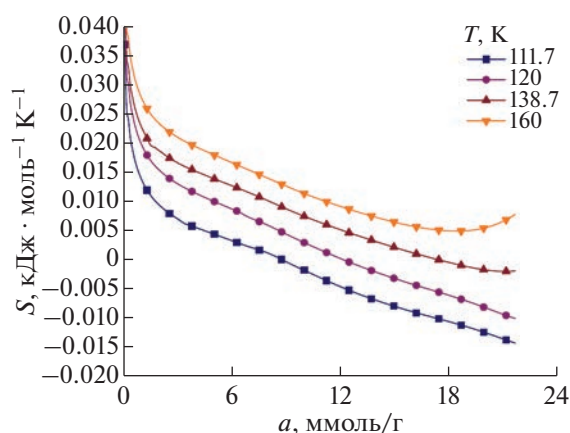


Рис. 7. Зависимости дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы “ES-1–метан” от величины адсорбции при температурах: 111.7–160 K.

4. СИСТЕМА СОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРОВ СПГ (АСПГ)

4.1. Принципиальная схема работы

Исходя из анализа работ [5, 30] в качестве варианта может быть предложена следующая технологическая схема аккумулирования паров СПГ (рис. 8), цикл работы, которой, состоит из двух режимов – аккумулирования паров и выдачи газа.

Принцип работы заключается в следующем: резервуар СПГ (1), работающий на перепаде температур, заправляют при помощи узла заправки (2). Затем по требованию потребителя с помощью насоса (3) осуществляется отбор СПГ из резервуара, который, проходя через регулирующий вентиль (PB3), подается в теплообменник (6) внутри адсорбера (4) с адсорбентом (5). Это позволяет предварительно охладить слои адсорбента за счет скрытой теплоты испарения СПГ, что в свою очередь увеличивает адсорбционную способность сорбента и повышает энергоэффективность работы всей системы. Испарившись, газ подается потребителю через PB 6.

В тех случаях, когда отбор природного газа из резервуара СПГ не осуществляется, из-за внешних теплопритоков повышается давление паров СПГ внутри резервуара, которые отводятся из него через PB1 в адсорбер, при этом PB7 закрыт. Из-за охлажденного состояния адсорбента происходит активная сорбция паров СПГ. В случае, когда один адсорбер заполнен, в работу включается второй, при этом, по необходимости (например, при повышении потребления газа), идет десорбция адсорбированного газа из первого, за счет повышения температуры и как следствие снятия (теплоизолирующая изоляция снята). Следует отметить, что такое решение позволяет обеспечить повышенную надежность системы.

При опустошении резервуара СПГ ниже предельного уровня, подача СПГ в теплообменник (6)

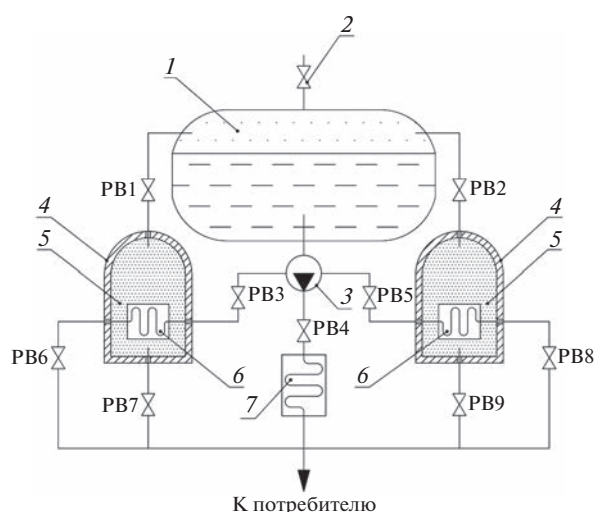


Рис. 8. Технологическая схема системы аккумулирования паров СПГ. 1 – резервуар СПГ, 2 – узел заправки СПГ, 3 – насос, 4 – адсорбер со съемной теплоизолирующей изоляцией, 5 – адсорбент, 6 – теплообменник внутри адсорбера, 7 – теплообменник байпасного обхода.

адсорбера (4) прекращается путем закрытия PB3 и PB6. При этом открывается PB4 байпасного обхода для прямой подачи СПГ в теплообменник байпаса (7), а затем потребителю.

4.2. Аккумулирование паров СПГ

При оценке удельной эффективности адсорбционной системы, представленной в виде аккумулятора, заполненного адсорбентом, необходимо учитывать не только адсорбированную фазу целевого газа, но и свободную фазу, которая присутствует в объеме, не занятом адсорбентом. В этом случае в качестве критерия выбирают полную удельную емкость системы аккумулирования, учитывающую как адсорбированную, так и свободную фазу. Полная удельная объемная емкость системы аккумулирования (V_{Σ}) – это суммарное количество свободной и адсорбированной фаз метана, отнесенное к единице объема замкнутой системы с адсорбентом при заданных давлении и температуре в пересчете на стандартные или нормальные термодинамические условия. Величину V_{Σ} рассчитывают по формуле:

$$V_{\Sigma} = V_A(P, T) + V_F(P, T), \quad (10)$$

где $V_A(P, T)$ и $V_F(P, T)$ – полные удельные объемы газа внутри замкнутой системы единичного объема с адсорбентом, соответственно в адсорбированном и свободном (газообразном или жидком) состояниях при термодинамических условиях P и T . Раскрыв слагаемые, получим:

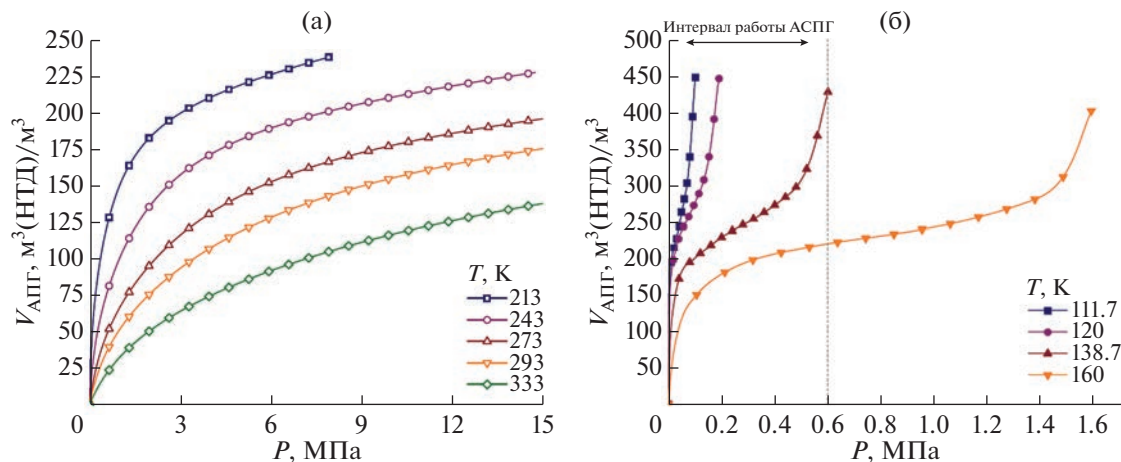


Рис. 9. Удельные емкостные характеристики адсорбционной системы с адсорбентом ES-1 в области (а) сверхкритических температур (213–333 K); и (б) докритических температур (111.7–160 K).

$$V_{\Sigma} = a(P, T) \mu \frac{d}{\rho} + \varepsilon \frac{\rho_r(P, T)}{\rho}, \quad (11)$$

где μ — молярная масса метана, [г/моль]; d — насыпная плотность адсорбента, [кг/м³]; ρ — плотность свободной фазы метана при НТД, [кг/м³]; ε — пористость (порозность) слоя адсорбента (доля объема системы, не занятой адсорбентом). В настоящем исследовании порозность принята равной нулю, так как в расчете используется кажущаяся плотность адсорбента.

Повышение насыпной плотности адсорбента способствует повышению объемной емкости системы за счет снижения порозности. Для систем хранения паров СПГ является целесообразным использование уплотненных блоков адсорбента, вследствие чего оценка объемных характеристик системы проводилась с использованием кажущейся плотности адсорбента (т.е. без учета порозности), которую в первом приближении можно принять равной плотности формованного адсорбента.

Как следует из рис. 9а, емкостные характеристики системы при сверхкритических температурах резко возрастают в начальной области давления (до 3 МПа) а затем плавно достигают максимальных величин ввиду заполнения объема микропор.

В условиях докритических температур (рис. 9б), при достижении максимальной адсорбции в микропорах, дальнейший рост адсорбции происходит по механизму капиллярной конденсации вследствие чего емкостные характеристики возрастают почти в 2 раза, и достигают значений в 400–450 $\text{м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, в зависимости от температуры аккумулярования.

В реальных условиях, при работе подобной системы, температура адсорберов может варьироваться в достаточно больших интервалах. Вследствие чего важной характеристикой является ко-

личество газа которое система может эффективно выдать при той или иной температуре.

Эффективная рабочая емкость рассчитывалась по следующей формуле:

$$V_{\text{эфф}}(P_D, T_D) = V(P_c, T_c) - V(P_D, T_D), \quad (12)$$

где P_D — давление выдачи [Па], T_D — температура выдачи [K], T_c — температура заправки адсорбционной системы [K], P_c — давление заправки адсорбционной системы [Па].

Результаты расчетов эффективной рабочей емкости приведены на рис. 10.

Как следует из рис. 10, эффективная объемная емкость системы аккумулярования с адсорбен-

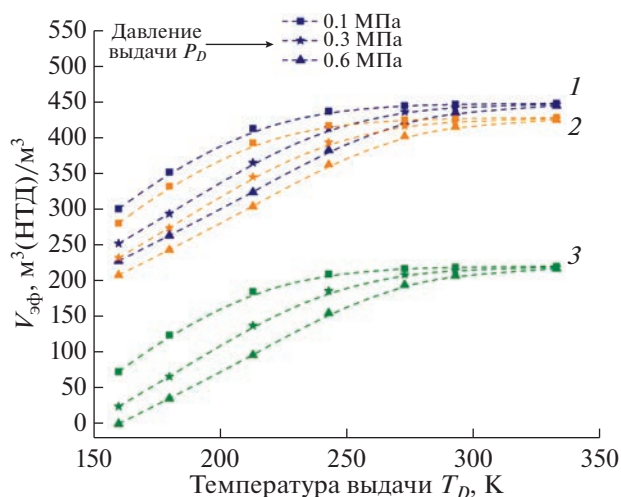


Рис. 10. Зависимости эффективной рабочей емкости адсорбционной системы с адсорбентом ES-1 от температуры в изобарных условиях при температурах заправки адсорбера, [K]: 1 — 111.7; 2 — 138.7; 3 — 160.

том ES-1 может достигать $450 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, в случае если заправка проводилась при 111.7 К , а задача – при $T_D = 333 \text{ К}$ и $P_D = 0.1 \text{ МПа}$. При этом эффективная объемная емкость снижается при повышении давления выдачи и температуры заправки. При выходе за пределы границы работы систем АСПГ эффективная объемная емкость резко снижается, так, при заправке при 160 К максимальная эффективная емкость составляет $200 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ ввиду ограничений максимального рабочего давления резервуара.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что применение микро-мезопористых адсорбентов для улавливания избыточных паров СПГ может стать эффективной технологией для увеличения срока хранения метана в системах хранения и транспортировки природного газа в сжиженном виде. Подобные системы обладают большой объемной емкостью вплоть до $450 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, что позволит резко уменьшить или предотвратить потери СПГ при длительном хранении. Однако одним из важнейших преимуществ таких систем все еще является их повышенная безопасность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ – будущее мировой энергетики / М.: Альпина Паблшер, 2013. С. 360.
2. Лавренченко Г.К. // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
3. СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России. 2015. С. 29.
4. Федорова Е.Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. М.: РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. С. 159.
5. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances In Cryogenic Engineering. 2014. P. 1379–1386.
6. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459–464.
7. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 239–246.
8. Чугаев С.С., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. № 5. С. 471–478.
9. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А., Киселев М.Р., Пулин А.Л., Чугаев С.С., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 579–590.
10. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 469–476.
11. Соловцова О.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Платонова Н.П., Князева М.К., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 570–578.
12. Mahmoud E., Ali L., Sayah A., Alkhatib S., Abdulsalam H., Juma M., Al-Muhtaseb A. // Crystals. 2019. V. 9. P. 406.
13. Соловцова О.В., Маевский А.В., Полонеева Д.Ю., Емелин А.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Князева М.К., Яковлев В.Ю., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 364–372.
14. Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Гринченко А.Е., Соловцова О.В., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 8–15.
15. Фомичев А.В., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 563–573.
16. Machnikowski J., Kaczmarzka H., Gerus-Piasecka I., Diez M.A., Alvarez R., Garcia R. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1937–1947.
17. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Y., Simonov V.N., Fomkin A.A. // J. Chemical and Engineering Data. 2022. V. 67. № 7. P. 1699–1714.
18. Фомкин А.А., Дубовик Б.А., Лимонов Н.В., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 19–24.
19. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemor, V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 2498–2508.
20. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
21. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 309–319.
22. Школин А.В., Фомкин А.А. // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
23. Dubinin M.M., Plavnik G.M. // Carbon. 1968. V. 6. P. 183.
24. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / М.: Изд. Московского Университета. 1973. С. 448.
25. Hill T.L. // Advances in catalysis and related subjects. Eds. Frankenburg V. I. et al. New York.-Academic Press. 1952. V. 4. P. 211–258.
26. Шеховцова Л.Г., Фомкин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1992. № 1. С. 19–23.
27. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425–436.
28. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Oliver J. P., Rodrigues-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051.
29. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия Москва. 2000. С. 352.
30. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances in Cryogenic Engineering. 2012. P. 1771–1778.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.183.2+544.723.212+544.723.3+547-32

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 3-ФЕНИЛПРОПАНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2023 г. А. В. Седанова^{а, *}, Л. Г. Пьянова^а, М. С. Делягина^а, Н. В. Корниенко^а,
Н. Н. Леонтьева^а, С. Н. Несов^б, А. В. Бабенко^а

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск — 40, 644040 Россия

^бОмский государственный технический университет, ул. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: medugli@ihcp.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Изучена адсорбция 3-фенилпропановой кислоты на мезопористом углеродном сорбенте. Определено оптимальное соотношение и время равновесия в системе “сорбент/раствор фенилпропановая кислота”. Разработан способ модифицирования углеродного сорбента 3-фенилпропановой кислотой. Исследована возможность миграции (десорбции) модификатора в растворы, моделирующие среды желудка и кишечника. Комплексом физико-химических методов исследования: метод низкотемпературной адсорбции азота, ИК-, ЯМР, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектрофотометрический метод, титриметрический метод Н.Р. Boehm, CHNOS элементный анализ — изучены свойства углеродного сорбента до и после модифицирования, а также после десорбции нанесенной 3-фенилпропановой кислоты. Синтезированные модифицированные образцы являются перспективными для применения в качестве энтеросорбентов с целью лечения желудочно-кишечных заболеваний.

Ключевые слова: углеродный мезопористый сорбент, 3-фенилпропановая кислота, адсорбция, физико-химические свойства, десорбция

DOI: 10.31857/S0044185623700572, **EDN:** PROWOI

ВВЕДЕНИЕ

В медицинской практике фенилкарбоновые кислоты используются в качестве маркеров таких заболеваний, как сепсис, иммунные, хронические, воспалительные заболевания и др. [1–3].

Особый интерес среди данных кислот представляет 3-фенилпропановая кислота (ФПК) (рис. 1) [2–7]. 3-фенилпропановая кислота ($C_9H_{10}O_2$, ММ — 150.2 г/моль, средний расчетный размер молекулы 0.94 нм × 0.49 нм) имеет широкий спектр применения, включая косметику, пищевые добавки и фармацевтику. Некоторые физические свойства ФПК представлены в табл. 1 [8].

Известно, что абсолютное количество ФПК в циркулирующей крови человека до 2.5 мкмоль, в кишечнике — до 600 мкмоль. Установлено, что ФПК в сыворотке крови септических больных отсутствует [3, 6, 8]. ФПК оказывает на организм человека положительное воздействие, так как обладает антибактериальным действием, а ее эфиры проявляют антиоксидантные свойства [3, 8–11].

ФПК относится к умеренно-токсичным веществам и введение в организм человека 100 мкмоль (0.0001 М) 3-фенилпропановой кислоты считается относительно безопасной дозой [8].

Применение 3-фенилпропановой кислоты в качестве лекарственного препарата проблематично, так как кислота обладает слабой растворимостью в биологических средах (предел растворимости в воде 5.9 г/л) [8]. Одним из решений данной проблемы является разработка многокомпонентных препаратов, состоящих из носителя (углеродной, полимерной и др. природы) и активного вещества, иммобилизованного или адсорбированного

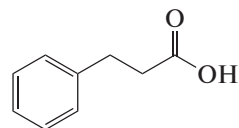


Рис. 1. Структурная формула 3-фенилпропановой кислоты.

Таблица 1. Физические свойства 3-фенилпропановой кислоты

Свойство	Значение
Молярная масса, г/моль	150.17
Плотность, г/см ³	1.126
Температура плавления, °С	47–50
Температура кипения, °С	280
Предел растворимости в воде при 100°С, г/л	5.9
Константа диссоциации кислоты, (рK _а)	4.66 (Н ₂ О)

ного на его поверхности [11–13]. При разработке таких лекарственных препаратов лечебный эффект будет достигаться за счет постепенного высвобождения нанесенного на носитель модификатора (активного вещества). В случае модифицированного сорбента ФПК, для оказания лечебного эффекта необходимо, чтобы в биологическую среду высвобождалось с сорбента не менее 100 мкмоль биологически активного вещества [3, 8, 11]. Очень важным этапом исследования при разработке лекарственных препаратов является исследование адсорбционно-десорбционных взаимодействий модификатора с носителем [14].

Углеродные материалы обладают рядом преимуществ перед другими сорбентами, используемыми в качестве носителей для доставки лекарственных средств: высокой адсорбционной поверхностью, биосовместимостью, нерастворимостью в биологических средах. В качестве носителей лекарственных веществ широко применяются различные углеродные материалы: активные угли [15, 16], углеродные нанотрубки [17–19], графен [20, 21], фуллерены [22, 23]. Возможности применения углеродных материалов для иммобилизации биологически активных и лекарственных веществ разнообразны. Это связано с поставленными задачами и возможностями регулирования пористой структуры и химической природы поверхностных групп [24–26].

В литературе незначительно исследованы процессы адсорбции и десорбции фенилкарбоновых кислот на углеродных материалах, отсутствуют данные о создании лекарственных препаратов, содержащих 3-фенилпропановую кислоту, для ее доставки в организм человека. Известны исследования по адсорбции и применению активных углей в качестве недорогого, доступного, эффективного и безопасного носителя для пероральной доставки лекарственных средств на основе производного 3-фенилпропановой кислоты – ибупрофена [14, 15, 27].

Для проведения исследований в качестве носителя выбран мезопористый углеродный сорбент, разработанный в ЦНХТ ИК СО РАН (Рос-

сия, г. Омск) [28, 29]. Он представляет собой черные сферические гранулы с преимущественным размером 0.5 мм. Сорбент характеризуется высокой химической чистотой, нейтральным рН, биосовместимостью, высокой прочностью гранул. Благодаря развитой мезопористой структуре, он эффективно связывает и выводит из организма токсичные вещества низкой и средней молекулярной массы (билирубин, холестерин, мочевины и др.). В медицинской практике на основе данного материала выпускался “Энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2” для связывания и выведения из ЖКТ токсичных веществ при эндотоксикозах, острых отравлениях, заболеваниях печени, почек, аутоиммунных и психоневрологических заболеваниях.

Цель работы – изучить адсорбцию 3-фенилпропановой кислоты на мезопористом углеродном сорбенте: определить время равновесия и оптимальное соотношение в системе “сорбент/раствор фенилпропановая кислота”, изучить зависимость адсорбции органической кислоты от ее концентрации в растворе.

Задачи: разработать способ модифицирования углеродного сорбента 3-фенилпропановой кислотой, изучить его физико-химические свойства до и после проведения адсорбции, десорбции модификатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для проведения модифицирования выбран мезопористый углеродный сорбент (УС) с удельной площадью поверхности 315 м²/г производства ЦНХТ ИК СО РАН, г. Омск, Россия. В качестве модификатора использована 3-фенилпропановая кислота (98%) производства “Sigma – Aldrich”, Германия.

Изучение адсорбции ФПК на углеродном сорбенте

Количество 3-фенилпропановой кислоты в водном растворе до и после адсорбции на углеродном сорбенте определяли спектрофотометрическим методом на приборе CECIL-1021 (“Cecil Instruments Limitid”, Англия) с использованием кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 254 ± 1 нм по градуировочному графику, полученному в интервале концентраций 0.00125–0.02000 М.

Расчет величины адсорбции ФПК проводили по формуле [30, 31]:

$$a = \frac{(C_0 - C_x)V}{m_{\text{УС}}}, \quad (1)$$

где a – величина адсорбции ФПК углеродным сорбентом (моль/г); C_0 и C_x – соответственно ис-

ходная и равновесная концентрации ФПК в растворе (моль/л); V — объем водного раствора (л); m — масса навески углеродного сорбента (г).

Величина $a_{\max}$ рассчитана при $C_x = 0$ (предельная экспериментальная величина адсорбции). Для полученных значений величины адсорбции ФПК рассчитывали соответствующую степень извлечения после контакта с сорбентом [30, 31]:

$$R = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100, \quad (2)$$

где R — степень извлечения ФПК, %.

Методика модифицирования углеродного мезопористого сорбента ФПК

Модифицирование углеродного сорбента проводили путем адсорбции 3-фенилпропановой кислоты из водных растворов различной концентрации (0.01–0.06 моль/л, М). Выбор исходных концентраций ФПК (0.01–0.06 М) обусловлен минимальным количеством ФПК, необходимым для оказания лечебного эффекта (не менее 0.0001 М), ее токсичностью (не более 0.1 М) и растворимостью в воде (0.06 М) [3, 8, 11]. Для увеличения растворимости ФПК при приготовлении ее водных растворов добавляли 1–3 мл этилового спирта. При приготовлении растворов ФПК с концентрацией 0.04–0.06 М использовали горячую дистиллированную воду (80–90°C). Получение водных растворов ФПК с концентрацией более 0.06 М осложнено ограниченной растворимостью кислоты в воде (табл. 1).

Условия синтеза модифицированного сорбента: объемное соотношение в системе “сорбент/раствор ФПК” 1/80, время контакта 24 ч. После модифицирования образцы сушат на воздухе в течение суток, а после — в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 2 ч.

В результате модифицирования углеродного сорбента получены образцы: УС-ФПК-0.01; УС-ФПК-0.02 и УС-ФПК-0.06, где в обозначении цифры 0.01–0.06 означают исходную концентрацию водного раствора ФПК в моль/л, выбранную для модифицирования.

Методы исследования

Текстурные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США). Расчет величины удельной поверхности проводили по уравнению БЭТ. Качественный состав поверхностных функциональных групп исследуемых образцов изучали методом ИК спектроскопии (спектрометр IR Prestige-21, Shimadzu, Япония). Титриметрическим методом Н.Р. Boehm определяли количественное содержание карбок-

сильных и фенольных групп на поверхности исследуемых образцов. Химическое состояние поверхности образцов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (спектрометр Surface Science Center, Riber, Франция). Исследование влияния процессов модифицирования и десорбции на структурные изменения в образцах проводили методом комбинационного рассеяния света (спектрометр DXR Smart Raman, Thermo Fisher Scientific, США). Элементный состав образцов изучен на CHNSO анализаторе Vario El Cube (Elementar Analysen systeme GmbH, Германия).

Процесс десорбции нанесенной ФПК с поверхности модифицированных образцов изучали в растворах, моделирующих биологические среды желудка и кишечника. Спектрофотометрическим методом (спектрофотометр CECIL-1021, “Cecil Instruments Limited”, UK) определяли концентрацию ФПК, на pH-метре SARTORIUS PP-20 (Sartorius AG, Германия) — pH растворов. Для моделирования среды желудка использовали 0.02Н раствор HCl с pH 1.75, среды кишечника — 0.025 Н раствор NaHCO₃ с pH 8.2. Десорбцию проводили в статических условиях при соотношении сорбент (г)/раствор (мл) 1/5 при температуре 36 ± 2°C в течение 168 ч (7 сут).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование адсорбционных свойств углеродного сорбента по отношению к ФПК

На примере 0.02 М водного раствора ФПК установлено время достижения равновесия и оптимальное соотношение в системе “сорбент/раствор ФПК”. Используя полученный градуировочный график, рассчитана величина адсорбции ФПК (формула (1)) в зависимости от времени контакта с углеродным сорбентом и построены соответствующие адсорбционные кривые для исследуемых соотношений 1/10, 1/25, 1/50 и 1/80 (об.) в системе “сорбент/раствор ФПК”. Полученные данные представлены на рис. 2.

Для подтверждения установленных закономерностей адсорбции ФПК на углеродном сорбенте были определены текстурные характеристики образцов, модифицированных 0.02 М водным раствором 3-фенилпропановой кислоты при различных соотношениях “сорбент/раствор ФПК”: 1/10, 1/25, 1/50, 1/80 (табл. 2). Наблюдается закономерное снижение удельной поверхности с увеличением соотношения в системе “сорбент–раствор ФПК”.

Максимальная величина адсорбции ФПК из водного раствора с концентрацией 0.02 М составила 0.74 ммоль/г и достигается при соотношении “сорбент/раствор ФПК” 1/80 (рис. 2г). Таким об-

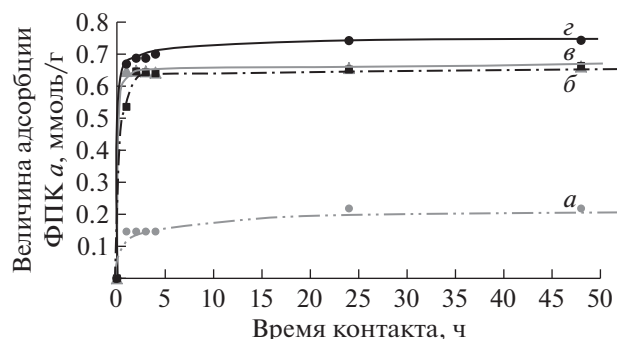


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции ФПК (0.02 М водный раствор) от времени контакта с углеродным сорбентом для исследуемых объемных соотношений 1/10 (а), 1/25 (б), 1/50 (в) и 1/80 (г).

разом, данное соотношение принято оптимальным для исследования адсорбции ФПК.

Полученные значения величины адсорбции в зависимости от времени контакта водного раствора ФПК (0.01–0.06 М) с углеродным сорбентом при оптимальном соотношении УС/ФПК “1/80” представлены в табл. 3.

Показано, что для исследуемых условий в интервале концентраций ФПК 0.01–0.04 М состояние равновесия в системе “сорбент/раствор ФПК” при соотношении 1/80 устанавливается за 24 ч. По истечении 48 ч значение величины адсорбции практически не меняется. Только для 0.06 моль/л раствора ФПК по истечении 48 ч. значение величины адсорбции на углеродном сорбенте заметно возрастает от 3.40 до 5.20 ммоль/г. Значения максимальной величины адсорбции ФПК (водный раствор ФПК 0.01–0.06 моль/л) составили 0.75–5.20 ммоль/г (степень извлечения 17–68%) согласно проведенному эксперименту.

Разработанная методика модифицирования поверхности образцов углеродного сорбента 3-фенилпропановой кислотой включает пропитку сорбента водным раствором ФПК с концентрацией 0.01–0.06 М по влагоемкости при выбранном оптимальном объемном соотношении “сорбент/раствор ФПК” 1/80 в течение 24 ч с последующей сушкой образцов на воздухе в течение суток и в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 105°C.

Таблица 2. Удельная площадь поверхности углеродных сорбентов после адсорбции 3-фенилпропановой кислоты (0.02 М водный раствор) при различном соотношении “сорбент–раствор ФПК”

Образец	Соотношение “сорбент/раствор ФПК”	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, м ² /г
УС-ФПК-0.02-10	1/10	227
УС-ФПК-0.02-25	1/25	138
УС-ФПК-0.02-50	1/50	117
УС-ФПК-0.02-80	1/80	111

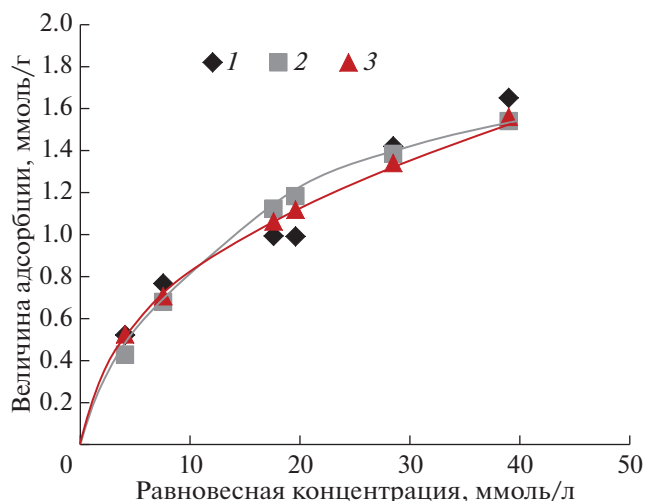


Рис. 3. Изотерма адсорбции 3-фенилпропановой кислоты на углеродном сорбенте УС: (1) экспериментальные данные; (2) по уравнению Ленгмюра; (3) по уравнению Фрейндлиха.

Таким образом, подобранные условия модифицирования позволяют нанести на 1 г сорбента 5.2 ммоль ФПК (0.035 мг).

Исследована адсорбция 3-фенилпропановой кислоты на углеродном сорбенте в зависимости от ее концентрации (рис. 3). Рассчитаны адсорбционные характеристики исследуемого углеродного сорбента в отношении ФПК по уравнению мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и уравнению Фрейндлиха (рис. 3, табл. 4).

Вид экспериментальной изотермы адсорбции ФПК на углеродном сорбенте (рис. 3, кривая 1), согласно классификации изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности С.Н. Giles, соответствует классу L1. Она имеет характерный выгнутый начальный участок относительно оси равновесных концентраций, так как с увеличением доли занятых адсорбционных центров молекулам ФПК сложнее найти вакантное место при ее более высоких концентрациях 0.04–0.06 моль/л [32, 33]. Максимальное количество ФПК 1.65 ммоль/г адсорбируется из водного раствора с исходной концентрацией 0.049 моль/л.

Таблица 3. Данные величины адсорбции (a , ммоль/г) и степени извлечения* (R , %) ФПК в заданном диапазоне концентраций из водных растворов углеродным сорбентом в зависимости от времени при оптимальном соотношении 1/80

Время контакта, ч	Соотношение “сорбент/раствор ФПК” 1/80			
	концентрация ФПК, моль/л			
	0.01	0.02	0.04	0.06
	величина адсорбции (a , ммоль/г) и степени извлечения (R^* , %)			
1	0.69 (57.2)	0.67 (23.1)	0.41 (9.8)	0.82 (10.8)
2	0.73 (59.9)	0.69 (24.0)	0.45 (11.7)	0.83 (11.0)
3	0.67 (55.5)	0.69 (24.0)	0.57 (14.7)	1.70 (21.7)
4	0.69 (57.0)	0.70 (24.2)	0.56 (14.5)	1.90 (24.8)
24	0.74 (61.1)	0.74 (26.0)	0.62 (16.0)	3.40 (44.4)
48	0.75 (62.0)	0.75 (26.0)	0.66 (17.0)	5.20 (68.0)

* **Примечание:** степень извлечения указана в скобках.

Таблица 4. Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха для адсорбции 3-фенилпропановой кислоты на углеродном сорбенте УС

Параметры	Уравнение Ленгмюра	Параметры	Уравнение Фрейндлиха
a , ммоль/г	2.22	a , ммоль/г	1.60
K_L , л/ммоль	0.058	K_f	0.265
		$1/n$	0.484
R^2	0.886	R^2	0.963

Примечание: 1. a – предельная рассчитанная величина адсорбции, ммоль/г; R^2 – коэффициент корреляции. 2. K_L – константа уравнения Ленгмюра; K_f , n – постоянные уравнения Фрейндлиха.

Согласно анализу результатов исследования (рис. 3, табл. 4) видно, что в диапазоне равновесных концентраций 0.004–0.039 мг/л экспериментальная изотерма адсорбции ФПК на УС лучше описывается уравнением Фрейндлиха (коэффициент корреляции $R^2 = 0.963$), чем уравнением Ленгмюра (коэффициент корреляции $R^2 = 0.886$).

Проведенные адсорбционные исследования позволили подобрать условия модифицирования углеродного сорбента биологически активным веществом и нанести на 1 г сорбента 0.035 мг 3-фенилпропановой кислоты. Таким образом, при полной десорбции модификатора с углеродного сорбента, для обеспечения лечебного эффекта необходимо 19 г сорбента, модифицированного ФПК.

Физико-химические свойства исследуемых образцов

Текстурные характеристики исследуемых углеродных сорбентов

Методом низкотемпературной адсорбции азота определены текстурные характеристики углеродных сорбентов, модифицированных 0.01–0.06 М водным раствором 3-фенилпропановой кислоты при установленных оптимальных параметрах (табл. 5).

Установлено, что с ростом концентрации 3-фенилпропановой кислоты (от 0.01 до 0.06 М) наблюдается закономерное снижение удельной площади поверхности модифицированных образцов в 3.1–12.1 раз и соответствующее увеличение величины предельной адсорбции ФПК (от 0.5 до

Таблица 5. Текстурные характеристики исследуемых углеродных сорбентов

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
УС	315	0.342	0.332	0.010
УС-ФПК-0.01	117	0.183	0.183	—
УС-ФПК-0.02	101	0.158	0.158	—
УС-ФПК-0.06	26	0.086	0.086	—

Таблица 6. Содержание функциональных кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов: общих кислых, карбоксильных (КГ) и фенольных (ФГ)

Образец	Концентрация модификатора, моль/л	Общие кислые группы, ммоль/г	КГ, ммоль/г	ФГ, ммоль/г
УС	—	0.065	0.032	0.033
УС-ФПК-0.01	0.01	0.185	0.142	0.043
УС-ФПК-0.02	0.02	0.245	0.205	0.040
УС-ФПК-0.06	0.06	0.261	0.225	0.036

5.2 ммоль/г). Все модифицированные образцы характеризуются мезопористой структурой.

Количество адсорбированной ФПК для образца УС-ФПК-0.06 составило 0.035 мг на 1 сорбента. Таким образом, в результате модифицирования, данное количество биологически активного вещества закрывает 289 м²/г удельной площади поверхности.

Качественный и количественный состав поверхностных функциональных групп исследуемых углеродных сорбентов

По методу Н.Р. Воехт определено содержание кислородсодержащих групп на поверхности образцов углеродного сорбента до и после адсорбции ФПК (табл. 6).

Установлено, что с ростом концентрации 3-фенилпропановой кислоты для всех исследуемых образцов наблюдается закономерное увеличение кислородсодержащих групп на модифицированном углеродном сорбенте в 2.8–4.0 раза, при этом в их составе преобладают карбоксильные группы (0.142–0.225 ммоль/г).

Методом ИК спектроскопии установлен качественный состав поверхностных функциональных групп исследуемых образцов. ИК спектры исследу-

емых углеродных сорбентов УС и УС-ФПК-0.01, представлены на рис. 4.

В ИК спектре исходного углеродного сорбента УС (рис. 4, спектр 1) проявляются полосы поглощения (п.п.), характерные для валентных колебаний связей С=О в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах (область 1700–1760 см⁻¹), С=С в ароматическом кольце сопряженных систем (область 1550–1590 см⁻¹), С–О в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 см⁻¹), а также С–О в лактонах и эфирах фенола (область 1200–1230 см⁻¹). В ИК спектре исходного образца УС также наблюдаются мало интенсивные п.п. при 1461 и 1373 см⁻¹, которые, вероятно, соответствуют ионам CO₃²⁻, как примесным ионам при контакте с атмосферой.

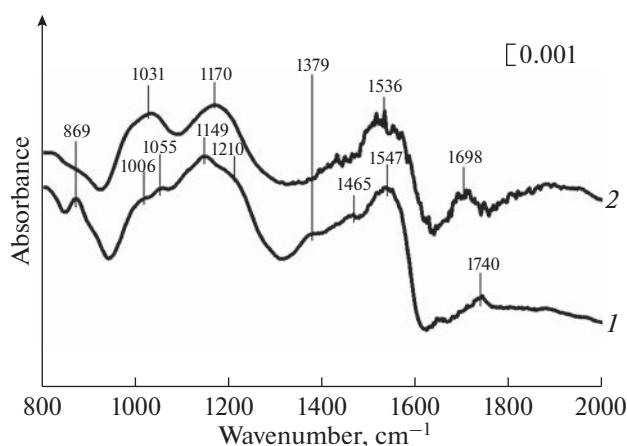
При модифицировании сорбента 3-фенилпропановой кислотой в ИК спектрах регистрировали уширение п.п. в спектральных областях 800–1200 см⁻¹ (С–О в фенольных и спиртовых структурах) и 1700–1760 см⁻¹ (С=О в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах) (рис. 4, спектр 2). Также для образца УС-ФПК-0.01 наблюдается уширение п.п. в спектральной области 1500–1590 см⁻¹ (С=С в ароматическом кольце сопряженных систем).

Исследование десорбции ФПК с углеродного сорбента в модельных условиях

Процесс десорбции (миграции) нанесенной ФПК с поверхности модифицированных образцов изучен в растворах, моделирующих биологические среды желудка (0.02 Н раствор HCl с рН 1.75) и кишечника (0.025 Н раствор NaHCO₃ с рН 8.2). Исследования в течение 7 сут проведены для образцов УС-ФПК-0.01 и УС-ФПК-0.06.

Рассчитаны концентрации ФПК, десорбированной с углеродного сорбента в модельные растворы, спектрофотометрическим методом. Также определено изменение значения рН растворов HCl и NaHCO₃ в течение 48 ч.

По полученным экспериментальным значениям были построены кривые зависимости концентрации ФПК после десорбции от времени контакта с


Рис. 4. ИК спектр исследуемых углеродных сорбентов УС (1) и УС-ФПК-0.01 (2).

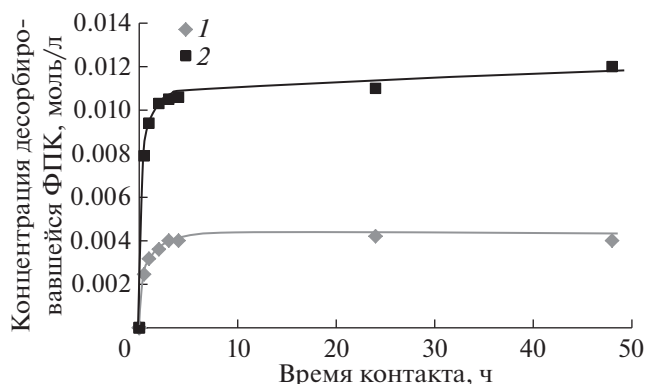


Рис. 5. Десорбция ФПК с поверхности образца УС-ФПК-0.01 при pH 1.5 (HCl) и pH 8.2 (NaHCO₃).

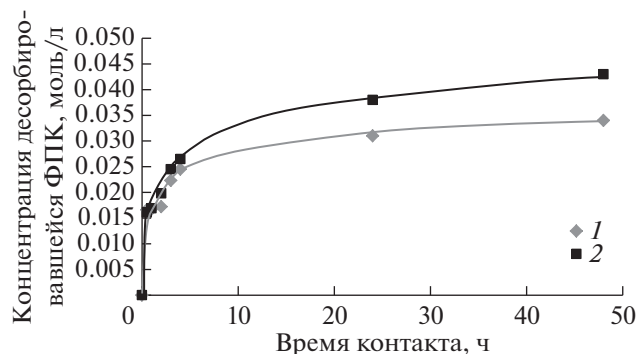


Рис. 6. Десорбция ФПК с поверхности образца УС-ФПК-0.06 при pH 1.5 (HCl) и pH 8.2 (NaHCO₃).

образцами УС-ФПК-0.01 (рис. 5) и УС-ФПК-0.06 (рис. 6).

Полученные результаты исследования (рис. 5, 6) демонстрируют, что в кислой среде — среде желудка (0.02 Н раствор HCl) — мигрирует небольшое количество модификатора в раствор: концентрация ФПК после десорбции для образца УС-ФПК-0.01 составила 4 ммоль/л, для образца УС-ФПК-0.06 — 34 ммоль/л. При этом pH растворов увеличился на 0.5.

Лучшим образом протекает десорбция биологически активного вещества в щелочной среде — среде кишечника (0.025 Н раствор NaHCO₃): концентрация 3-фенилпропановой кислоты, мигрирующей с поверхности образца УС-ФПК-0.01 в раствор гидрокарбоната натрия, составила 12 ммоль/л, с поверхности образца УС-ФПК-0.06 — 43 ммоль/л. При этом pH раствора NaHCO₃ уменьшился на 3–4 pH соответственно.

Установлено, что по истечению 48 ч после контакта с модифицированными образцами значения концентраций ФПК и pH растворов, моделирующих среды организма человека, не изменились.

Методом низкотемпературной адсорбции азота были определены значения удельной площади поверхности исследуемых образцов после десорбции ФПК в модельных условиях (табл. 7). Полученные результаты подтверждают процесс десорб-

ции ФПК с поверхности сорбента УС-ФПК-0.06 в модельные растворы: площадь поверхности увеличилась в 1.9 раза (от нанесенного модификатора освобождается 18–22 м²/г удельной площади поверхности).

Анализ и расчет результатов исследования по десорбции ФПК с модифицированного образца УС-ФПК-0.06 показал, что при использовании соляной кислоты и гидрокарбоната натрия в качестве растворов, моделирующих биологическую среду желудка и кишечника, с углеродного сорбента десорбируется 6–7% (0.0022–0.0026 мг с 1 г сорбента) модификатора от нанесенного количества (если принимаем за 100% 0.035 мг ФПК, рассчитанное из экспериментальных данных по адсорбции кислоты).

Таким образом, полной десорбции модификатора с углеродного сорбента в исследуемых условиях не наблюдается. По полученным результатам десорбции для обеспечения минимального лечебного эффекта (высвобождаемая концентрация ФПК в организм 10 мкмоль) необходимо не 19 г сорбента, модифицированного ФПК, а 27–31 г препарата. То есть примерная дозировка препарата может быть рассчитана как 10 г 3 раза в день.

Наблюдаемые результаты исследований по десорбции ФПК в модельных средах, различающихся показателем pH, можно объяснить следующим образом. Точка нулевого заряда углеродного сорбента имеет значение 7.4 (pH_{тнз} 7.4). При

Таблица 7. Удельная площадь поверхности образцов углеродных сорбентов после десорбции ФПК в модельных условиях

№ п/п	Образец	$S_{БЭТ}$ после адсорбции, м ² /г	Модельный раствор	$S_{БЭТ}$ после десорбции, м ² /г
1	УС-ФПК-0.01	117	NaHCO ₃	119
			HCl	116
2	УС-ФПК-0.06	26	NaHCO ₃	44
			HCl	48

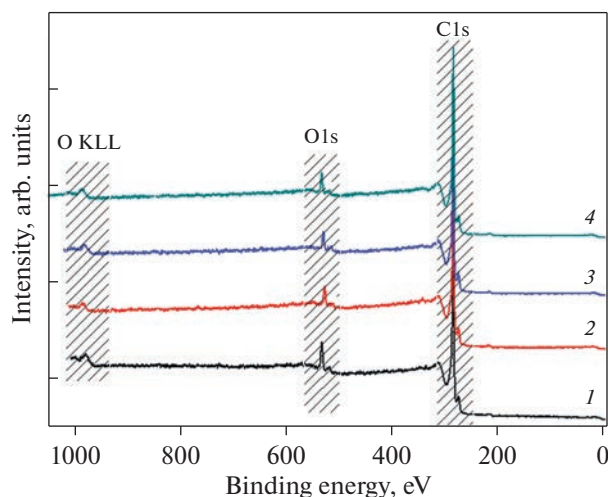


Рис. 7. Обзорные РФЭС спектры образцов: (1) УС; (2) УС-ФПК-0.06; (3) УС-ФПК-0.06-Д- NaHCO_3 ; (4) УС-ФПК-0.06-Д- HCl .

рН 1.5 молекулы ФПК нейтральны ($\text{pK}_a(\text{ФПК}) = 4.7$), а поверхность сорбента имеет положительный заряд. Таким образом, равновесие в кислой среде будет смещаться в сторону адсорбции модификатора на углеродной поверхности: адсорбция происходит за счет дисперсионного взаимодействия между молекулами модификатора и функциональными группами на поверхности сорбента. При рН 8.5 молекулы ФПК и поверхность углеродного сорбента заряжены отрицательно, в данной системе происходит электростатическое отталкивание молекул адсорбата от углеродной поверхности. Соответственно, равновесие в щелочной среде будет смещаться в сторону десорбции модификатора с углеродной поверхности [27, 34].

Образцы после исследования десорбции УС-ФПК-0.06-Д- NaHCO_3 и УС-ФПК-0.6-Д- HCl изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС). Проведен их сравнительный анализ с исходным углеродным сорбентом УС и модифицированным образцом УС-ФПК-0.06.

На рис. 7 представлены обзорные РФЭС спектры углеродных сорбентов, измеренные в диапазоне энергий связи 0–1050 эВ. Во всех спектрах наблюдаются фотоэлектронные линии углерода (C1s) и кислорода (O1s), а также линия оже-перехода кислорода O KLL. Линий других элементов в спектрах не наблюдается, что свидетельствует о чистоте образцов.

В процессе модифицирования количество кислорода снижается в поверхностном слое образцов. Это может быть связано с количественным перераспределением кислорода в образце [35]. При проведении десорбции при различных значениях рН концентрация кислорода снижается в равных количествах для образцов УС-ФПК-0.06-Д- NaHCO_3 и УС-ФПК-0.06-Д- HCl .

Анализ структурно-химического состояния поверхности был проведен по РФЭС спектрам линий углерода (C1s) и кислорода (O1s). Из рис. 8 видно, что значение параметра полной ширины на полувысоте (FWHM – full width at half maximum) линии C1s снижается в спектре образца после модифицирования УС-ФПК-0.01. Согласно литературным данным данный факт может указывать на повышение степени упорядоченности структуры углерода [36].

Спектры углерода были аппроксимированы с помощью нескольких компонентов, обозначенных C1–C5 в соответствии с работами [37–40].

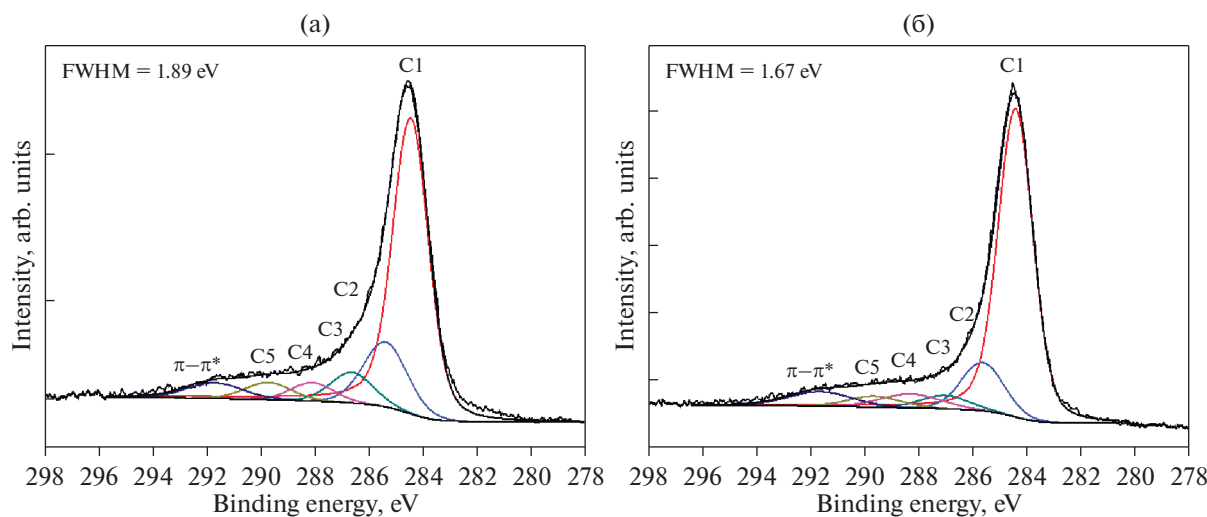


Рис. 8. РФЭС C1s спектры образцов: (а) УС; (б) УС-ФПК-0.06.

Таблица 8. Количественные результаты разложения спектров C1s

Образец	Относительная площадь компонента, %				
	[C1]	[C2]	[C3]	[C4]	[C5]
УС	66.6	16.1	8.4	4.4	4.5
УС-ФПК-0.06	76.2	12.7	3.2	4.5	3.4
УС-ФПК-0.06-Д-NaHCO ₃	78.3	9.5	4.5	4.0	3.7
УС-ФПК-0.06-Д-HCl	78.1	9.7	4.1	4.1	4.0

Наиболее интенсивный компонент спектра (C1) на энергии связи ~ 284.5 эВ отвечает состояниям углерода, входящего в состав C=C связей (sp^2 -углерод). Компонент спектра на энергии связи ~ 285.5 эВ (C2) соответствует состояниям: гидрогенизированного углерода (C–H); углерода, находящегося в sp^3 -гибридизированном состоянии (C–C), а также состояниям атомов углерода, расположенных непосредственно вблизи с окисленным углеродом (C*–C(O)). Компонент с максимумом на энергии связи ~ 287 эВ (C3) отвечает углероду в составе одинарных C–O связей (эпоксидные, гидроксидные, эфирные, карбонильные и др. функциональные группы). На энергиях связи ~ 288 и 289.5 эВ присутствуют состояния, отвечающие углероду в составе C=O и COOH групп соответственно (C4 и C5). Локальный максимум на энергии связи ~ 292 эВ отвечает так называемому “shake up”-спутнику ($\pi-\pi^*$), наличие которого характерно для спектров sp^2 -углеродных материалов с низким содержанием структурных дефектов. Количественные результаты разложения представлены в табл. 8.

Увеличение доли компонента C1 (отвечающего C=C связям) в спектре образца УС-ФПК согласуется с результатами количественного анализа, показавшего понижение концентрации кислорода на поверхности данного образца после пропитки его модификатором (табл. 8).

Снижение относительной интенсивности компонента C2 указывает на понижение степени дефектности кристаллической структуры в поверхностных слоях углеродного сорбента. Наблюдается также изменение интенсивности компонентов, отвечающих различным углерод-кислородным химическим связям. Заметно снижается доля компонента C3, отвечающего одинарным C–O связям и менее значительно понижается доля компонента C5 (C=O связь), при этом доля компонента C4 (отвечающего COOH группам) несколько увеличивается.

На рис. 9 представлены РФЭС O1s спектры исходного и модифицированного образцов. Спектры содержат 3 компонента, отвечающие состояниям кислорода в составе одинарных C–O связей, а также в составе молекул воды, адсорбированных на поверхности (~ 533 эВ), двойных C=O связей

(~ 531.5 эВ) и COOH связей (~ 530.5 эВ), обозначенных O1, O2 и O3 соответственно [40–42]. Как видно из рис. 7 интегральная интенсивность компонентов, отвечающих кислороду в составе O1 и O3 связей, заметно снижается в спектре образца после проведения модифицирования. Снижение относительной доли компонента O1 в спектре модифицированного сорбента согласуется с результатами разложения РФЭС C1s спектра, показавшего снижение доли углерода в составе C–O связи для данного образца.

На рис. 10 представлены результаты анализа РФЭС C1s спектров образцов после десорбции в модельных условиях.

Количественные результаты разложения спектров C1s для исследуемых образцов представлены в табл. 8. Результаты указывают на близкое состояние углерода после десорбции в модельных условиях. Показано, что после десорбции состояние углерода на поверхности отличается от его состояния на поверхности исходного углеродного сорбента. Доля компонента C1, отвечающего C=C связям в спектрах образцов после различных вариантов десорбции превышает долю данного компонента в спектре исходного сорбента. Доля компонента C3, отвечающего состояниям углерода в одинарных C–O связях в образцах после десорбции несколько возрастает относительно его доли в спектрах модифицированного образца (табл. 8).

Анализ РФЭС O1s спектров также указывает на близкое химическое состояние поверхности образцов после десорбции в различных средах (рис. 11). В указанных спектрах наблюдается увеличение доли компонентов O1 и O3 по сравнению со спектром модифицированного образца (рис. 9б).

На рис. 12 представлены спектры КРС исследуемых образцов. Видно, что в спектрах КРС регистрируются типичные линии при 1323 см^{-1} (D-полоса) и 1601 см^{-1} (G-полоса). Отношение их интенсивностей приведено в табл. 9. Видно, что $ID/IG > 1$, существенно не отличаются друг от друга. Установлено, что исследуемые сорбенты имеют аморфную структуру и изменений в ней после модифицирования не произошло.

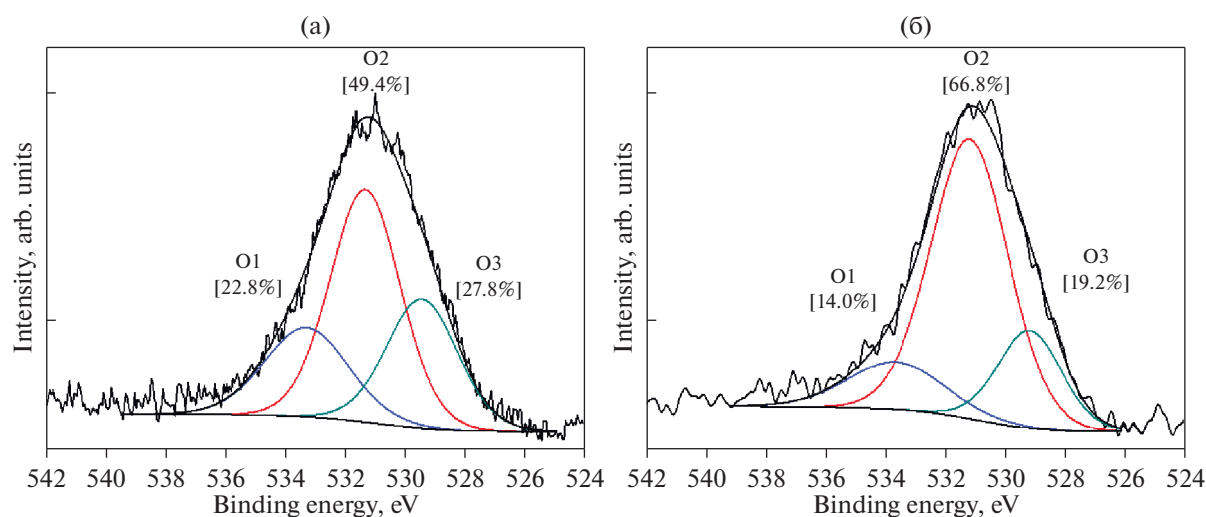
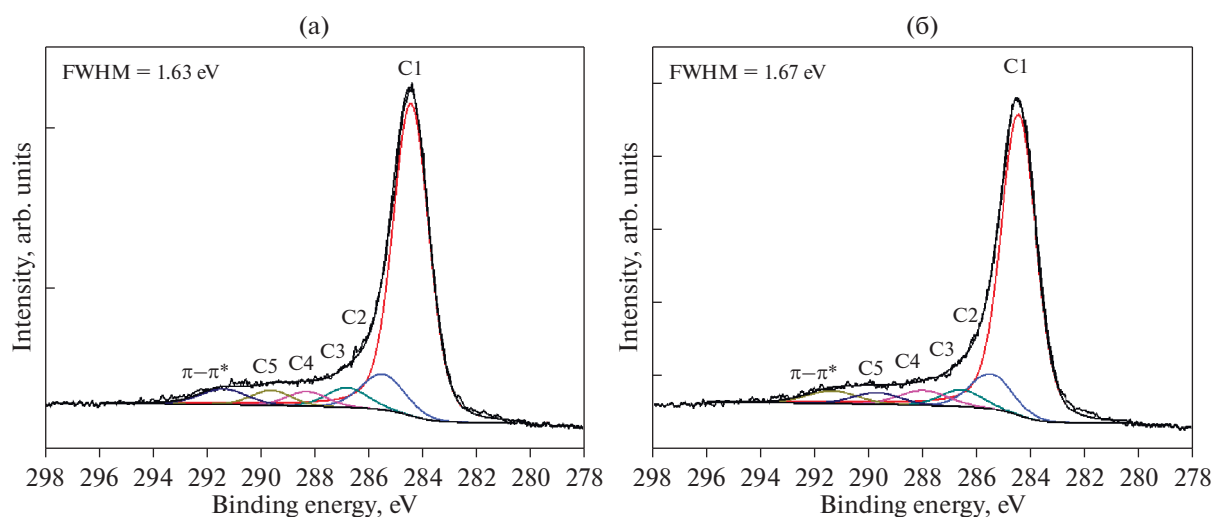


Рис. 9. РФЭС O1s спектры: (а) УС; (б) УС-ФПК-0.06.


 Рис. 10. РФЭС C1s спектры образцов после десорбции: (а) УС-ФПК-0.06-Д-NaHCO₃; (б) УС-ФПК-0.06-Д-HCl.

В табл. 10 представлены результаты количественного элементного анализа исследуемых образцов. При модифицировании углеродного сорбента 3-фенилпропановой кислотой, наблюдается увеличение содержания кислорода с 0.85 до

2.67 мас. % и водорода с 0.16 до 0.67 мас. %, при этом содержание углерода снижается с 98.43 до 96.23 мас. %. С ростом концентрации раствора ФПК наблюдается дальнейшее увеличение содержания кислорода и водорода и снижение со-

Таблица 9. Интенсивности D- и G-полос исследуемых углеродных сорбентов

Образец	Интенсивность		Отношение интенсивности D-полосы к интенсивности G-полосы
	G-полоса	D-полоса	
УС	11.717	17.878	1.53
УС-ФПК-0.06	11.145	17.607	1.58
УС-ФПК-0.06-Д-NaHCO ₃	10.533	16.008	1.52
УС-ФПК-0.06-ДHCl	11.514	18.213	1.58

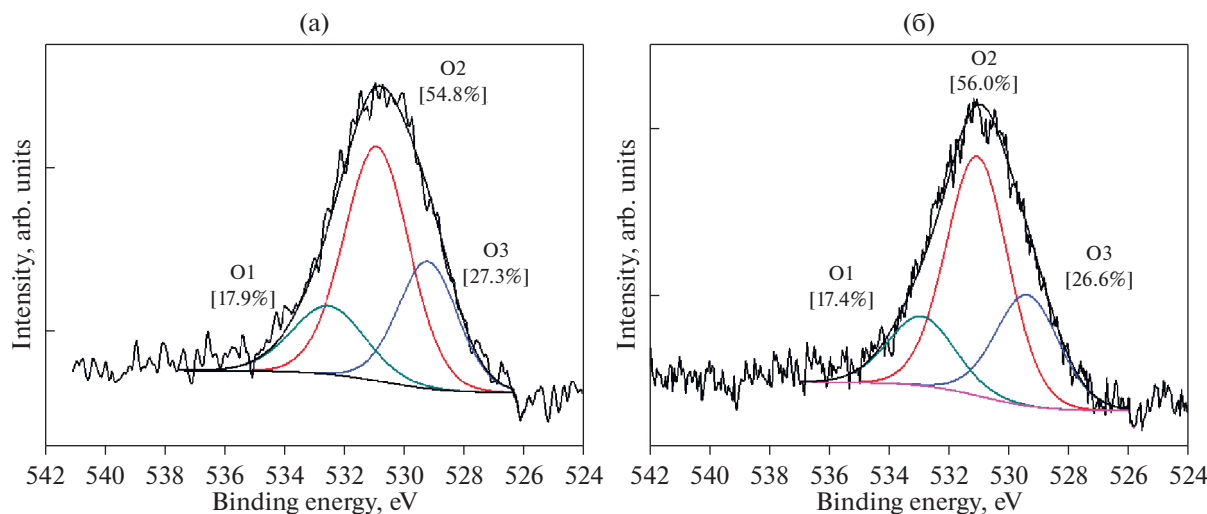


Рис. 11. РФЭС O1s спектры образцов после десорбции: (а) УС-ФПК-0.06-ДNaHCO₃; (б) УС-ФПК-0.06-ДHCl.

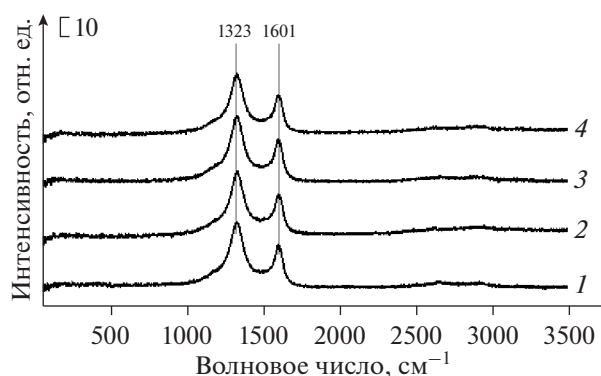


Рис. 12. Спектры КРС исследуемых сорбентов: (1) УС; (2) УС-ФПК-0.06; (3) УС-ФПК-0.06-ДHCl; (4) УС-ФПК-0.06-ДNaHCO₃.

держания углерода в модифицированных образцах. После десорбции существенных изменений в количественном составе образцов данным методом анализа не наблюдается.

Таким образом, модифицирование и проведение десорбции не влияют на исходную структуру

углеродного сорбента, что является положительным результатом при выборе его в качестве носителя для разработки на его основе лекарственного препарата пролонгированного действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов адсорбционных исследований разработан способ модифицирования мезопористого углеродного сорбента 3-фенилпропановой кислотой: определены оптимальные условия синтеза (концентрация ФПК 0.01–0.06 моль/л, объемное соотношение “сорбент/раствор ФПК” 1/80, время контакта 24 ч, температура 25°C, статические условия (постоянное перемешивание).

Полученные результаты физико-химических исследований позволили установить, что углеродный сорбент, модифицированный 3-фенилпропановой кислотой с концентрацией 0.06 М (образец УС-ФПК-0.06), является наиболее перспективным образцом, так как содержит наибольшее количество адсорбированного биологически активного вещества – ФПК (5.20 ммоль/г), имеет высокое содержание кислородсодержащих

Таблица 10. Количественный элементный состав исследуемых образцов

Образец	Содержание элементов, мас. %		
	С	Н	О
УС	98.43 ± 0.10	0.16 ± 0.05	0.85 ± 0.15
УС-ФПК-0.01	96.23 ± 0.35	0.67 ± 0.02	2.67 ± 0.03
УС-ФПК-0.01-Д-НСl	96.88 ± 0.20	0.54 ± 0.03	2.30 ± 0.15
УС-ФПК-0.06	95.21 ± 0.17	0.76 ± 0.06	3.18 ± 0.06
УС-ФПК-0.06-Д-NaHCO ₃	94.94 ± 0.11	0.83 ± 0.01	3.28 ± 0.21

групп (0.261 ммоль/г). Проведенные адсорбционные исследования позволили подобрать условия модифицирования углеродного сорбента биологически активным веществом и нанести на 1 г сорбента 0.035 мг 3-фенилпропановой кислоты.

На примере образца УС-ФПК-0.06 изучена десорбция ФПК в растворах, моделирующих биологические среды желудка и кишечника. Комплексом физико-химических методов анализа установлено:

— наиболее интенсивно десорбция 3-фенилпропановой кислоты протекает в условиях, моделирующих среду кишечника, при pH 8.5 в течение 48 ч;

— после контакта с растворами, моделирующими биологическую среду желудка и кишечника, площадь поверхности увеличилась в 1.9 раза (от нанесенного модификатора освобождается 18–22 м²/г удельной площади поверхности, что составляет 6–7% от нанесенного количества модификатора или 0.0022–0.0026 мг с 1 г сорбента);

— процессы десорбции в исследуемых условиях не влияют на исходную структуру углеродного сорбента.

Таким образом, полной десорбции модификатора с углеродного сорбента УС-ФПК-0.06 при использовании соляной кислоты и гидрокарбоната натрия в качестве растворов, моделирующих биологическую среду желудка и кишечника, не наблюдается.

Можно предположить, что в реальных условиях, при изучении десорбции модифицированного образца УС-ФПК-0.06 в биологических средах организма, представляющих собой более сложные системы, чем выбранные в данной работе, миграция биологически активного вещества 3-фенилпропановой кислоты будет протекать более полно. Так как большей десорбции ФПК с углеродного носителя могут способствовать ферменты, соли, аминокислоты, глюкоза и другие биологические вещества, присутствующие в составе биологической жидкости желудочно-кишечного тракта.

В планах дальнейших исследований — изучение процессов десорбции в более сложных модельных средах, приближенных к биологической среде желудочно-кишечного тракта, — в биорелевантных средах. Такие среды максимально приближенные по составу и по физико-химическим свойствам (pH, осмоляльность, буферная емкость, поверхностное натяжение, состав) [43]. Использование данных сред позволяет наиболее достоверно моделировать поведение лекарственных препаратов в условиях *in vivo*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН В.А. Дроздову и А.Б. Арбузову

(ИК, КР спектроскопия) за проведение и обсуждение полученных результатов. Исследования (ИК, КР спектроскопия, элементный, спектрофотометрический анализ) проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. Изучение образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на базе Омского научного центра СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koh A., Vadder F. De, Kovatcheva-Datchary P., Bäckhed F. // *Cell*. 2016. V. 165. P. 1332–1345.
2. Kumar N., Goel N. // *Biotechnol. Rep.* 2019. V. 24. P. 00370–00380.
3. Beloborodova N.V., Moroz V.V., Osipov A.A. et al. // *Biochemistry (Moscow)*. 2015. V. 80. P. 374–378.
4. Beloborodova N.V. // *General Reanimatology*. 2019. V. 15. № 6. P. 62–79.
5. Martínez-Oca P., Robles-Vera I., Sánchez-Roncero A. et al. // *J. Nutr. Biochem.* 2020. V. 81. P. 108383–108399.
6. Kirby T.O., Ochoa-Reparaz J., Rouillet J.-B., Gibson K.M. // *Mol. Genet. Metab.* 2021. V. 132. № 1. P. 1–10.
7. Pautova A.K., Sobolev P.D., Revelsky A.I. // *Clin. Mass. Spectrom.* 2019. V. 14. P. 46–53.
8. National Center for Biotechnology Information. “PubChem Compound Summary for CID 107, 3-Phenylpropionic acid” PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Phenylpropionic-acid>. Accessed 11 January, 2023.
9. Cueva C., Moreno-Arribas M.V., Martín-Álvarez P.J. et al. // *Res. Microbiol.* 2010. V. 161. P. 372–382.
10. Lee I., Han M., Kim D., Yun B. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2014. V. 24. P. 3503–3505.
11. Gisbert-Garzarán M., Manzano M., Vallet-Regí M. // *Bioeng.* 2017. V. 4. P. 3–30.
12. Devnarain N., Osman N., Fasiku V.O. et al. // *Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* 2021. V. 13. P. 1664–1702.
13. Deirram N., Zhang C., Keramian S.S. et al. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. P. 1800917–1800940.
14. Dong P., Rakesh K.P., Manukumar H.M. et al. // *Bioorg. Chem.* 2019. 85. P. 325–336.
15. Miriyala N., Ouyang D., Perrie Y. et al. // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2017. V. 115. P. 197–205.
16. Yadavalli T., Ames J., Agelidis A. et al. // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. P. 1–12.
17. Mehra N.K., Palakurthi S. // *Drug Discov. Today*. 2016. V. 21. P. 585–597.
18. Falank C., Tasset A. W., Farrell M. et al. // *Nanomedicine*. 2019. V.20. P. 102025–102037.
19. Zhua S. // *Aquac.* 2019. V. 512. P. 734377–734386.
20. Muthoosamy K., Bai R.G., Manickam S. // *Curr. Drug Deliv.* 2014. V. 11. P. 701–718.

21. *Campbell E., Hasan Md.T., Pho C.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 416–425.
22. *Kumar M., Raza K.* // Pharm. Nanotechnol. 2017. V. 5. P. 169–179.
23. *Grebinyk A., Prylutska S., Grebinyk S.* // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. P. 61–71.
24. *Thambiliyagodage C., Mirihana S., Gunathilaka H.* // Biomed. J. Sci. Tech. Res. 2019. V. 22. P. 16905–16907.
25. *Zhao Q., Lin Y., Han N. et al.* // Drug Deliv. 2017. V. 24. P. 94–107.
26. *Maiti D., Tong X., Mou X., Yang K.* // Front. Pharmacol. 2019. V. 9. P. 1–16.
27. *Guedidi H., Reinert L., Soneda Y. et al.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. 3584–3594.
28. *P'yanova L.G., Likholobov V.A., Sedanova A.V., Drozdetskaya M.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V.90. № 3. P. 550–558.
29. *Likholobov V.A., P'yanova L.G., Danilenko A.M. et al.* // J. Fluor. Chem. 2019. V. 227. P. 109372–109383.
30. *Sedanova A.V., P'yanova L.G., Delyagina M.S. et al.* // Chem. for Sust. Develop. 2022. V. 30. P. 543–552.
31. *Vezentsev A.I., Thuy D.M., Goldovskaya-Peristaya L.F., Glukhareva N.A.* // Indones. J. Chem. 2018. V. 18. P. 733–741.
32. *Alaqarbeh M.M.* // RHAZES: Green and Applied Chemistry. 2021. V. 13. P. 43–51.
33. *Giles C.H., MacEwan C.H., Nakhwa S.N., Smith D.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 3973–3993.
34. *Popov A.Yu., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* // Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy. 2017. V. 17. № 2. P. 183–190.
35. *Eleftheriadis G.K., Filippousi M., Tsachouridou V. et al.* // Int. J. Pharm. 2016. V. 515. P. 262–270.
36. *Xu C., Shi X., Ji A. et al.* // PLoS ONE. 2015. V. 15. P. 1–15.
37. *Chen X., Wang X., Fang D.* // Fuller. Nanotub. Car. N. 2020. V. 28. P. 1048–1058.
38. *Yamada Y., Sato S.* // Carbon. 2015. V. 269. P. 181–189.
39. *Kovtun A., Jones D., Dell'Elce S. et al.* // Carbon. 2019. V. 143. P. 268–275.
40. *Bobenko N.G., Bolotov V.V., Egorushkin V.E. et al.* // Carbon. 2019. V. 153. P. 40–51.
41. *Sotoma S., Akagi K., Hosokawa S. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 13818–13827.
42. *Zhang L., Tu L., Liang Y. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 42280–42291.
43. *Ramenskaia G.V., Shokhin I.E., Savchenko A.Iu., Volkova E.A.* // Biomed Khim. 2011. V. 57. № 5. P. 482–489.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ N_2 И He НА МЕМБРАНЕ НКUST-1

© 2023 г. И. В. Гренев^{a, b, *}, В. Ю. Гаврилов^b

^aНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова 1, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: greneviv@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Технологии мембранного газоразделения могут быть интегрированы в существующие производственные процессы низкотемпературного извлечения гелия из природного газа на стадиях выделения сырца гелия из смеси N_2 /He и его глубокой очистки. Эффективность таких процессов во многом определяют свойства материалов, из которых сделана мембрана. Металл-органические координационные полимеры благодаря своим уникальным свойствам являются перспективными материалами для использования в газоразделении. В данной работе с помощью методов Монте-Карло и равновесной молекулярной динамики исследована температурная зависимость мембранной селективности и коэффициентов проницаемости по азоту для разделения эквимольной смеси N_2 и He через мембрану на основе НКUST-1 при перепадах давления в 0.1, 0.3 и 1 МПа. Показано, что подбор оптимальных температурных условий позволяет получить существенное увеличение мембранной селективности и коэффициентов проницаемости по азоту по сравнению с соответствующими параметрами при комнатной температуре.

DOI: 10.31857/S0044185623700584, EDN: PRNJJZ

ВВЕДЕНИЕ

Гелий, благодаря уникальным физическим свойствам, находит широкое применение в электронной, авиационной и космической промышленности, в научных исследованиях и медицине. В настоящее время гелий получают в основном из гелийсодержащего природного газа. Традиционный процесс извлечения гелия состоит из стадии предварительной очистки (удаление C_2+ углеводородов, воды, H_2S и CO_2), низкотемпературного отделения метана от газовой смеси, разделения смеси N_2 /He и получения 50–70% гелиевого концентрата, стадии глубокой очистки сырца гелия до 99.995% концентрации и сжижения гелия.

Технология мембранного газоразделения является энергоэффективной альтернативой процессу низкотемпературной конденсации [1–3]. Мембранное разделение обладает рядом инженерных преимуществ: простота в эксплуатации и настройки рабочих режимов, отсутствие движущихся деталей. Особенность данного процесса в том, что он может быть использован как полноценный технологический процесс, так и быть встроенным в промежуточные стадии на уже существующих газоперерабатывающих заводах конденсационного типа. Так, по оценкам [4, 5], наиболее целесообразно использовать мембран-

ные технологии разделения на стадиях выделения сырца гелия из смеси N_2 /He и глубокой очистки. Эффективность таких процессов во многом определяют свойства материалов, из которых сделана мембрана. В случае мембранного разделения материал должен иметь высокую селективность и проницаемость по целевому компоненту. В связи с этим перспективной задачей является поиск новых эффективных материалов для мембранного разделения смеси N_2 /He.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективным классом кристаллических пористых материалов для применения в технологиях мембранного разделения газов. Огромная вариация органических и неорганических “строительных” элементов позволяет настраивать их адсорбционные свойства, величину удельной поверхности, размеры и объем пор. Отметим также, что использование МОКП в процессах мембранного разделения перспективнее, чем в процессах адсорбционного разделения, так как для изготовления мембраны требуется существенно меньшее количество МОКП. В литературе представлено большое многообразие МОКП структур, однако только для малой их части отработана методика синтеза, и только на десятке экспериментально исследована селектив-

ность и проницаемость для N_2 и He. В этой связи вычислительные методы, позволяющие предсказывать адсорбционные и диффузионные свойства на основе данных о кристаллической структуре адсорбента, являются удобным инструментом поиска перспективных материалов для конкретных областей газоразделения. Появление структурных баз данных CSD MOF [6] и CoRE MOF [7], содержащих параметры элементарных ячеек и координаты атомов МОКП, положило начало *in silico* поискам эффективных материалов как для адсорбционного [8–10], так и для мембранного [11–13] газоразделения. Ранее авторами [14] был проведен *in silico* скрининг 10143 МОКП и 218 силикатитных структур цеолитов для разделения эквимолярной смеси N_2 и He при комнатной температуре. Было продемонстрировано, что более перспективно проводить поиски МОКП мембран селективных по азоту, чем по гелию. Найденная наиболее перспективная структура демонстрирует мембранную селективность N_2 /He около 430 при коэффициенте проницаемости по азоту 3.2×10^5 баррер.

Процесс разделения смеси N_2 /He после стадии сжижения метана может быть проведен при низкой температуре (до 111 K), что позволяет уменьшить количество циклов охлаждения, необходимых для сжижения конечного гелиевого продукта [4]. Также понижение температуры системы может привести к увеличению мембранной селективности N_2 /He для мембран на основе пористых материалов. Так, в работе [15] экспериментально определены температурные зависимости газовой проницаемости по азоту $P_{N_2}^{mix}$ и мембранной селективности $S_{N_2/He}^{mem}$ для разделения газовой смеси N_2 и He в соотношении 52.6 на 47.4%, соответственно, при перепаде давления в 0.4 МПа через мембрану из цеолита с топологией MFI толщиной в 0.5–1 мкм, нанесенную на подложку из пористого α - Al_2O_3 . Определена оптимальная температура проведения процесса газоразделения, равная 124 K, при которой достигается мембранная селективность N_2 /He равная 76 и проницаемость — 3.9×10^{-6} моль/(м² с Па). В работе [16] экспериментально определены температурные зависимости $P_{N_2}^{mix}$ и $S_{N_2/He}^{mem}$ для разделения эквимолярной газовой смеси CH_4 , N_2 и He при перепаде давления в 0.28 МПа через мембрану из цеолита с топологией MFI толщиной в 0.45 мкм, нанесенную на подложку из пористого α - Al_2O_3 . Показано, что при температуре в 174 K достигается максимальная мембранная селективность N_2 /He равная 52, а проницаемость по азоту составляет 2.9×10^{-6} моль/(м² с Па).

Одним из первых синтезированных и хорошо изученных металл-органических координационных полимеров является HKUST-1 (Cu-BTC) [17]. Интерес к данному МОКП обусловлен высокой

термической стабильностью и относительной низкой стоимостью синтеза по сравнению с другими МОКП. В литературе для данного МОКП представлены отработанные методики синтеза, а также продемонстрированы успешные попытки создания мембран на основе HKUST-1, нанесенного на пористые неорганические подложки [18–20]. Структура HKUST-1 может быть потенциально использована для низкотемпературного разделения смеси N_2 /He, так как обладает высокой пористостью (0.74), что обеспечивает большую адсорбционную емкость, и лимитирующим размером пор, превышающим кинетический диаметр молекулы азота (3.64 Å), что обеспечивает высокую проницаемость. Однако, немногочисленные экспериментальные исследования проницаемости по He и N_2 мембран на основе HKUST-1 выполнены при комнатной температуре [18–20]. При недостатке экспериментальных данных методы молекулярного моделирования позволяют предсказывать адсорбционные и диффузионные свойства в широком диапазоне температур и давлений, что позволяет получать ценную информацию при оценке пригодности данного материала для низкотемпературного разделения N_2 /He.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования адсорбционных свойств Cu-BTC использовался метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (МК). С помощью метода МК проводилось моделирование адсорбции эквимолярной смеси N_2 и He в жесткой идеальной структуре МОКП при давлениях 0.1, 0.3 и 1 МПа в диапазоне температур от 80 до 400 K. Межатомные взаимодействия описывались как сумма потенциалов Леннарда–Джонса 6-12 (ЛД) и Кулоновских взаимодействий. Параметры потенциала 6-12 для атомов линкеров задавались в соответствии с силовым полем Dreiding [21], а параметры для атомов Cu в соответствии с силовым полем UFF [22]. Молекула азота в соответствии с моделью TraPPE [23] представлялась в виде гантели с жесткой межатомной связью длиной 1.1 Å, а параметры взаимодействия ЛД для каждого атома составляли $\epsilon_N/k_B = 36.0$ K и $\sigma_N = 3.31$ Å. Квадрупольный момент N_2 описывался тремя зарядами: два заряда $-q$, где $q = 0.482$ e, располагались в центрах атомов азота, заряд $+2q$ располагается в центре масс молекулы. Молекула гелия моделировалась одноцентровой моделью с параметрами $\sigma_{He} = 2.64$ Å и $\epsilon_{He}/k_B = 10.9$ K [24]. Перекрестные константы ЛД взаимодействия рассчитывались с использованием правила Лоренца–Бертло. Взаимодействия ЛД обрезались на расстоянии в $R_{cutoff} = 1 = 2.8$ Å. Дальнодействующие Кулоновские взаимодействия рассчитывались с помощью метода суммирования Эвальда. Геометрически оптимизированная модель элементарной ячейки струк-

туры HKUST-1 и эффективные заряды атомов каркаса МОКП были взяты из работ [25, 26]. Фрагмент структуры МОКП состоял из $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек, чтобы минимальное расстояние в каждом из направлений было больше, чем $2R_{cutoff}$. В качестве шагов метода МК были использованы шаги смещения и вращения молекул адсорбата, случайного перемещения флюида в новые случайные позиции, смены типа молекул адсорбата, вставки молекул из виртуального резервуара и удаления молекул адсорбата из структуры. Коэффициент фугитивности рассчитывался по уравнению состояния Пенга–Робинсона. Для ускорения процесса моделирования была использована заранее рассчитанная сетка с шагом в $0.1 \text{ \AA}$ со значениями суммарного потенциала взаимодействия молекулы адсорбата со всем фрагментом структуры. Все расчеты проводились с использованием программного кода RASPA-2.0 [27].

Адсорбционная селективность $S_{i/j}^{ads}$ для смеси газов рассчитывалась как:

$$S_{i/j}^{ads} = \frac{c_i/c_j}{x_i/x_j}, \quad (1)$$

где c_i — величина абсолютной адсорбции i -той компоненты смеси, определенная из МК, а x_i — мольная доля i -того компонента смеси.

Коэффициенты самодиффузии $D_{self,i}$ для каждого компонента газовой смеси были получены с помощью метода равновесной молекулярной динамики (МД), при концентрациях адсорбата, определенных методом МК. В изотропном трехмерном материале коэффициент самодиффузии может быть определен через среднеквадратичное смещение частиц по соотношению Эйнштейна:

$$D_{self,i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0))^2, \quad (2)$$

где N — количество молекул, $\vec{r}_j(t)$ — положение j -той частицы в момент времени t , d — размерность системы. Моделирование проводилось в NVT ансамбле (при постоянном количестве частиц, объеме и температуре) с использованием термостата Нозе–Хувера. После генерации начального размещения молекул адсорбата в структуре, соответствующего величине адсорбции, полученной с помощью метода МК, в течение первых 50 пс система проходила стадию уравнивания перед началом сбора данных. В каждом случае длительность МД моделирования составляла 20 нс, а коэффициент самодиффузии определялся после выхода на диффузионный режим. Так как гелий слабо взаимодействует с атомами адсорбента, а его концентрация, определенная из метода МК, была существенно меньше концентрации N_2 , в методе МД моделировался фрагмент структуры размером $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек. В случаях

слишком низкой концентрации гелия (меньше одной молекулы гелия на рассматриваемый фрагмент), моделировалась система с одной молекулой гелия. Такая ситуация характерна для низких температур при $c_{N_2} \gg c_{He}$. Для сбора статистики проводилось столько независимых МД прогонов, чтобы данные собирались в сумме не менее, чем для 20 молекул гелия.

Диффузионная селективность $S_{i/j}^{dif}$ для смеси газов определялась как отношение коэффициентов самодиффузии:

$$S_{i/j}^{dif} = \frac{D_{self,i}}{D_{self,j}}. \quad (3)$$

Коэффициент проницаемости i -того компонента смеси P_i рассчитывался как [28]:

$$P_i^{mix} = \frac{\phi D_{self,i} c_i}{f_i}, \quad (4)$$

где ϕ — пористость адсорбента, c_i — концентрация i -той компоненты смеси перед мембраной, определенная из МК, f_i — фугитивность i -той компоненты смеси перед мембраной. Данная модель предполагает, что за мембраной находится вакуум. Мембранная селективность определялась по соотношению:

$$S_{i/j}^{mem} = \frac{P_i^{mix}}{P_j^{mix}}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была проведена проверка валидности используемой в работе модели силового поля путем сопоставления расчетных и экспериментальных изотерм адсорбции N_2 при комнатной температуре на Cu-BTC в широком интервале давлений. Расчетные изотермы сравнивались с экспериментальными данными по адсорбции азота на HKUST-1 в диапазоне от 0 до 0.1 МПа при 298 К [29], в диапазоне 0 до 0.8 МПа при 295.25 К [30]. Результаты демонстрируют (рис. 1), что данное силовое поле с хорошей точностью предсказывает экспериментальные величины адсорбции азота. Проверить используемую модель силового поля в отношении адсорбции гелия — крайне сложная задача, так как во время проведения адсорбционного эксперимента измеряется избыточная величина адсорбции, а для этого перед началом эксперимента проводится измерение мертвого объема с помощью того же гелия. Таким образом, измерить изотерму адсорбции гелия традиционными методами не представляется возможным. Однако, в литературе присутствуют данные экспериментальных измерений однокомпонентной газопроницаемости для N_2 и He при 298 К через мембрану из HKUST-1 толщиной в 30 мкм [18], нанесенной на подложку из пористого

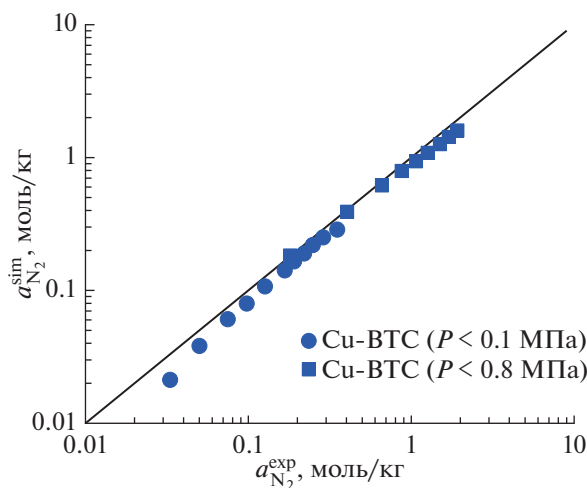


Рис. 1. Сопоставление расчетных и экспериментальных изотерм адсорбции N_2 на HKUST-1 при комнатной температуре.

$\alpha-Al_2O_3$. Расчетные результаты дают завышенную оценку газопроницаемости мембран. Помимо неидеальности используемой модели силового поля, данный результат может быть обусловлен целым рядом причин: наличием структурных дефектов, наличием дефектов в упаковке кристаллитов, не равномерностью толщины мембраны. Тем не менее, на основании проведенного сопоставления расчетных и экспериментальных данных, можно полагать, что предложенная модель силового поля позволяет в целом адекватно оценивать адсорбционные и диффузионные свойства.

В работе проведено исследование температурной зависимости адсорбционных свойств HKUST-1 в случае адсорбции эквимольной смеси N_2 и He при давлениях 0.1, 0.3 и 1 МПа в диапазоне температур от 80 до 400 К (рис. 2а). Результаты демонстрируют, что при уменьшении температуры в системе наблюдается монотонный рост величины адсорбции азота. Все три изобары сходятся в области низких температур, причем данная величина адсорбции соответствует полному заполнению микропор каркаса HKUST-1 жидким азотом. В случае адсорбции гелия при уменьшении температуры в системе на изобарах адсорбции наблюдается максимум, который смещается в сторону высоких температур при увеличении давления в системе. Так, при давлении в системе 0.1 МПа максимум находится при температуре 150 К, при 0.3 МПа – 170 К, а при 1 МПа – 200 К. Так как при данных температурах на изобарах адсорбции азота величины адсорбции близки и составляют около 6.2 моль/кг, можно предположить, что наличие максимума на изобарах адсорбции гелия может быть объяснен эффектом конкурентной адсорбции. Адсорбционная селективность $S_{N_2/He}^{ads}$, рассчитанная по выражению (1),

демонстрирует монотонный рост при уменьшении температуры системы (рис. 2в). Увеличение давления в системе приводит к заметному снижению $S_{N_2/He}^{ads}$ при низких температурах из-за эффекта конкурентной адсорбции. Интересно отметить, что максимальная адсорбционная селективность среди 10143 МОКП и 218 силикалитных структур цеолитов [14], рассчитанная для адсорбции эквимольной смеси гелия и азота при комнатной температуре и давлении 0.1 МПа, практически на порядок меньше, чем $S_{N_2/He}^{ads}$ для HKUST-1 при 80 К.

Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{self} при концентрациях адсорбата, определенных методом МК, в диапазоне температур от 80 до 400 К представлены на рис. 2б и характеризуются двумя областями. В первой области при температурах до 150–170 К (в зависимости от типа газа и давления в системе) наблюдается резкий рост D_{self} для обоих газов с ростом температуры. В диапазоне температур выше 150–170 К наблюдается медленный рост D_{self} . Диффузионная селективность демонстрирует сложную температурную зависимость с наличием локальных минимумов и максимумов (рис. 2в). В случае системы с перепадом давления ΔP в 0.1 МПа минимальное значение $S_{N_2/He}^{dif}$, равное 0.07, достигается при 210 К, а максимальное, 0.4, при 110 К. Увеличение ΔP приводит к сглаживанию зависимостей $S_{N_2/He}^{dif}$ от температуры.

Температурная зависимость мембранной селективности $S_{N_2/He}^{mem}$ в диапазоне температур до 320 К при $\Delta P = 0.1$ МПа демонстрирует преобладание адсорбционной селективности над диффузионной (рис. 2в). Уменьшение температуры приводит к монотонному увеличению $S_{N_2/He}^{mem}$ с 0.7 при 400 К до 1991 при 80 К в случае $\Delta P = 0.1$ МПа. Для системы с перепадом давления $\Delta P = 1$ МПа температура насыщенного пара азота T_S соответствует 93.995 К [31], то есть при данной температуре микропоры практически полностью заполнены азотом. При дальнейшем понижении температуры $S_{N_2/He}^{dif}$ будет падать быстрее, чем растет $S_{N_2/He}^{ads}$, что приводит к появлению максимума на температурной зависимости $S_{N_2/He}^{mem}$ при $T = 90$ К. Таким образом, можно предположить, что аналогичные максимумы должны наблюдаться при температурах насыщенного пара азота для других давлений (при $\Delta P = 0.3$ МПа – $T_S = 80.845$ К, при $\Delta P = 0.1$ МПа – $T_S = 71.826$ К).

Температурные зависимости коэффициентов проницаемости по азоту $P_{N_2}^{mix}$ имеют ярко выраженный максимум (рис. 2г), положение которого зависит от давления перед мембранной. Для $\Delta P = 0.1$ МПа максимум находится при температуре

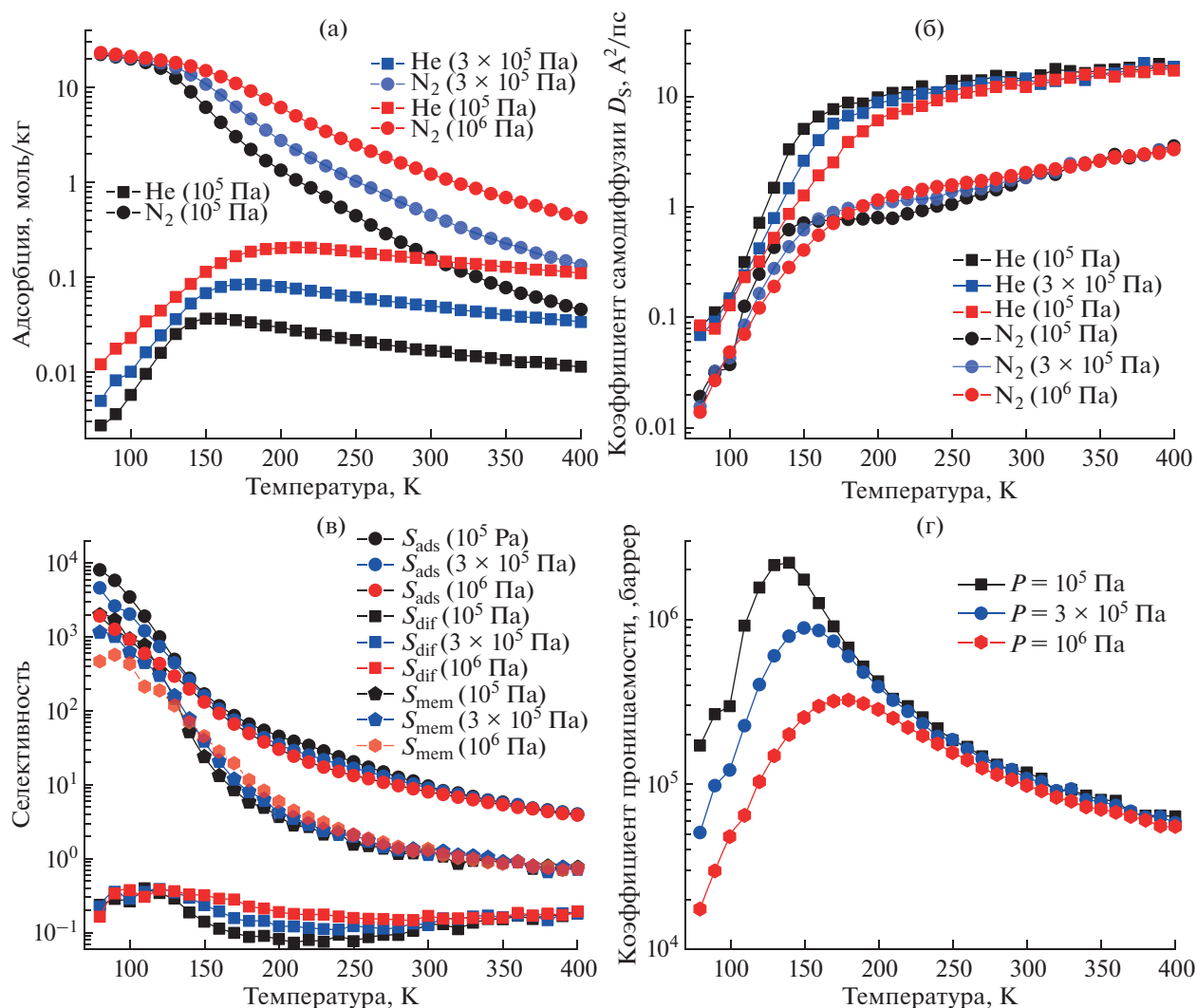


Рис. 2. Температурная зависимость расчетных величин адсорбции (а), коэффициентов самодиффузии (б), селективностей (в) и коэффициентов проницаемости по азоту (г) для эквимолярной смеси N_2 и He в структуре HKUST-1 при давлениях 0.1, 0.3 и 1 МПа в диапазоне температур от 80 до 400 К.

140 К, для $\Delta P = 0.3$ МПа – 150 К и для $\Delta P = 1$ МПа – 180 К. Такая форма температурной зависимости $P_{N_2}^{mix}$ характерна для микропористых мембран [32–34]. В диапазоне от 80 К до локального максимума на температурной зависимости $P_{N_2}^{mix}$ система характеризуется более быстрым ростом подвижности молекул азота при увеличении температуры по сравнению с уменьшением количества адсорбированного компонента. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается обратный процесс в результате чего проницаемость падает. При высоких температурах, по всей видимости больше 400 К для данной системы, влияние адсорбции становится незначительным, и температурная зависимость коэффициента проницаемости $P_{N_2}^{mix}$ достигнет локального минимума. Даль-

нейшее увеличение температуры будет приводить к росту $P_{N_2}^{mix}$.

Рассчитанные температурные зависимости позволяют определить оптимальные условия использования мембран на основе HKUST-1 для разделения эквимолярных смесей гелия и азота. В случае перепада давлений $\Delta P = 0.1$ МПа наибольший коэффициент проницаемости $P_{N_2}^{mix} = 2.1 \times 10^6$ баррер будет наблюдаться при температуре 130 К, причем такая мембрана будет обладать $S_{N_2/He}^{mem} = 145$. Интересно сравнить результаты, полученные в данной работе, с литературными данными. Так, $P_{N_2}^{mix}$ и $S_{N_2/He}^{mem}$ мембраны на основе HKUST-1 при температуре 110 К и $\Delta P = 0.1$ МПа превосходят соответствующие параметры для наиболее перспективных структур, определен-

ных в результате *in silico* скрининга азот-селективных мембран на основе МОКП и силикалитных цеолитов при комнатной температуре для разделения смесей N_2 и He [14]. Мембрана на основе НКУСТ-1 при температуре 110 К демонстрирует большие значения $S_{N_2/He}^{mem}$ и $P_{N_2}^{mix}$, чем мембраны, изготовленные из цеолита с топологией MFI при оптимальной температуре [15, 16]. Необходимо отметить, что в данной работе рассматривалась модель идеальной мембраны, которая не содержит дефектов упаковки кристаллитов. Наличие таких дефектов будет неизбежно снижать мембранную проницаемость.

ВЫВОДЫ

В работе предложен подход на основе методов молекулярного моделирования, который позволяют предсказывать адсорбционные и диффузионные свойства в широком диапазоне температур и давлений и получать ценную информацию о пригодности данного материала для низкотемпературного разделения N_2/He . На примере мембраны на основе НКУСТ-1 показано, что подбор оптимальных температурных условий позволяет получить существенное увеличение мембранной селективности и коэффициентов проницаемости по азоту по сравнению с соответствующими параметрами при комнатной температуре. Полученные результаты наглядно демонстрирует, что при проведении исследований по скринингу материалов для задач газоразделения необходимо учитывать условия реального технологического процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета (ИВЦ НГУ) и Сибирскому суперкомпьютерному центру СО РАН (ЦКП ССКЦ СО РАН) за предоставление суперкомпьютерного оборудования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rufford T.E. *et al.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2014. V. 32. № 1. P. 49–72.
2. Scholes C.A., Ghosh U. // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 221–230.
3. Dai Z. *et al.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 274. P. 119044.
4. Scholes C.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 10. P. 3792–3799.
5. Alders M., Winterhalder D., Wessling M. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 189. P. 433–440.
6. Moghadam P.Z. *et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 7. P. 2618–2625.
7. Chung Y.G. *et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 12. P. 5985–5998.
8. Altintas C. *et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 20. P. 17257–17268.
9. Altintas C. *et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 16. P. 9593–9608.
10. Solanki V.A., Borah B. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 8. P. 4582–4594.
11. Zarabadi-Poor P., Marek R. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 6. P. 3469–3475.
12. Daglar H., Keskin S. // Adv. Theory Simul. 2019. V. 2. № 11. P. 1900109.
13. Budhathoki S. *et al.* // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. № 4. P. 1255–1264.
14. Grenev I.V., Gavrilov V.Yu. // Molecules. 2022. V. 28. № 1. P. 20.
15. Ye P. *et al.* // AIChE J. 2016. V. 62. № 8. P. 2833–2842.
16. Yu L. *et al.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 644. P. 120113.
17. Chui S.S. // Science. 1999. V. 283. № 5405. P. 1148–1150.
18. Cao F. *et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 34. P. 11274–11278.
19. Lu C. *et al.* // Materials. 2018. V. 11. № 7. P. 1207.
20. Guo Y. *et al.* // Chemistry Select. 2016. V. 1. № 1. P. 108–113.
21. Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 26. P. 8897–8909.
22. Rappe A.K. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 25. P. 10024–10035.
23. Potoff J.J., Siepmann J.I. // AIChE J. 2001. V. 47. № 7. P. 1676–1682.
24. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. New York: Wiley, 1954. 1219 p.
25. Nazarian D., Camp J.S., Sholl D.S. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 3. P. 785–793.
26. Nazarian D. *et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 6. P. 2521–2528.
27. Dubbeldam D. *et al.* // Mol. Simul. 2016. V. 42. № 2. P. 81–101.
28. Krishna R., van Baten J.M. // J. Membr. Sci. 2010. V. 360. № 1–2. P. 323–333.
29. Sava Gallis D.F. *et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 6. P. 2018–2025.
30. Chowdhury P. *et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 117. № 1–2. P. 406–413.
31. Span R. *et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29. № 6. P. 1361–1433.
32. Vaezi M.J. *et al.* // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Elsevier, 2019. P. 185–203.
33. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. 0 ed. / ed. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Reuquena A.M.S. CRC Press, 2008.
34. Zito P.F. *et al.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 564. P. 166–173.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАОЛИНИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА, АКТИВИРОВАННЫХ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2023 г. А. В. Бондаренко^а, В. В. Бондаренко^{а, *}, Г. А. Петухова^{б, **},
Л. А. Дубинина^б, М. Л. Руэлло^с

^аЛипецкий государственный технический университет,
ул. Московская, 30, Липецк, 398600 Россия

^бФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119991 Россия

^сПолитехнический институт Марке (Università Politecnica delle Marche),
ул. Бречче Бьянке, 12, Анкона, 60131 Италия

*e-mail: antonina.bondarenko@gmail.com

**e-mail: petukhova@phych.e.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В статье представлены результаты исследования влияния термокислотной обработки каолинита на повышения его адсорбционной активности. Ранее опубликованы результаты исследования условий синтеза и свойств материала TiO_2 /каолинит — наполнителя строительных материалов с функцией пассивной деградации бытовых органических загрязнителей, где показано существенное увеличение адсорбционно-структурных характеристик композита в процессе синтеза по сравнению с каолинитом и диоксидом титана как отдельными материалами. Настоящая статья посвящена исследованию изменения сорбционной активности потенциальных носителей диоксида титана — каолинита и монтмориллонита в результате термокислотной обработки, моделирующей синтез композита. Получено существенное увеличение адсорбционной активности каолинита и показана неэффективность данного способа обработки для монтмориллонита.

DOI: 10.31857/S0044185623700596, EDN: PRJFFE

ВВЕДЕНИЕ

Применение сорбционно-активных материалов в настоящее время выходит за рамки традиционных технологий и все более обеспечивает повышение качества жизни человека. В 2019 году авторами опубликованы результаты исследований [1], выполненные в рамках стратегии качества воздуха AIR INDOOR QUALITY (AIQ) [2]. Одним из направлений AIQ является пассивная деградация загрязнителей внутри помещений, которая подразумевает использование в строительных материалах функциональных добавок, способных физически и/или химически связывать загрязнители, а в идеальном случае — обеспечивать их разложение до безопасных соединений [3]. В [1] приведены результаты комплексных исследований композитного материала TiO_2 /каолинит, где показано, что в результате нанесения диоксида титана на поверхность частицы каолинитакратно возрастает удельная поверхность композита. Очевидно, что такое изменение свойств обеспечивается носителем катализатора, поэтому

целесообразно изучить активацию алюмосиликатных глинистых материалов в процессе обработки — каолинита и монтмориллонита, которые могут быть использованы в качестве носителей активного слоя диоксида титана или адсорбционно-активных материалов, а также обосновать преимущества каждого из них.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Использование некоторых глинистых минералов в качестве подложки для диоксида титана в получении композитных фотокатализаторов апробировано неоднократно. В [4] исследовалась эффективность фотокаталитического разложения формальдегида на композитном материале гекторит- TiO_2 . В другом случае композитные фотокатализаторы были приготовлены способом соединения микроволокнистого минерала — палигорскитовой глины и нанокристаллического TiO_2 на стеклянных подложках золь-гелевым методом при 500°C [5]. Исследована сравнительная эффективность использования трех видов сор-

бентов: МСМ-41, монтмориллонита и β -цеолита в качестве подложки для TiO_2 для процесса фотодegradации красителя оранжевый II [6].

В [1] в качестве подложки использовался каолинит, однако выбор в его пользу сделан на основании сравнительных исследований глинистых минералов различного вида, поэтому ниже будут рассмотрены результаты исследований изменения адсорбционной активности в процессе обработки для двух потенциальных носителей — каолинита и монтмориллонита. Общеизвестно, что каолинит не обладает развитой поверхностью, но предложенный метод обработки, который включает комбинированную обработку материала концентрированной минеральной кислотой и высокотемпературную кальцинацию, предполагает глубокое воздействие на исходную матрицу. Подобный метод воздействия на каолиновые глины для активации адсорбционных свойств был предложен еще в 70–80-х годах прошлого столетия [7]. Так как каолинит является одним из наиболее распространенных глинистых материалов и неотъемлемой частью многих глин, включая каолин [8], то при приблизительно равных результатах каолинит имеет преимущества из-за своей распространённости, более низкой стоимости и широком использовании в производстве строительных материалов [9, 10].

В настоящее время опубликовано и продолжают публиковаться большое количество работ, посвященных исследованию адсорбционных свойств глинистых минералов в нативной и модифицированных формах, особенно возрос интерес с появлением новых методов исследования супрамолекулярной структуры материалов. Из доступных и наиболее интересных монографий — обзоров современного состояния науки о глинах и глинистых минералах, вышедших в этот период, следует отметить [11], где коллектив авторов представил наиболее полные обзоры по разнообразным аспектам, составляющим науки о глинистых минералах и глинах: фундаментальные структуры (включая текстуры) и свойства глины и глинистых минералов, их изучение с помощью современных инструментальных методов, методы влияния на адсорбционные свойства и применение в экологии, медицине, промышленности. Второе дополненное издание этой монографии вышло в 2013 г. [12]. Также заслуживает внимание публикация этого автора [13], где объекты изучения существенно отличаются от каолинита, но представленные методы изучения и моделирования внутренней структуры минералов представляются интересными с методологической точки зрения. Однако, следует отметить в представленных источниках различные физико-химические способы активации рассматриваются в прикладном аспекте для решения какой-либо задачи, указывается изменение удельной поверхности, но не

проводится глубокий анализ изменений в слоистой структуре. Такой подход вносит стохастичность в процессы разработки сорбентов на основе глинистых материалов, не отвечает на основной вопрос — как прогнозировать свойства на этапе теоретической проработки методов.

F. Bergaya, G. Lagaly [11, 12] дают такое определение глин: “термин “глинистый минерал” трудно определить, в первом приближении термин обозначает класс гидратированных филлосиликатов, составляющих мелкозернистую фракцию горных пород, отложений и почв”. Общими для всех глин являются свойства:

1. структура слоя с одним измерением в нанометровом диапазоне; толщина слоя 1 : 1 (ТО) составляет около 0.7 нм, а толщина слоя 2 : 1 (ТОТ) составляет около 1 нм;
2. анизотропия слоев или частиц;
3. существование нескольких типов поверхностей: внешних базальных (плоских) и краевых поверхностей, а также внутренних (межслойных);
4. легкость, с которой можно изменять внешнюю, а часто и внутреннюю поверхность (путем адсорбции, ионного обмена или прививки);
5. пластичность;
6. отверждение при сушке или обжиге; это относится к большинству (но не ко всем) глинистым минералам.

Структура монтмориллонита и каолинита на основании обзоров характеризуется в [11, 12] таким образом: каолинит относится к минералам серпентин-каолиновой группы (структура 1 : 1), идеализированная формула $(\text{Si}_2)\text{IV}(\text{Al}_2)\text{VI O}_5 (\text{OH})_4$; заряд слоя — 0. Монтмориллонит относится к группе смекита (структура 2 : 1); идеализированная формула $(\text{Si}_4)\text{IV}(\text{Al}_2 - y\text{Mg}_y)\text{VI O}_{10} (\text{OH})_2, y\text{M} + n\text{H}_2\text{O}$; заряд слоя — 0.2–0.6.

Структуры 1 : 1 и 2 : 1 характеризуются чередованием слоев тетраэдров SiO_2 и октаэдров Al_2O_3 [14, 15]. Такое строение является причиной различия многих свойств каолинита и монтмориллонита: адсорбционной активности, строения поверхности, типов дефектных участков, уровня заряда и типа обменных катионов [16], способности монтмориллонита набухать в воде.

Обработка глин минеральными кислотами также является самым распространённым способом повышения сорбционной активности глин, начиная с середины 20 века и по настоящее время [17, 18].

Обработку кислотами с высокой концентрацией часто называют кислотным растворением (“acid dissolution”) или кислотной активацией глин. В зависимости от схемы кислотной активации полученный твердый продукт может содержать исходные малоизмененные слои, аморфный трехмерный поперечно-сшитый кремний, а в

раствор кислоты переходят ионы в соответствии с составом глинистого материала, его типом и концентрацией кислоты. В [18] приведен обзор публикаций по влиянию режима обработки на свойства полученных материалов, на растворение части минерала в зависимости от исходной структуры, на площадь и состав удельной поверхности. Следует отметить, что, согласно данным некоторых авторов, простая кислотная обработка позволяет получить из каолинита материал с удельной поверхностью до $400 \text{ м}^2/\text{г}$, что не согласуется с опытом аналогичных исследований авторов настоящей статьи.

Результаты изучения влияния термообработки на свойства глин подробно изложены в обзоре публикаций [19], где сделан подробный анализ влияния температурной обработки в интервале от 60°C до температуры свыше 1000°C (и даже 1500°C) на изменение фазового состава минералов, пористости, удельной поверхности.

Таким образом, представленная информация подтверждает предположение, что при нанесении диоксида титана по методу, аналогичному сульфатному, [1] будет происходить формирование пористой структуры композитного материала за счет термокислотной обработки глинистого материала, использованного в качестве носителя.

В заключение следует подчеркнуть, что существуют исследования, показывающие UV-чувствительность глин. J. Li et al. [20] показали, монтмориллонит KSF индуцировал фотодegradацию хлороформа под лампой черного света ($\lambda = 365 \text{ нм}$), создавая гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$), который окислял хлороформ в гетерогенных системах глина — вода.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и методы исследования

В исследовании использовали следующие препараты: монтмориллонит K-10 компании Fluka AG и каолинит компании Industria Chemica Carlo Laviosa. Из препаративных материалов седиментаций в дистиллированной воде выделена фракция менее 5 мкм , затем из влажного материала влага выпаривалась, сухой материал измельчался на мельнице и просеивался через сито менее 0.02 . Затем порошок высушивался при 150°C в сушильном шкафу. Для апробации метода использовали каолинистую глину Шулеповского месторождения Рязанской области РФ, которую также выделили седиментацией из породы, минералогический состав материала: каолинит $77\text{--}81\%$, гидрослюда $5\text{--}10\%$, монтмориллонит $0\text{--}7\%$.

Способ термохимической химической обработки для каждого материала описан в разделе 2.3.

Схема исследований в аналитических методах совпадает с подробно описанной в [1].

При исследовании контролировали химический состав материалов монтмориллонита и каолинита в нативной и активированной формах и морфологию поверхности — SEM-EDXA методом с использованием оборудования FESEM ZEISS SUPRA 40; содержание адсорбата — метилэтилкетона (МЭК) в воздухе реактора — газовой хроматографией на приборе GC8000 Top “CT instruments” с использованием колонки ULTRA 1 (Methyl Silicone Gum, $25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.52 \text{ мкм}$, USA).

Для расчета средних размеров частиц порошка материала использовалась оптическая микроскопия на цифровом металлографическом инвертированном микроскопе Альтами MET 1С с увеличением 300, расчет средних размеров проводился по 5 полям, на каждом из которых наносились 5—7 секущих. Общий расчет включал 60—100 значений.

Дифференциально-термический анализ выполнен на приборе Термоскан.

Исследование адсорбционной активности и структурных характеристик образцов проводили по адсорбции водяного пара в эксикаторе. Метод определения адсорбционной емкости в эксикаторе при относительном давлении водяного пара P/P_s от 0 до 1 был предложен Е.Л. Расе [21], который показал возможность получить экспериментально изотерму водяного пара с достаточной точностью, обеспечивая давление водяного пара в эксикаторе с использованием раствора серной кислоты разной концентрации [22, 23].

Предварительно подготовленный образец (высушенный при температуре 150°C до постоянной массы) помещается в эксикатор, где также помещается чаша с концентрированной серной кислотой, экспозиция составляет 24 ч. Затем образец взвешивается, а в эксикаторе устанавливается чаша с кислотой более низкой концентрации. Процесс смены растворов продолжается до чистой воды (равновесная статическая активность (емкость) при $P/P_s = 1$), а затем процесс продолжается в сторону увеличения концентрации серной кислоты. Таким образом, получают линию адсорбционные и десорбционные ветви изотермы.

Адсорбционная емкость при каждом относительном давлении рассчитывалась по уравнению:

$$a = \frac{m_i - m_1}{m_2 - m_1}, \quad (1)$$

где a — адсорбционная емкость, г/г, m_i — масса бюкса с материалом после экспозиции над раствором серной кислоты, m_2 — масса бюкса с подготовленным материалом, г, m_1 — масса пустого бюкса.

После того, как была показана эффективность термохимической обработки каолинита, проведена дополнительная апробация метода на каолините Шулеповского месторождения Рязанской

Таблица 1. Содержание химических элементов в составе каолинита и монтмориллонита

Материал	Элемент, мас. %								
	Al	Si	Fe	O	Ti	Mg	K	Ca	Na
Каолинит	22.0	20.70	1.7	54.4	0.97	—	—	—	—
Монтмориллонит	8.50	30.36	3.13	54.33	—	1.68	0.63	0.56	0.82

области. Предварительно выделенный из глинистой породы каолинит обрабатывали по описанной в разделе 2.3 схеме, но использовали два реакционных раствора серной кислоты концентрацией 10 и 60 мас. %. Для разложения сульфата алюминия температуру термообработки подняли до 750°C.

Изотермы адсорбции/десорбции паров бензола определялись при температуре 25°C весовым методом на высоковакуумной сорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью около 20 мкг при нагрузке до 0.2 г. Перед измерениями образцы предварительно вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении 10^{-5} Па и температуре 180°C. Для оценки параметров микропористой структуры применялся современный математический аппарат Теории объемного заполнения микропор, уравнение Дубинина–Радускевича [24]:

$$a = \frac{W_0}{v} \exp\left(-\frac{A}{E_0\beta}\right)^2, \quad (2)$$

где a — адсорбционная емкость по бензолу, моль/г; W_0 — объем адсорбционного пространства в микропорах, см³/г, — мольный объем адсорбата, см³/моль; A — дифференциальная мольная работа адсорбции, Дж/моль ($A = RT \ln P_s/P$), E_0 — характеристическая энергия адсорбции паров бензола (Дж/моль) для степени заполнения объема пор $a/a_0 = 0.43$, и β — коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров. Для бензола $\beta = 1$.

Уравнение (2) применимо для описания изотерм адсорбции в интервале малых и средних давлений (P/P_s от 1×10^{-4} до 0.2) на адсорбентах с однородной микропористой структурой позволяет определить W_0 и E_0 .

2.2. Характеристика каолинита и монтмориллонита в нативном состоянии

Глинистые минералы широко используются в производстве строительных, огнеупорных и других материалов, месторождения каолиновых глиин обнаружены и разведаны на большей части РФ. Монтмориллонит менее распространен, в меньшей степени используется в производстве, но, как показано выше, благодаря структуре 2 : 1,

обладает более высокой адсорбционной и ионообменной емкостью.

Состав порошков каолинита и монтмориллонита, выделенных из препаратов и подготовленных (раздел 2.1), приведен в табл. 1.

Мольное соотношение Al_2O_3/SiO_2 для каолинита составило 0.95; для монтмориллонита — 0.25. В образце каолинита присутствие титана подтверждено методом MFS. Как и следует из свойств каолинита, он не содержит такой обменный комплекс щелочных, щелочноземельных металлов и железа, как монтмориллонит, так как для него заряд слоя равен 0.

Средний размер частиц материала, который определяли по результатам оптической микроскопии при 300-кратном увеличении, для каолинита составил 4.40 ± 0.33 мкм, для монтмориллонита 4.87 ± 0.33 мкм, то есть размер частиц практически одинаковый.

С использованием сканирующей электронной микроскопии получены снимки поверхности материалов до термохимической обработки, которые представлены на рис. 1. Обращает внимание, что каолинит имеет более выраженную чешуйчатость, тогда как монтмориллонит состоит из более объемных агрегатов.

Перед термокислотной обработкой материалов для подтверждения температурного интервала выполнен дифференциально-термический анализ (рис. 2).

Согласно информации о термоэффектах каолинита [25] DTA-кривая показывает слабый низкотемпературный эндотермический эффект для каолинита в интервале температур 120–160°C, который обусловлен удалением адсорбированной воды. Поскольку каолинит часто не способен к межпакетной сорбции воды, эндотермический эффект имеет незначительную интенсивность и соответствует небольшому уменьшению массы, измеренному в десятках процентов от веса образца. В интервале температур 550–650°C распад кристаллической решетки сопровождается потерей гидроксильных групп без разрушения молекулы (дигидроксирование). DTA-кривая монтмориллонита демонстрирует интенсивный эндотермический эффект в диапазоне температур 120–250°C за счет удаления воды, адсорбированной на поверхности частиц и межпакетных промежутков. Форма, размер и температура первого

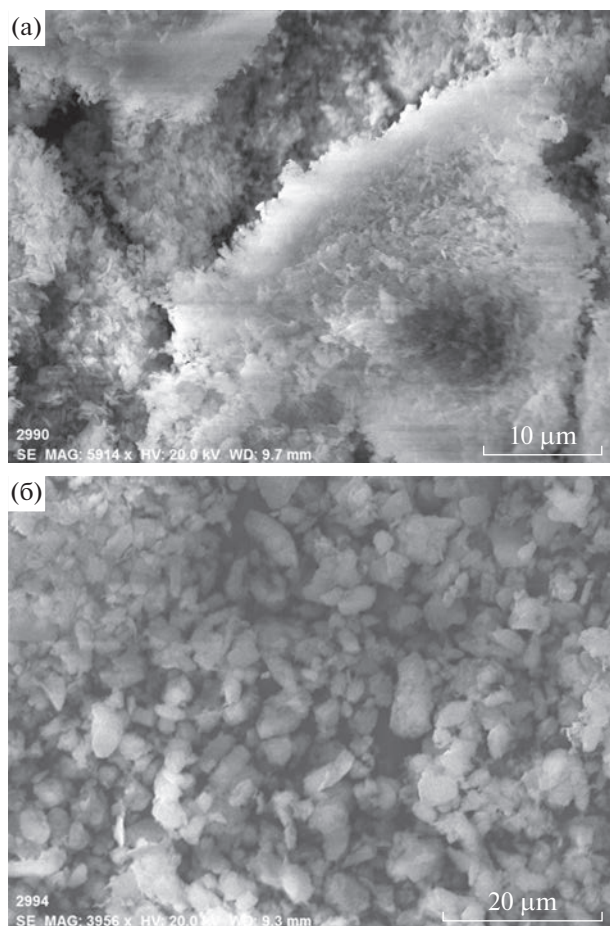


Рис. 1. Изображение поверхности каолинита (а) и монтмориллонита (б), выполненные SEM.

эндотермического пика, а также потеря массы, связанные с этой эндотермической реакцией, зависят от природы насыщающего катиона и влажности, при которой образец хранится до термического анализа [25]. Образцы монтмориллонита, насыщенные Na^+ , K^+ или Cs^+ , характеризуются низкотемпературным эффектом эндотермической унимодальной формы, максимум которого наблюдается при 180–190°C. Образцы с Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} приводят к бимодальному эндоэффекту: первый пик соответствует температуре 160–180°C, а второй – 210–220°C. Термограммы образцов, которые насыщены двухвалентными катионами, имеет более интенсивный первый пик из двух низкотемпературных пиков. Второй эффект обусловлен потерей OH-групп в кристаллической решетке и приводит к ее полному разрушению соответственно. Присутствие большого количества железа в кристаллической решетке монтмориллонита значительно снижает температуру реакции дигидроксирования. Присутствие магния в октаэдрических положениях повышает температуру и интенсивность эн-

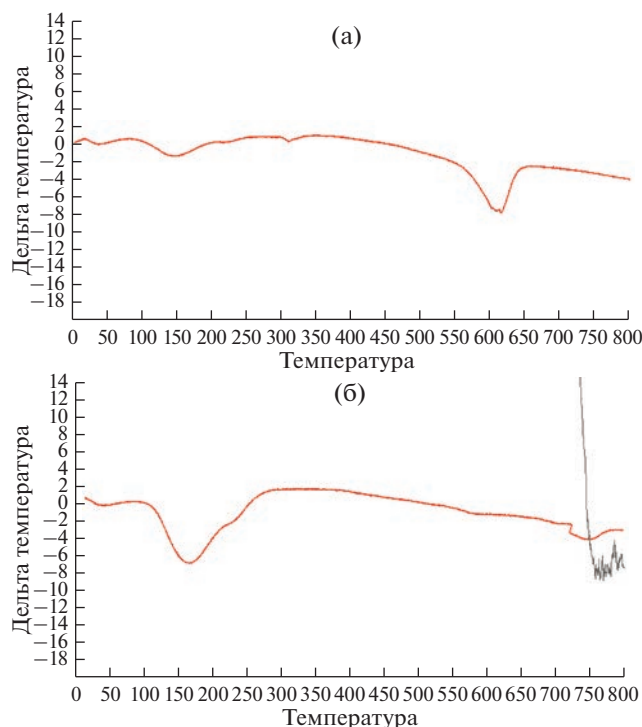


Рис. 2. Термограммы каолинита (а) и монтмориллонита (б).

дотермического эффекта, вызванного реакцией дигидроксирования. Удаление OH-групп в минералах приводит к уменьшению массы на 5–6% от веса исходного образца. Основная часть конституциональной части воды удаляется во время второго эндотермического эффекта и сопровождается частичной аморфизацией материала. Таким образом, термическое поведение образца полностью соответствует монтмориллониту с перечисленным в таблице 1 обменным комплексом (Fe, K, Mo, Ca, Mg): два пика в области 100–270°C и следующих – в области температур свыше 700°C.

Для глинистых нативных материалов экспериментально построены изотермы адсорбции водяного пара из воздуха при 25°C, которые представлены в следующем разделе для сравнения с изотермами активированных материалов.

2.3. Синтез алюмосиликатных материалов терmokислотной обработкой каолинита и монтмориллонита

Для выяснения влияния кислотной обработки на подложку образец монтмориллонита был обработан раствором серной кислоты, а затем высушен и прокален при 600°C, измельчен и просеян по такой же схеме, как образцы в нативном состоянии. Концентрация серной кислоты в растворе определялась с учетом материального баланса синтеза титансодержащих композитов: количе-

Таблица 2. Содержание основных элементов в активированных материалах по результатам EXDA (среднее для трех измерений)

Материал	Содержание элемента, мас. %									Молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
	Al	Si	Fe	O	Ti	S	K	Na	Mg	
K (1 : 3)	22.85	22.70	1.84	45.54	1.19	5.89				0.90
K (1 : 6)	16.9	17.90	0.95	50.80	0.92	12.50				0.83
M (1 : 3)	6.36	32.63	2.99	47.12		3.60	0.23	0.34	1.03	0.17

ство концентрированной серной кислоты за вычетом кислоты, прореагировавшей с титаном и с учетом добавленной для гидролиза воды. В итоге концентрация раствора серной кислоты составила 86.95 г/л или 7.8 мас. %. Для исследования влияния кислотной обработки на матрицу в данном исследовании учитывали свободную кислоту (избыток над стехиометрически необходимым количеством). Однако особо следует обратить внимание, что кислота в реакционном титансодержащем растворе будет содержаться в гораздо более высоких концентрациях, так как она высвобождается после гидролиза солей титана, поэтому при повторной апробации термохимической активации на каолините Шулеповского месторождения использовали как 10%-ную, так и 60%-ную (мас.) серную кислоту. Соотношение “материал (г) : : кислотный раствор (мл)” выбиралось аналогично условиям синтеза композита с TiO_2 , поэтому из монтмориллонита приготовлен 1 образец с соотношением 1 : 3, из каолинита – 2 образца с соотношением 1 : 3 и 1 : 6, из Шулеповского каолинита – образец с соотношением 1 : 3.

Выход активированного продукта из монтмориллонита составил 0.881 г/г, его обозначение M (1 : 3), выход из каолинита составил соответственно образца K (1 : 3) – 0.936 г/г каолинита, K (1 : 6) – 1.049 г/г каолинита. В табл. 2 представлено содержание основных компонентов в активированных образцах.

Первое, что следует отметить при сравнении значений в табл. 1 и 2, это снижение молярного соотношения основных структурообразующих оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с 0.95 у каолинита, до 0.9–0.83 и у монтмориллонита – с 0.25 до 0.17, т.е. можно предположить, что происходит растворение структурообразующего октаэдрического слоя тетраэдров. При этом в рассматриваемом диапазоне наблюдается прямая зависимость между значением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и количеством раствора серной кислоты. Далее, в образцах в значительном количестве присутствует сера, т.е. происходит образование сульфатов алюминия в материале, которые могут сорбировать влагу воздуха и образовывать кристаллогидраты. Содержание серы в активированном монтмориллоните составило 3.6 мас. %, что почти в 1.5 раза меньше, чем у као-

линита. Но содержание примесей металлов (в сумме 6.82 мас. %) может привести к образованию других сульфатов (не сульфата алюминия) и этим объяснить значительное количество серы в M (1 : 3). Уменьшилось значительно количество кислорода. Это, очевидно, связано с тем, происходит удаление адсорбированной, поверхностной и структурной воды, несмотря на то, что температура обработки ниже 700°C , но суммарное воздействие температуры и кислоты способствует разрушению структурообразующих слоев при более низкой температуре.

Результаты SEM (рис. 3) не показали существенных изменений поверхности: сохраняется чешуйчатая поверхность, свойственная глинистым минералам.

Влияние термокислотной обработки на адсорбционные свойства материалов оценивали по сорбции водяного пара нативными и активированными материалами, изотермы адсорбции водяного пара при 25°C приведены на рис. 4.

Для количественной оценки эффективности обработки по результатам эксперимента определили ёмкость моно слоя по БЭТ и предельную ёмкость при $P/P_s = 1$. В данном случае применимость уравнения БЭТ для расчета емкости моно слоя носит формальный характер, так как не соответствует предполагаемому механизму адсорбции воды, однако это было использовано для оценки емкости материалов при относительном давлении ниже 0.31 (табл. 3).

Сравнение изотермы явно продемонстрировало, насколько выше эффективность обработки каолинита: увеличение адсорбционной емкости монтмориллонита после активации не наблюдается практически во всем диапазоне относительных давлений. Широкая петля гистерезиса для активированного монтмориллонита вплоть до нулевых значений P/P_s может быть объяснена гидратацией сульфатов, образовавшихся в материале при обработке.

Изотермы водяного пара на образцах группы каолинита (рис. 4) подтверждают сделанные выше выводы о влиянии солей на удерживание водяного пара. Такое резкое повышение адсорбционной ветви изотермы можно было бы объяснить формированием значительного объема

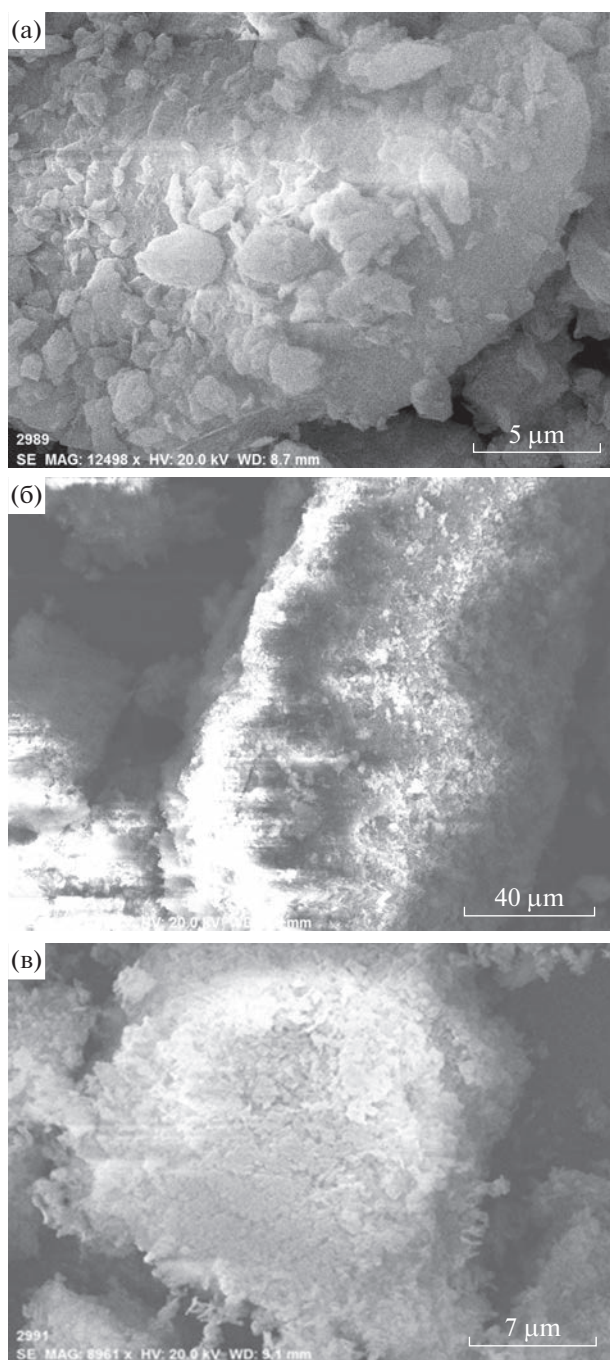


Рис. 3. Изображения поверхности активированных материалов, выполненные SEM: (а) М (1 : 3); (б) К (1 : 3); (в) К (1 : 6).

микропор [26], однако формирование такой структуры маловероятно для каолининовой матрицы. Также дальнейший вид изотермы (высокие значения емкости и вид гистерезиса) позволяют с большей вероятностью предположить процесс гидратации сульфатов. Высокие значения емкости начинаются с малого относительного давления. Более того, емкость образцов возрастает при

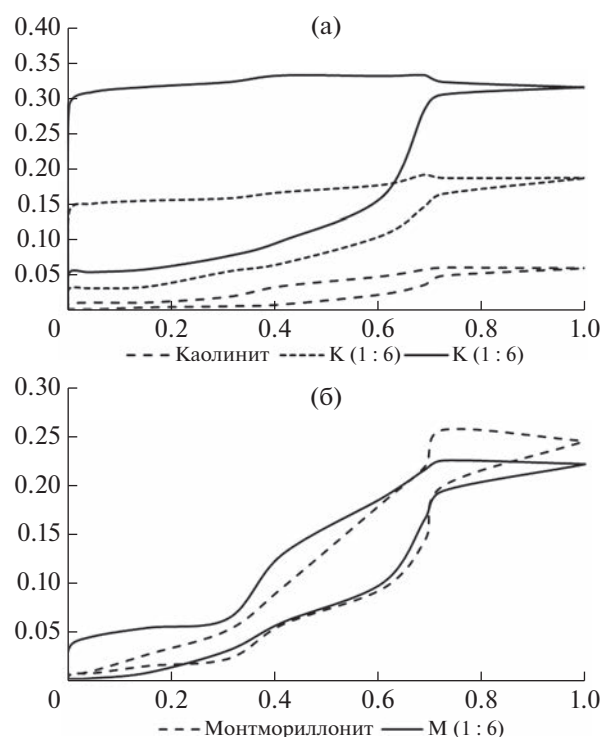


Рис. 4. Изотермы водяного пара нативными и активированными материалами на основе каолинита (а) и монтмориллонита (б).

увеличении количества серной кислоты, пошедшей на обработку.

Таким образом, исследования показали возможность получения адсорбционно-активных материалов термохимической обработкой каолинита для использования в качестве носителей слоя диоксида титана. Каолинит имеет преимущество в качестве носителя катализатора: при длительном хранении (в течении 3 лет) материалы на основе каолинита с нанесенным слоем диоксида титана сохраняют свои свойства, в то время как материалы на основе монтмориллонита снижают активность [27].

Для того, чтобы подтвердить воспроизводимость результатов для каолинита другого месторождения проведена аналогичная обработка каолинита Шулеповского месторождения Рязанской области: образцы выделенного из породы каолинита обрабатывали 10 и 60 мас. % серной кислотой с последующей термообработкой, образцы обозначены КШ-10 и КШ-60.

Для изучения адсорбционных свойств материалов экспериментально определены изотермы сорбции водяного пара и пара бензола (рис. 5).

Сравнение результатов адсорбции водяного пара показало, что изотермы активированных образцов проходят в поле значений, близком к изотерме К (1 : 3). Так емкость монослоя по БЭТ со-

Таблица 3. Адсорбционная емкость каолинита и монтмориллонита в нативном и активированном состоянии

Образец	Емкость монослоя по БЭТ, a_m , ммоль/г	Предельная емкость при $P/P_s = 1$, a_s , мг/г
Каолинит	0.25	60
К (1 : 3)	2.05	187
К (1 : 6)	2.92	316
Монтмориллонит	2.25	258
М (1 : 3)	2.03	221

Таблица 4. Параметры пористой структуры образцов

Образец	Параметры микропор, определенные по уравнению Дубинина–Радушкевича			$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г		Объем мезопор $V_{\text{ме}}$, см ³ /г	Предельный сорбционный объем V_s , см ³ /г
	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	полуширина микропоры x_0 , нм	пары бензола	водяной пар		
Каолинит	0.003	10.83	0.92	14.5	142	0.107	0.110
КШ-10	0.006	14.02	0.67	16.7	212	0.124	0.130
КШ-60	0.011	14.81	0.71	71.0	206	0.133	0.140

ставила для образцов КШ-60 и КШ-10 2.35 и 2.49 ммоль/г соответственно, а предельная емкость при $P/P_s = 1$ – 235 и 267 мг/г. При этом концентрация кислоты на адсорбционную активность по водяному пару существенно не повлияла.

Абсолютно иная картина наблюдается при адсорбции пара бензола: сравнимые значения получены для каолинита и образца КШ-10, а образец,

обработанный концентрированной кислотой, имеет более высокую активность по отношению к бензолу. Расчет параметров уравнения Дубинина–Радушкевича, удельной поверхности по БЭТ и параметров пористой структуры приведены в табл. 4.

Таким образом, адсорбция паров бензола на термохимически обработанном каолините подтвердила, что применение концентрированной кислоты позволяет сформировать адсорбционное пространство с удельной поверхностью, в 4 раза превышающей площадь поверхности каолинита. При этом необходимо отметить, что независимо от морфологических особенностей каолинитов различных месторождений, термохимическая активация позволяет сформировать схожие свойства материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каолинит – распространенный в природе глинистый минерал, широко используется в промышленности, при этом он не считается перспективным материалом для производства адсорбентов и носителей катализаторов из-за жесткой структуры 1 : 1, невысоких значений площади удельной поверхности, а главное, сложности методов активации материала. Монтмориллонит более известен в качестве катализатора и адсорбента, но в нативном состоянии также не выдерживает конкуренции с другими силикатными материалами, но считается, что монтмориллонит благодаря структуре 2 : 1 более подвержен ее изменению при химической обработке, чем каолинит.

Представленные выше результаты показали возможность повышения адсорбционной актив-

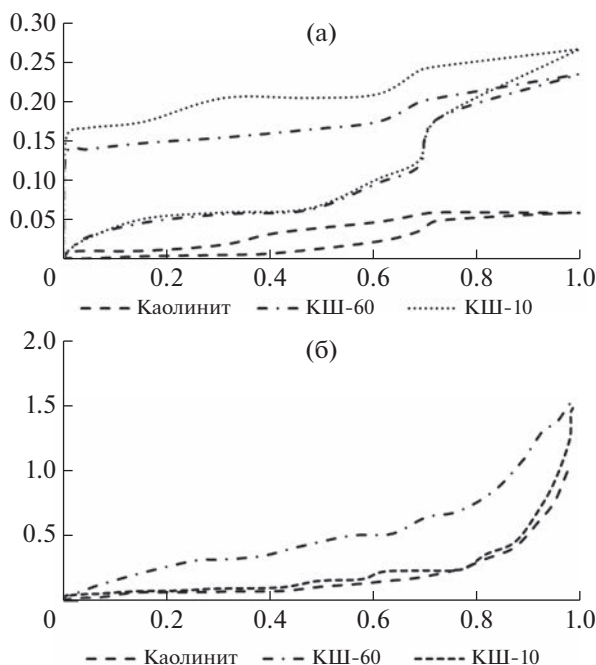


Рис. 5. Изотермы адсорбции паров воды (а) и бензола (б) на образцах активированного каолинита Шулеповского месторождения.

ности каолинита при воздействии концентрированной серной кислотой и последующим прокаливанием образца. Монтмориллонит при аналогичной обработке не продемонстрировал похожие свойства, адсорбционная активность по водяному пару осталась на уровне необработанного материала. Удельная поверхность каолинита возросла в 4 раза. Более того, результаты удовлетворительно воспроизведены при использовании каолинита двух различных месторождений, что свидетельствует о минимальном влиянии особенностей генезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 127–143.
2. Frey S.E., Destailats H., Cohn S. et al. // Indoor Air. 2015. V. 25. P. 210–219.
3. Augugliaro V., Loddo V., Pagliaro M. et al. Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO_2 / Cambridge CB4 0WF UK: The Royal Society of Chemistry, 2010. p. 278.
4. Kibanova D., Sleiman M., Cervini-Silva J., Destailats H. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 211–212. P. 233–239.
5. Stathatos E., Papoulis D., Aggelopoulos C.A., Panagiotaras D., Nikolopoulou A. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 211–212. P. 68–76.
6. Li G., Zhao X.S., Madhumita B. et al. // Separation and Purification Technology. 2007. V. 55. P. 91–97.
7. Комаров В.С. Новое в активации природных алюмосиликатов. In: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: ФАН, 1979. С. 186–193.
8. Du C., Yang H. // Colloid Interface Sci. 2012. V. 369(1). P. 216–222.
9. Swapna Mukherjee. The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment. Capital Publishing Company, 2013. XIX, 335 p. 98 illus., 9 illus. in color. — ISBN 978-94-007-6682-2 (HB), ISBN 978-94-007-6683-9 (e-book).
10. Carter C.B., Norton M.G. // Ceramic Materials: Science and Engineering. 2 nd Edition. — Springer, 2013. 775 p.
11. Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., CRMD, CNRS-Université d'Orléans, France. 2006. 1246 p.
12. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of Clay Science. 2nd Edition. Elsevier Ltd., 2013. 1674 p.
13. Yuan P., Thill A., Bergaya F. (eds.) Nanosized Tubular Clay Minerals Halloysite and Imogolite // Elsevier Ltd., 2016. 758 p.
14. Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. // Structures and mineralogy of clay minerals — в книге: Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. // Developments in Clay Science, V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
15. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 246 с.
16. Schoonheydt R.A., Johnston C.T. // Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals в книге: Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. // Developments in Clay Science. V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
17. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Активные центры поверхности слоистых силикатов // Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов. Киев: Наукова думка, 1986. С. 58–72.
18. Komadel P., Madejova J. // Acid Activation of Clay Minerals в книге: Handbook of Clay Science. Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. Developments in Clay Science. V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
19. Heller-Kallai L. // Thermally modified clay minerals Minerals в книге: Handbook of Clay Science Edited by Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. // Developments in Clay Science. V. 1 r 2006 Elsevier Ltd.
20. Li J., Wu F., Mailhot G., Deng N. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 174. P. 368–374.
21. Pace E.L. Thermodynamics of adsorption and experimental measurements // В книге: Solid-Gas Interface. N.Y.: Marcel Dekker, 1967. p. 107.
22. Kon'kova T.V., Alekhina M.B., Mikhailichenko A.I., Kandelaki G.I., Morozov A.N. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 3. P. 326–330.
23. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Bityutskaya L.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 2. P. 203–206.
24. Dubinin M.M. // Carbon. 1989. V. 27. № 3. P. 457–467.
25. Характеристика основных групп глинистых материалов (<http://polyera.ru/glinistyie-mineraly/2150-harakteristiki-osnovnyh-grupp-glinistyih-mineralov-chast-1.html>).
26. Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes // A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons. New York.
27. Bondarenko V., Ruello M.L., Bondarenko A. // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 47. P. 133–138.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ ТРИПТОФАНА ВОЛОКНОМ ФИБАН А-1

© 2023 г. Е. В. Азарова^а, И. В. Воронюк^{а, *}, Т. В. Елисеева^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

В работе исследована возможность применения волокнистого высокоосновного материала ФИБАН А-1 (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Белоруссии”, Беларусь) как сорбента триптофана из водных растворов. Проведен анализ емкостных характеристик анионообменников в форме гранул и волокон с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных групп относительно выбранной аминокислоты. Определено влияние рН среды на поглощение аминокислоты пропаноновой кислотой волокном А-1. Методом ИК-спектроскопии подтвержден факт закрепления аминокислоты из растворов с рН ~ 5.0–5.5 за счет перезарядки цвиттер-иона ОН-группами сорбента. Установлены особенности равновесия и кинетики сорбции триптофана в растворах со значением рН, близким к изоэлектрической точке. На основе анализа изотерм сорбции аминокислоты при разных температурах установлен мономолекулярный механизм процесса поглощения сорбтива, а также его эндотермический характер. Кинетические характеристики сорбции триптофана свидетельствуют о существенном вкладе стадии внешней диффузии в скорость исследуемого процесса.

Ключевые слова: аминокислота, равновесие, кинетика, сорбция, ионообменное волокно, ионообменник

DOI: 10.31857/S0044185623700602, **EDN:** PRBJJA

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные технологии извлечения, выделения, очистки и концентрирования веществ широко используются в различных областях промышленности. Для интенсификации и оптимизации таких технологий одним из ключевых факторов является выбор подходящего сорбента и условий его использования. Применение ионообменных материалов для извлечения и концентрирования аминокислот отмечено в большом числе исследований [1–10]. Ввиду особенностей строения аминокислот в зависимости от рН среды можно использовать как катионо-, так и анионообменники [3–9]. При этом механизм поглощения таких органических соединений многообразен и зависит не только от типа ионообменника, но и от функциональных групп и ионной формы сорбтива [7–9]. Большинство подобных исследований проводятся с использованием сорбентов в виде гранул. Так как гидратированные молекулы аминокислот больше по размеру, чем минеральные ионы, исследователи часто сталкиваются с внутридиффузионными ограничениями при сорбции

таких веществ, что значительно снижает эффективность применения ионообменников. Альтернативой гранульным сорбентам могут быть ионообменники в виде волокон. Эффективность использования сорбентов в такой форме отмечена при сорбции некоторых неорганических веществ [11–14].

Целью настоящей работы было установление особенностей сорбции гетероциклической аминокислоты, на примере триптофана, из водных растворов анионообменным волокном ФИБАН А-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе представлены исследования системы водный раствор триптофана – высокоосновный анионообменник. Триптофан – 2-амино-3-(3-индолил)пропионовая кислота – представляет собой гетероциклическую аминокислоту, рН которой в изоэлектрической точке составляет 5.89, константы ионизации функциональных групп: $pK_a(\alpha\text{-COOH}) = 2.36$ и $pK_b(\alpha\text{-NH}_2) = 9.42$ [15].

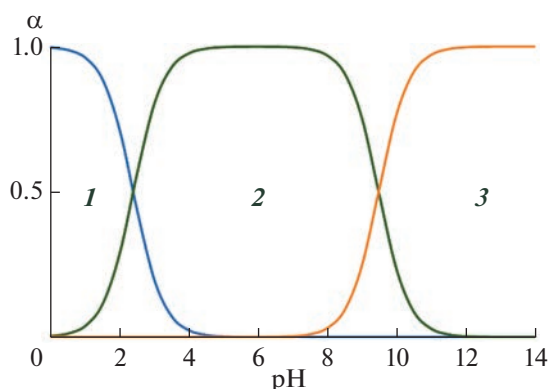


Рис. 1. Диаграмма распределения ионных форм триптофана в зависимости от pH: 1 – однозарядный катион; 2 – цвиттер-ион; 3 – однозарядный анион.

Основные исследования проводились при pH раствора ~5.2–5.4, что, согласно диаграмме распределения ионных форм триптофана (рис. 1), говорит о присутствии в растворе аминокислоты преимущественно в виде цвиттер-иона. Концентрацию сорбтива в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны 277 нм на приборе спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ “Спектр”, Россия). В качестве сорбентов выбраны представители высокоосновных анионообменников разной формы: гранульный Purolite A-520E и волокнистый ФИБАН А-1 (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь), их некоторые физико-химические характеристики представлены в табл. 1 [16, 17].

Сорбцию аминокислоты из водных растворов высокоосновными анионообменниками исследовали в статических условиях с контролем скорости перемешивания и температуры, используя орбитальный шейкер-инкубатор BioSan ES-20/60. Изучение кинетики поглощения сорбтива волокном ФИБАН А-1 проводили методом ограничен-

ного объема при соотношении массы сорбента к массе раствора 1 : 400. Равновесные характеристики определены путем анализа изотерм сорбции, полученных методом переменных концентраций.

Оценка структурных изменений в матрице сорбента после поглощения аминокислоты проводилась на основе сравнения инфракрасных спектров сорбента в ОН-форме и сорбента после поглощения триптофана. Спектры получены на приборе Brucker VERTEX-70 в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования особенностей сорбции аминокислот гранульными анионообменниками, в частности триптофана, широко представлены в ряде работ [7–10]. В настоящей работе проведено сравнение емкостных характеристик сорбентов с функциональными группами в виде четвертичных аммониевых оснований в форме гранул (Purolite 520E) и в форме волокон (ФИБАН А-1). Определение сорбционной способности выбранных анионообменников проводилось в одинаковых условиях, концентрация триптофана в водном растворе составляла 2×10^{-3} моль/дм³, скорость перемешивания раствора – 250 об./мин, температура – 298 ± 2 К. При сопоставимых емкостях по минеральным ионам емкости сорбентов по триптофану отличаются для гранульного 520E и волокнистого А-1 материалов и составляют 0.18 и 0.63 ммоль/г, соответственно. Таким образом, при прочих равных внешних условиях анионообменники в форме волокон имеют большее сродство к крупным органическим молекулам, чем гранульные. Далее в работе оценены равновесные и кинетические характеристики сорбции триптофана волокном ФИБАН А-1 в статических условиях.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбентов, используемых в работе

Анионообменник	ФИБАН А-1	Purolite A-520E
Матрица	Полипропиленовое волокно с привитым сополимером стирола и дивинилбензола	Полистирол, сшитый дивинилбензолом макропористого типа
Полная обменная емкость, минимум ммоль/г	2.7	2.5 (Cl-форма)
Влагосодержание, %	63.5	49–56
Ионная форма	Cl-форма	Cl-форма
Рабочий интервал температур, °С	0–100	0–100
Функциональные группы	Четвертичное аммониевое основание	Четвертичное аммониевое основание
Рабочий диапазон pH	0–14	

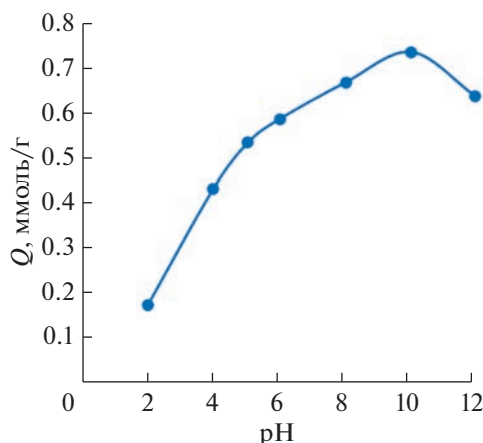


Рис. 2. Зависимость емкости анионообменника ФИБАН А-1 по триптофану от pH раствора ($C_0 = 2 \times 10^{-3}$ моль/дм³).

Установлено влияние pH среды на поглощение триптофана исследуемым сорбентом (рис. 2). Результаты показывают наличие максимума сорбционной емкости волокна относительно аминокислоты в области pH 8–10. Данное явление закономерно как для гранульных, так и волокнистых анионообменников и определяется природой сорбтива и сорбента. В сильноокислой среде триптофан, согласно диаграмме распределения ионных форм (рис. 1), находится в форме катиона, что препятствует поглощению аминокислоты по механизму ионного обмена исследуемым типом ионообменника. Наиболее вероятно закрепление молекулы аминокислоты по ионообменному механизму либо в форме цвиттер-иона, либо форме аниона. Первый механизм возможен только в случае, если анионообменник находится OH-форме, при этом может протекать закрепление сорбтива в матрице сорбента за счет его перезарядки из цвиттер-иона в форму аниона [8]. В щелочных средах триптофан присутствует преимущественно в виде аниона, поэтому наблюдается рост емкости исследуемого волокна в об-

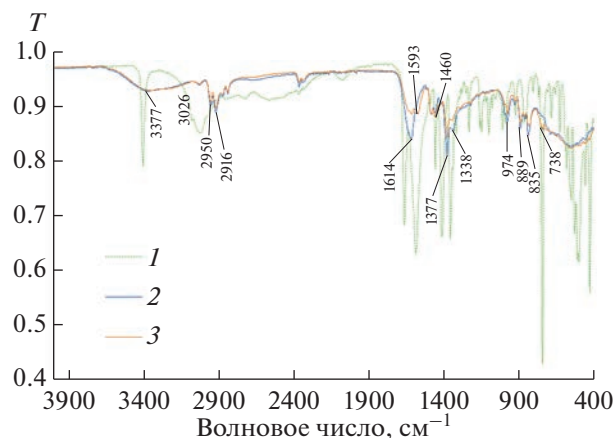
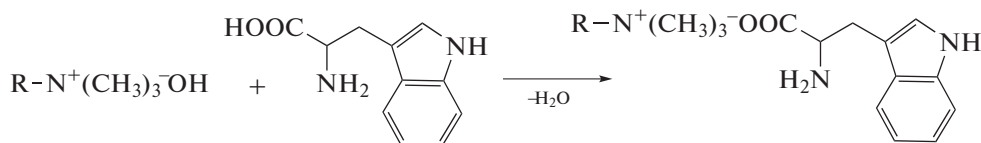


Рис. 3. ИК-спектры триптофана (1), волокна А-1 в гидроксильной форме (2) и волокна А-1 после сорбции триптофана (3).

ласти pH 5–10. При pH > 10 возможна конкурентная сорбция OH[−] ионов, что снижает емкостные характеристики А-1 относительно аминокислоты.

Для подтверждения поглощения триптофана волокном А-1 в нейтральных средах проведен структурно-групповой анализ сорбента до и после сорбции методом инфракрасной спектроскопии (рис. 3).

Участие функциональных групп сорбента в процессе поглощения триптофана по ионообменному механизму подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения в области 2916, 1614, 1377 и 974 см^{−1}, характеризующих колебания связи C–O–H и O–H групп, связанных с четвертичным азотом [18, 19]. Присутствие молекул сорбата в матрице волокна подтверждается наличием пика 1593 см^{−1}, что соответствует колебаниям связи N–H у ароматических кислот и подтверждает наличие аминокислоты в фазе сорбента. Таким образом, схему закрепления триптофана на волокне ФИБАН А-1 в OH-форме в нейтральных и слабощелочных средах можно представить в виде:



Далее проводили исследование равновесной сорбции выбранной аминокислоты в статических условиях методом переменных концентраций при температурах 298 и 313 ± 2 К и скорости перемешивания раствора 250 об./мин. Диапазон концентраций варьировался от 1 × 10^{−3} до 2,5 × 10^{−2} моль/дм³ и был ограничен растворимостью сорбтива в воде

[15]. Полученные изотермы сорбции триптофана исследуемым волокном представлены на рис. 4.

Установлено, что сорбция аминокислоты при температуре 298 ± 2 К характеризуется формированием мономолекулярного слоя на поверхности сорбента. В области концентраций, близких к пределу растворимости, отмечен рост емкости,

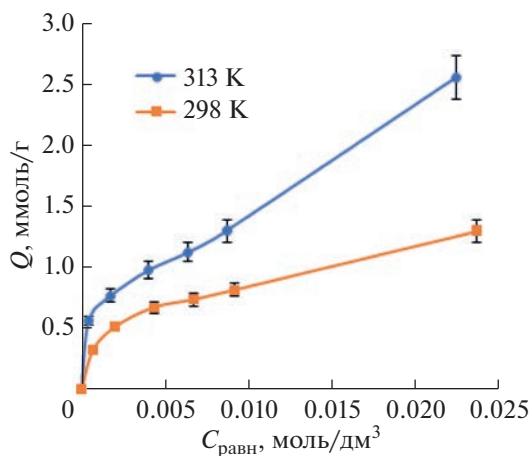


Рис. 4. Изотермы сорбции триптофана анионообменником ФИБАН А-1 при разной температуре.

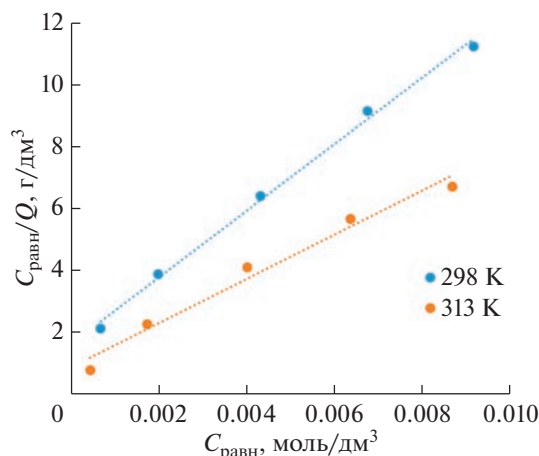


Рис. 5. Изотермы сорбции триптофана волокном А-1 при разных температурах в координатах линеаризованного уравнения Ленгмюра.

что, возможно, связано с формированием полимолекулярных слоев на поверхности сорбента. Более очевидна возможность полимолекулярной сорбции при температуре 313 ± 2 К. Отмечено, что увеличение температуры приводит к росту емкости во всем диапазоне исследуемых концентраций, что свидетельствует об эндотермическом характере поглощения триптофана.

Оценка полученных равновесных характеристик сорбции аминокислоты проведена с применением формального подхода, основанного на использовании уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [20]:

$$Q = Q_{\max} \frac{bC_{\text{равн}}}{1 + bC_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация сорбтива в растворе, моль/дм³; Q — величина сорбции при равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, ммоль/г; $Q_{\max}$ — величина предельной сорбции, соответствующая заполнению мономолекулярного слоя, ммоль/г.

Для расчета равновесных параметров сорбции проводили линеаризацию изотерм сорбции триптофана в координатах линеаризованного уравнения Ленгмюра (2):

$$\frac{C_{\text{равн}}}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} C_{\text{равн}} + \frac{1}{bQ_{\max}}. \quad (2)$$

Полученные зависимости представлены на рис. 5.

Коэффициенты корреляции и равновесные параметры сорбции представлены в табл. 2. Расчет энергии сорбционного процесса проводили по формуле:

$$-\Delta G = RT \ln b. \quad (3)$$

Расчет энтальпии процесса поглощения сорбтива проводили по уравнению Вант–Гоффа:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{b_{T_2}}{b_{T_1}}. \quad (4)$$

Зная значения энергии и энтальпии сорбции, рассчитывали величину энтропии по уравнению (5):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (5)$$

Полученные значения $Q_{\max}$ хорошо коррелируют с данными, полученными в ходе эксперимента. Рассчитанные равновесные характеристики подтверждают самопроизвольность процесса, больший вклад в выигрыш энергии вносит энтропийный фактор.

Помимо определения равновесных характеристик сорбции триптофана волокном А-1 в работе исследованы и некоторые особенности кинетики его поглощения (рис. 6а–6в). Согласно кинетическим кривым, представленным в координатах $F-t$, где $F = Q/Q_{\max}$ — степень завершенности сорбционного процесса, время достижения равновесного состояния в системе анионообменник —

Таблица 2. Равновесные параметры сорбции триптофана волокном А-1, полученные путем линеаризации изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра

T , К	R^2	$Q_{\max}$, ммоль/г	b	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль · К)
298	0.996	0.93	653	16	11	0.09
313	0.977	1.41	812	17		0.09

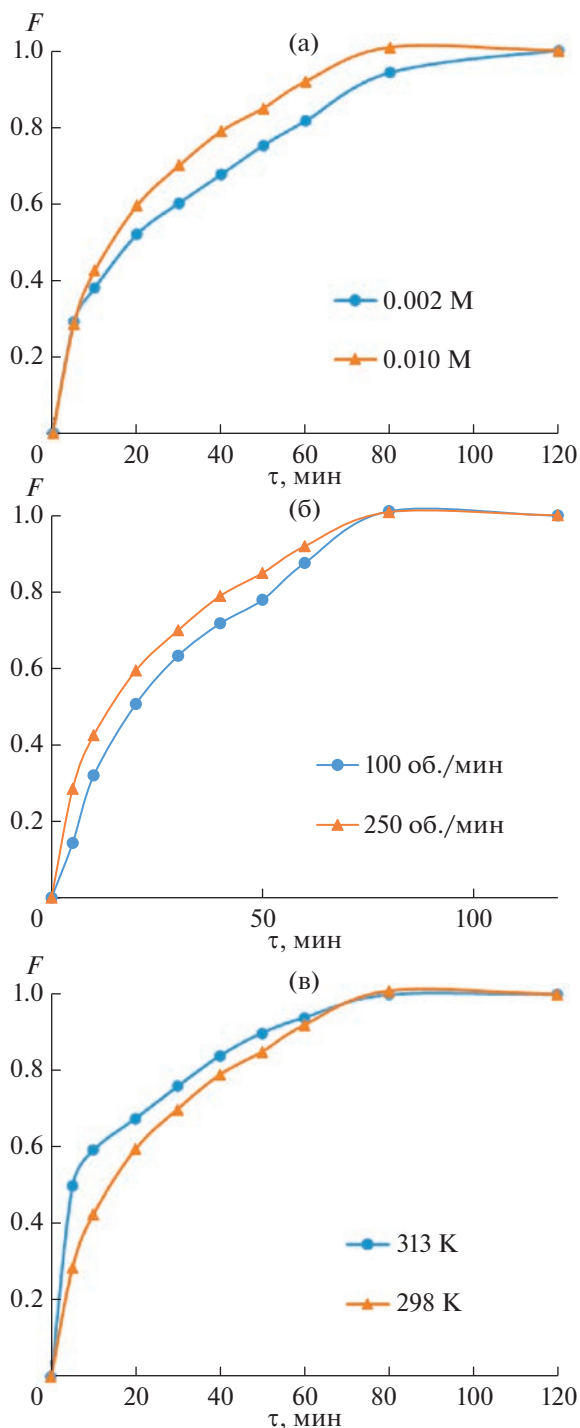


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции триптофана анионообменником ФИБАН А-1: (а) при разной концентрации раствора триптофана (298 ± 2 К, 250 об./мин); (б) при разной скорости перемешивания (298 ± 2 К, 0.01 М); (в) при разной температуре раствора (250 об./мин, 0.01 М).

раствор аминокислоты составляет от 80 до 120 мин в зависимости от условий эксперимента.

Установлено, что на скорость достижения равновесия в системе раствор триптофана – волокно влияют скорость перемешивания раствора, концентрация раствора сорбтива и температура. Зависимость угла наклона кинетической кривой сорбции аминокислоты и времени достижения равновесия от рассматриваемых в работе параметров свидетельствует о существенном влиянии внешнEDIFFУЗИОННЫХ ограничений при поглощении сорбтива [21, 22].

Таким образом, волокнистый ионообменник ФИБАН А-1 может быть использован для извлечения триптофана, при этом геометрическая форма сорбента определяет его лучшие емкостные характеристики, а также высокую скорость установления сорбционного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлена возможность применения волокнистых анионообменных материалов для извлечения из водных растворов триптофана как представителя гетероциклических аминокислот. Вследствие особенностей геометрической формы сорбента функциональные группы находятся преимущественно на его поверхности, что приводит к большему сродству к аминокислотам по сравнению с гранулярными аналогами.

Поглощение триптофана анионообменником в ОН-форме в нейтральных и слабокислых средах возможно за счет перезарядки цвиттер-иона сорбтива, в щелочных средах сорбция идет за счет ионного обмена между функциональной группой сорбента и анионом аминокислоты. Закрепление триптофана в виде аниона при рН раствора ~5.2–5.4 подтверждается анализом ИК-спектров аминокислоты и волокна до и после поглощения сорбтива.

Сорбция триптофана характеризуется формированием мономолекулярного слоя, что подтверждено высокими коэффициентами корреляции его изотерм сорбции, представленных в линейных координатах уравнения Ленгмюра. При поглощении аминокислоты на энергию сорбционного процесса существенно оказывает влияние энтальпийный фактор, а поглощение сопровождается эндотермическим эффектом.

Преимущественное расположение функциональных групп на поверхности сорбента приводит также к высокой скорости поглощения триптофана волокном ФИБАН А-1. При этом интенсификация сорбционного процесса может осуществляться за счет увеличения скорости перемешивания, концентрации сорбтива и температуры раствора. Такие закономерности характерны при наличии внешнEDIFFУЗИОННЫХ огра-

ничений при сорбции веществ ионообменными материалами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01480, <https://rscf.ru/project/22-29-01480>.

Авторы выражают благодарность А.П. Поликарпову и А.А. Шункевичу (“Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси”, Беларусь) за предоставленные образцы волокна Фибан А-1.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Чикина Г.А., Мягкого О.Н. Воронеж: ВГУ, 1984. 372 с.
2. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. 154 с.
3. Гапеев А.А., Бондарева Л.П., Астапов А.В., Корниенко Т.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 436–441. <https://doi.org/10.7868/S0044185616040112>
4. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Домарева Н.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 2. С. 323–327.
5. Харина А.Ю., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1571–1577. <https://doi.org/10.31857/S0044453721100125>
6. Куваева З.И., Каранкевич Е.Г. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2021. Т. 57. № 3. С. 278–285. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-278-285>
7. Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Лисицына С.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 1. С. 34–40. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9018>
8. Хохлов В.Ю. Диссертация ... доктора химических наук: 02.00.04 – физическая химия. Воронеж, 2008. 315 с.
9. Хохлова О.Н., Каширцева Е.Р., Хохлов В.Ю., Трунаева Е.С. // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 581–587. <https://doi.org/10.31857/S0044453721040130>
10. Селеменев В.Ф., Беланова Н.А., Назарова А.А. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2022. № 4. С. 36–43.
11. Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Обидов Б.А., Нифталиев С.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 588–594. <https://doi.org/10.31857/S0044185621060164>
12. Перегудов Ю.С., Плотникова С.Е., Горбунова Е.М. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 3. С. 347–359. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3468>
13. Дроздобужская С.В., Широкая А.А., Соловьев С.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 11. С. 117–125. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196211.5982>
14. Буцких Е.А., Воронюк И.В., Елисеева Т.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 133–138.
15. PubChem National center for biotechnology information Tryptophan: [сайт]. – URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tryptophan> (дата обращения 24.01.2023).
16. Purolite® – Пьюролайт А520Е <https://www.purolite.com/product/ru/a520e> (дата обращения 24.01.2023).
17. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси. ФИБАН А-1. Свойства. URL: <http://ifoch.by/research/fiban/A1.html> (дата обращения 21.01.2022).
18. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
19. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: “Высшая школа”. 1971. 264 с.
20. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Ред. Парфит Г., Рочестер К. М.: Мир. 1986. 488 с.
21. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962. 490 с.
22. Самсонов Г.В., Тростянская Е.В., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ В КАЧЕСТВЕ АФФИННОГО ЛИГАНДА ДЛЯ ГЛЮКОЗЫ

© 2023 г. И. С. Гаркушина^а*, А. С. Панюта^а, П. Ю. Морозова^а, А. А. Осипенко^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
В.О., Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: irin-g16@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Разработан метод синтеза гранульных полимерных сорбентов, обладающих аффинными по отношению к глюкозе сорбционными центрами, сформированными молекулами борной кислоты, на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. Установлены участие борной кислоты в качестве дополнительного сшивающего агента, влияние количества введенного лиганда на морфологию поверхности гранул и физико-химические свойства полимерных сорбентов. Выявлено, что данная модификация полимерной матрицы способствует увеличению сродства сорбционной поверхности и ее адсорбционной способности к связыванию глюкозы в динамическом режиме, а также высокой селективности по сравнению с сорбцией структурного аналога — фруктозы. В дальнейшем это может быть использовано при разработке метода выделения глюкозы из многокомпонентного раствора и сорбционного метода разделения сахаров.

DOI: 10.31857/S0044185623700614, EDN: VFENJM

ВВЕДЕНИЕ

Использование селективных сорбентов актуально во многих сферах применения, таких как выделение и очистка целевых компонентов [1–7], распознавание индивидуальных веществ [8–10], а также водоочистка [11–13]. Один из путей создания селективных сорбционных центров полимерных сорбентов заключается во вшивании в полимерную матрицу аффинных лигандов, избирательно связывающих целевое вещество. В качестве аффинного лиганда для полигидроксил-содержащих соединений может быть использована борная кислота (БК), так как она способна образовывать боратные комплексы (боратные эфиры) с соединениями, имеющими две гидроксильные группы в цис-положении.

Хорошо изучено образование комплексов БК с поливиниловым спиртом при синтезе полимеров [14–16]. Кроме того, авторы [14] использовали молекулы БК в качестве сшивающего агента для синтеза геля поливинилового спирта, который проявил хорошие эластичные свойства, подобные каучуку. Просанов и др. исследовали структуру комплекса поливинилового спирта и БК и установили образование неорганических полимерных цепей $(-O-B(OH)-)_n$ в составе ги-

бридного интерполимерного комплекса с ПВС [15]. Хонг и др. улучшили механические свойства поливинилспиртовых волокон за счет получения методом сухо-мокрого прядения с сшивкой БК и показали, что степень сшивки БК с ПВС увеличивается с ростом содержания БК [16]. А также БК, содержащая изотопы бора, была использована в качестве сшивающего агента при создании полимерного материала на основе акрилового мономера 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) для применения в лучевой терапии рака [17]. Авторы показали, что БК действует как сшивающий агент, а более высокая концентрация БК приводит к более высоким выходам продуктов реакции полимеризации.

Поскольку БК также образует боратные комплексы с глицерином, манитом и глюкозой [18, 19], что применяется в методах их определения, то молекулы БК можно использовать в качестве лиганда для этих веществ, например для глюкозы.

Кристаллическая глюкоза в виде ангидрата или моногидрата находит широкое применение в пищевой промышленности, а также в медицине и биотехнологии. Производство глюкозы осуществляется путем ферментативного [20] или кислотного гидролиза крахмалосодержащих растений, например, кукурузы или пшеницы, с по-

следующей многостадийной очисткой от примесей и кристаллизацией. Кроме того, разрабатываются новые методы получения глюкозы, например, из древесины березы, в котором делигнификация предгидролизованной древесины в сочетании с сернокислотным гидролизом приводит к высоким выходам (80.4–83.5%) [21]. Однако, полученные таким способом растворы глюкозы содержат дополнительные примеси, в том числе фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола и фурилетилкетона. Поэтому актуальной проблемой является селективное извлечение глюкозы из многокомпонентного раствора после ферментации или гидролиза, что в дальнейшем позволит снизить многостадийность процесса очистки и, соответственно, стоимость производства.

Целью данного исследования являлось создание полимерных сорбентов, обладающих аффинными по отношению к глюкозе сорбционными центрами, сформированными молекулами борной кислоты в качестве лиганда, на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

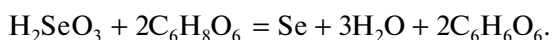
Материалы

ГЭМА, ЭГДМА, селенистая кислота, аскорбиновая кислота, поли(винилпирролидон) (ПВП), БК, аргон, персульфат аммония, бутанол, этанол, пикриновая кислота, глюкоза, карбонат натрия, хлорид натрия использовались без предварительной очистки.

Синтез полимерных сорбентов в эмульсиях пикеринга

Синтез гранульных полимерных сорбентов на основе ГЭМА и ЭГДМА осуществлялся методом свободной радикальной эмульсионной полимеризацией в эмульсиях Пикеринга [22]. Такой метод получения гранульных сорбентов позволяет создавать сетчатые полимеры, обладающие меньшей токсичностью по сравнению с полимерами, синтезированными традиционной эмульсионной полимеризацией, за счет использования наночастиц вместо поверхностно-активных веществ [23]. В качестве стабилизатора полимер-мономерных капель использовали наночастицы селена (Se).

Наночастицы Se были синтезированы в результате окислительно-восстановительной реакции:



Для придания наночастицам устойчивости в растворе и сродства к обеим фазам эмульсии был использован ПВП ($M_w = 55000$ г/моль) в концентрационном соотношении ПВП / Se = 10 мас. %/1 мас. %.

В коллоидный раствор объемом 10 мл с концентрацией нанокомпозитов Se-ПВП 0.42 мг/мл

последовательно вводили 2.4 мл ГЭМА — для синтеза контрольного полимера (КП) или 1.2 мл — для синтеза аффинных полимеров, 0.6 мл ЭГДМА при постоянном перемешивании (200 об./мин) в инертной атмосфере аргона. Для синтеза аффинных сорбентов в полимеризационную смесь в качестве лиганда вводилась борная кислота в количествах 4 мол. % (АФФ-4), 6 мол. % (АФФ-6) и 8 мол. % (АФФ-8) вместе с дополнительным объемом 1.2 мл ГЭМА, количество борной кислоты было рассчитано исходя из общего количества сомономеров. Содержание мономеров в полимеризационной смеси составляло 30% по массе, соотношение ГЭМА и ЭГДМА — 86 и 14 мол. %, соответственно. В качестве инициаторной системы использовали персульфат аммония и аскорбиновую кислоту в количестве 1 мас. % от содержания мономеров. После формирования гранул (через 6.5–7.5 мин после введения инициаторной системы) в реакционную смесь ввели 4 мл бутанола. Синтез осуществлялся при 37°C в течение 1 ч. Затем полученные полимеры были помещены в термостат на 16 ч при 37°C.

Очистка синтезированных полимеров от мономеров и олигомеров, а также регенерация после сорбции осуществлялись следующим образом: сорбент промывался 3 раза дистиллированной водой в количестве 200 мл, затем помещался в стеклянный стакан на 1 л с дистиллированной водой на 24 часа, далее помещался в этиловый спирт на 1 ч и промывался на воронке Шотта этиловым спиртом и водой (3 раза). Далее отбирали аликвоту раствора и определяли наличие побочных продуктов в случае отмывки от мономеров и олигомеров спектрофотометрически, в случае регенерации после сорбции по качественной реакции восстановления пикриновой кислоты.

Определение выхода и физико-химических свойств синтезированных полимеров

Выход (%) синтезированных полимеров был рассчитан следующим образом:

$$\text{Выход} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{теор}}} \times 100,$$

где m_{exp} — масса синтезированного полимера, г;
 $m_{\text{теор}}$ — теоретическая масса полимера, г.

Для расчета выходов гранул полимерных сорбентов по фракциям, гранулы сушили до постоянного веса, фракционировали с помощью молекулярных сит и взвешивали на аналитических весах. Выходы фракций с различным диаметром гранул были рассчитаны согласно:

$$\text{Выход фракции} = \frac{m_{\text{фр}}}{m_{\text{exp}}} \times 100,$$

где $m_{\text{фр}}$ — масса фракции полимера, г.

Коэффициент однородности был рассчитан согласно формуле:

$$K_{\text{одн}} = \frac{d_{40}}{d_{\text{эф}}},$$

где d_{40} — размер ячейки сита, задерживающего суммарно 40% сорбента, мм, $d_{\text{эф}}$ — эффективный размер зерна равный размеру ячейки сита, задерживающего суммарно 90% сорбента, мм.

Для изучения физико-химических свойств гранульных сорбентов использовали фракцию 160–315 мкм.

Насыпную плотность сорбентов, ρ_n , в сухом состоянии определяли весовым методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ сорбента. Насыпную плотность в сольватированном состоянии, $\rho_n^{\text{наб}}$, определяли гравиметрическим методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ сорбента, предварительно набухшего в воде. Данная величина включает в себя истинную плотность сорбентов, пустоты (пористость) и межчастичное пространство.

Истинную плотность, ρ_i , полимеров в сольватированном состоянии исследовали методом пикнометрии. Пикнометрию проводили при комнатной температуре. Для равномерного смачивания пикнометра жидкостью его тщательно мыли хромовой смесью, затем водой, ополаскивали дистиллированной водой, спиртом и высушивали. Далее пикнометр взвешивали, наполняли исследуемым полимером и определяли массу. Затем наполняли пикнометр жидкостью (дистиллированной водой) сначала 0.5 объема для вытеснения воздуха, а далее до калибровочной метки и определяли массу пикнометра с сорбентом и водой. Для определения объема пикнометра с жидкостью его заливали до метки и взвешивали.

Истинную плотность сорбента рассчитывали по формуле:

$$\rho_i = \frac{m_{\text{сорб}}}{V_{\text{сорб}}} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{пж}} - V_{\text{ж}}} = \frac{m_6 \times \rho_{\text{ж}}}{m_5 - (m_3 - m_2)},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — плотность пикнометрической жидкости при температуре в условиях эксперимента (1 г/см³), г/см³; $V_{\text{пж}}$ и $V_{\text{ж}}$ — уточненный объем жидкости в пикнометре и объем измеряемой жидкости, мл; m_1 , m_2 , m_3 и m_4 — масса пикнометра, масса пикнометра с сорбентом, масса пикнометра с сорбентом и водой и масса жидкости с пикнометром, соответственно, г; m_5 — масса жидкости в пикнометре, г:

$$m_5 = m_4 - m_1,$$

m_6 — масса набухшего сорбента, г:

$$m_6 = m_2 - m_1.$$

Суммарные объемы пор сорбентов, определенных в набухом состоянии, $W_{0, \text{сум}}$ (см³/г), рассчитывались согласно уравнению:

$$W_{0, \text{сум}} = \frac{V_{\text{р}}/V_{\text{п}} - \alpha_{\text{наб}}}{(1 + \alpha_{\text{наб}})\rho_i},$$

где $V_{\text{р}}$ — объем растворителя в порах, мл; $V_{\text{п}}$ — объем полимера, мл; $\alpha_{\text{наб}}$ — степень набухания.

Объем растворителя в порах, $V_{\text{р}}$ (мл), рассчитывался по формуле:

$$V_{\text{р}} = \frac{m_8}{\rho_{\text{ж}}},$$

где m_8 — масса растворителя в порах набухшего полимера, г:

$$m_8 = m_5 + m_6 - m_7,$$

где m_7 — масса набухшего сорбента с жидкостью в пикнометре, г:

$$m_7 = m_3 - m_1.$$

Объем полимера, $V_{\text{п}}$ (мл), определялся в набухом состоянии без учета растворителя в порах:

$$V_{\text{п}} = \frac{m_6 - m_8}{\rho_i}.$$

Степень набухания была рассчитана согласно формуле:

$$\alpha_{\text{наб}} = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} = K_{\text{наб}} - 1,$$

где $m_{\text{сух}}$ — масса полимера в сухом состоянии, г; $m_{\text{наб}}$ — масса полимера в набухом состоянии, г.

Пористость сорбентов (%) рассчитывали, как:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_i}\right) \times 100.$$

Коэффициент набухания сорбентов определяли как отношение между объемом набухшего до состояния равновесия ($V_{\text{наб}}$, мл) сорбента к объему сухого сорбента ($V_{\text{сух}}$, мл).

Сканирующая электронная микроскопия

Морфология полимеров была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На образцы для СЭМ напыляли 15 нм слой золота в приборе Q150T Plus metal sputtering device (Quorum Technologies). Материал изучали в сканирующем электронном микроскопе AURIGA FIB-SEM workstation ("Carl Zeiss & MT", Германия) с SE детектором в диапазоне увеличения 53–50000.

Изотермы сорбции глюкозы

Эксперименты по исследованию изотерм сорбции глюкозы проводились в статических

условиях при комнатной температуре из физиологического раствора. Навески сорбентов (10 мг) были помещены во флаконы (10 мл) с физиологическим раствором (0.5 мл) и оставлены для набухания на сутки. Далее к набухшим сорбентам были присоединены растворы сорбтива с концентрациями: 2.77, 3.88, 5.55, 6.66, 8.33, 9.44, 11.1, 13.9, 16.6, 22.2 ммоль/л; и помещены на перемешивающее устройство на 16 ч при комнатной температуре.

Равновесную концентрацию глюкозы в растворе определяли по предварительно оптимизированному методу восстановления сахарами пикриновой кислоты до пикраминовой кислоты, основанному на [24]. В каждую пробирку, содержащую глюкозу (0.1 мг) в качестве добавки и исследуемый раствор глюкозы (1 мл), присоединили пикриновую кислоту (1 мл, 1 мас. %) и Na_2CO_3 (3 мл, 20 мас. %). Раствор сравнения готовился таким же образом, но вместо исследуемого раствора глюкозы был использован физиологический раствор того же объема. Все пробирки с растворами глюкозы и с раствором сравнения были выдержаны 8 мин в кипящей водяной бане и затем охлаждены до комнатной температуры. Измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu 1900i (Япония) при длине волны 550 нм. Длина волны была определена по предварительно исследованным спектрам поглощения проб, полученных из растворов известных концентраций глюкозы, выбор длины волны был осуществлен по установленной зависимости между оптической плотностью и концентрацией глюкозы. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности от концентрации глюкозы в физиологическом растворе сохраняла линейность до 5.0 ммоль/л.

Сорбционная емкость сорбентов (моль/кг) была рассчитана согласно формуле:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m},$$

где C_0 и C_{eq} — исходная и равновесная концентрации сорбтива, соответственно, ммоль/л; V — объем раствора, мл; m — масса сухого сорбента, г.

Теоретические модели изотерм сорбции

Для анализа изотерм сорбции были использованы следующие модели: модель Фрейндлиха [25–27] и Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) [28, 29].

Модель Фрейндлиха основана на взаимодействии молекул сорбтива с гетерогенной сорбционной поверхностью [30, 31] и описывается уравнением:

$$q_{eq} = K_F \times C_{eq}^{1/n_f},$$

где K_F — константа Фрейндлиха, относящаяся к степени сродства (адсорбционная способность), $1/n_f$ — индекс (фактор) гетерогенности. Модель Фрейндлиха удовлетворительно применяется при

низких концентрациях сорбтива. Обычно, при сорбции фактор гетерогенности $1/n_f$ колеблется от 0 до 1, стремясь к 0 по мере повышения гетерогенности. Значение $1/n_f$ равное 1 показывает, что сорбционная поверхность гомогенна. Модель Фрейндлиха применима как для монослойной сорбции, так и для полислойной сорбции.

Модель БЭТ подразумевает взаимодействие молекул сорбтива с гомогенной сорбционной поверхностью. Однако, не учитывая взаимодействия между молекулами сорбата модель БЭТ описывает послойное заполнение сорбционных центров молекулами сорбтива и для системы “жидкость–твердое тело” выражается уравнением:

$$q_{eq} = q_{\max} \frac{K_L C_{eq}}{(1 - K_U C_{eq})(1 - K_U C_{eq} + K_L C_{eq})},$$

где K_U — константа равновесия сорбции для верхних слоев (л/ммоль); K_L — константа равновесия сорбции для первого слоя (л/ммоль). В случае отсутствия верхних слоев молекул сорбтива, т.е. $K_U = 0$, уравнение модели БЭТ преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Для оценки применимости теоретических моделей изотерм сорбции к полученным экспериментальным данным оценивали функции статистических погрешностей, рассчитываемых в OriginLab: скорректированный коэффициент детерминации (adj. R^2) и приведенный критерий согласия (χ^2). R^2 используется для анализа степени соответствия теоретической модели экспериментальным данным, его значение варьируется от 0 до 1 [17]. Если значения R^2 стремятся к единице, то теоретические модели наиболее соответствуют экспериментальным кривым. При экспериментальных значениях q_{eq} сопоставимых с q_{eq} теоретических значений χ^2 близок к 0. Высокое значение χ^2 указывает на значительное несоответствие экспериментальных и теоретических данных. Следовательно, наиболее подходящей моделью будет являться модель, при аппроксимации которой будет наблюдаться наименьшее значение χ^2 , а также значение R^2 будет стремиться к 1.

Экспериментальные изотермы сорбции глюкозы на КП аппроксимировались уравнением Фрейндлиха в диапазоне равновесных концентраций 2.7–5.4 ммоль/л; сорбентами с введением 4 и 6 мол. % — в диапазоне равновесных концентраций 2.6–5.6 ммоль/л; сорбентами с введением 8 мол. % — в диапазоне равновесных концентраций 1.8–5.0 ммоль/л.

Исследование селективности сорбции глюкозы

С целью определения селективности сорбционных центров осуществлялась динамическая сорбция глюкозы и ее структурного аналога — фруктозы, из модельных растворов на стеклянных колонках с высотой сорбирующего слоя (h)

3 см и с внутренним диаметром (d_{id}) 0.5 см, заполненных гранулами сорбентов КП и АФФ-6. Предварительно сорбционные колонки тщательно мыли хромовой смесью, затем водой, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали. Колонку фиксировали на штативе строго вертикально и заполняли предварительно набухшими в физиологическом растворе гранулами сорбентов, а затем промывали 0.9% NaCl pH 6.2. Мертвые объемы колонок составляли 0.61 и 0.96 мл для КП и АФФ-6, соответственно.

Исходные растворы глюкозы и фруктозы с концентрациями 10 ммоль/л подавали в колонку с помощью перистальтического насоса (НП-1М, Россия) со скоростью протекания подвижной фазы 0.1 мл мин⁻¹. Объем фракции элюата составлял 120 мкл. Концентрации глюкозы или фруктозы определяли спектрофотометрическим методом по продукту реакции с пикриновой кислотой описанному выше.

Исходное количество глюкозы (фруктозы) (ммоль), вносимое в сорбционную колонку, рассчитывали согласно формуле:

$$Q_{исх} = C_0 V_i,$$

где V_i — объем исходного раствора глюкозы (фруктозы), который был пропущен через колонку до насыщения сорбента, мл.

Количество глюкозы (фруктозы) (ммоль), несорбированное колонкой:

$$Q_{несорб} = \int_0^{V_i} C dV.$$

Тогда сорбированное количество глюкозы (фруктозы) (ммоль):

$$Q_{сорб} = Q_{исх} - Q_{несорб}.$$

Равновесные динамические сорбционные емкости (ммоль/мл) исследуемых сорбентов вычисляли по формуле:

$$q_{дин} = \frac{Q_{сорб}}{V_{сорб}},$$

где $V_{сорб}$ — объем набухшего сорбента в колонке (мл).

Коэффициент селективности сорбции рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{q_{глю}}{q_{фру}},$$

где $q_{глю}$ и $q_{фру}$ — динамические сорбционные емкости сорбентов по отношению к глюкозе и фруктозе, соответственно.

Таблица 1. Состав и выход синтезированных сорбентов

Полимер	Количество БК, мол. %	Выход, %
КП	—	84.8 ± 0.5
АФФ-4	4	84.1 ± 0.5
АФФ-6	6	85.2 ± 0.5
АФФ-8	8	89.9 ± 0.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гранульных полимерных сорбентов на основе ГЭМА и ЭГДМА, модифицированных борной кислотой в качестве аффинного лиганда для глюкозы

Формирование аффинных сорбционных центров в полимерной матрице на основе ГЭМА и ЭГДМА осуществлялось путем создания комплекса между молекулами борной кислоты и боковыми цепями поли(ГЭМА) в результате введения БК в полимеризационную смесь в процессе эмульсионной полимеризации в эмульсии Пикеринга. В результате часть молекул БК может выступать в качестве дополнительного сшивающего агента, а часть будет одновременно образовывать комплекс с поли(ГЭМА) и иметь свободные ОН-группы для связывания целевого вещества — глюкозы (рис. 1).

Исследование эффективности полимеризации ГЭМА и ЭГДМА в присутствии борной кислоты показало, что введение 4 и 6 мол. % молекул лиганда практически не влияло на выход полимеров по сравнению с КП (табл. 1). В то время как введение 8 мол. % приводило к значительному увеличению выхода. В ряду аффинных сорбентов выход полимеров увеличивался, что свидетельствовало об улучшении эффективности полимеризации при участии БК в процессе синтеза. Такая тенденция коррелирует с данными полученными в [17] и, соответственно, обусловлена участием БК в качестве сшивающего агента в процессе полимеризации.

Наибольший вклад в выход вносили фракции с диаметром частиц >0.4 мм (рис. 2). При этом введение 4 мол. % борной кислоты в полимеризационную смесь приводило к значительному увеличению выхода гранул с диаметром 0.40–0.63 мм. Одновременно, участие БК в процессе полимеризации приводило к снижению $K_{одн}$ по сравнению с КП (табл. 2). При этом в ряду аффинных сорбентов увеличивался эффективный диаметр зерен, т.е. увеличение количества БК способствовало увеличению размера гранул.

Аффинные полимеры обладали более сегрегированной структурой поверхности гранул по сравнению с КП (рис. 3). Это обусловлено участием БК в качестве дополнительного сшивающего агента. При этом с ростом количества БК сегрегация усиливалась и приводила к формиро-

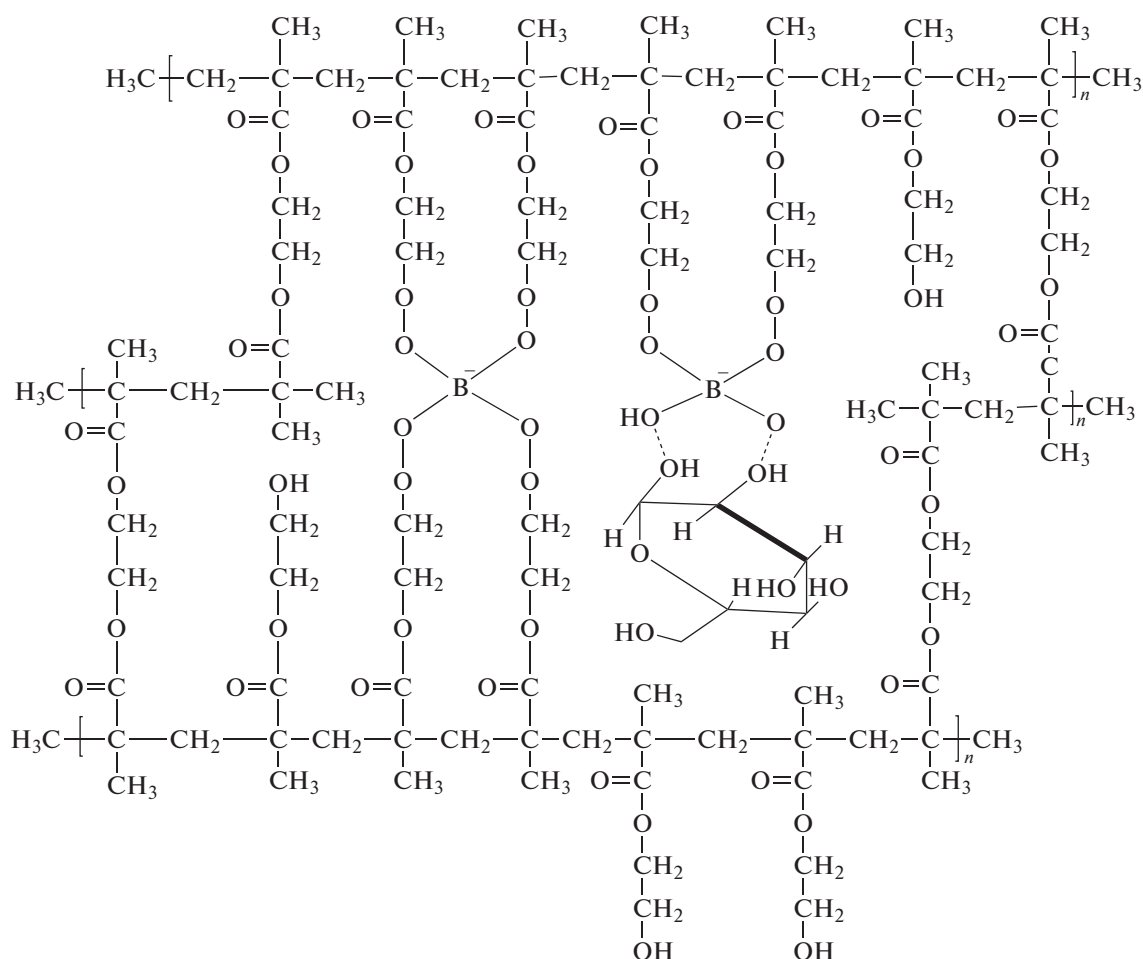


Рис. 1. Схематичное представление полимерной сетки поли(ГЭМА-со-ЭГДМА) с борной кислотой в качестве лиганда к молекулам глюкозы.

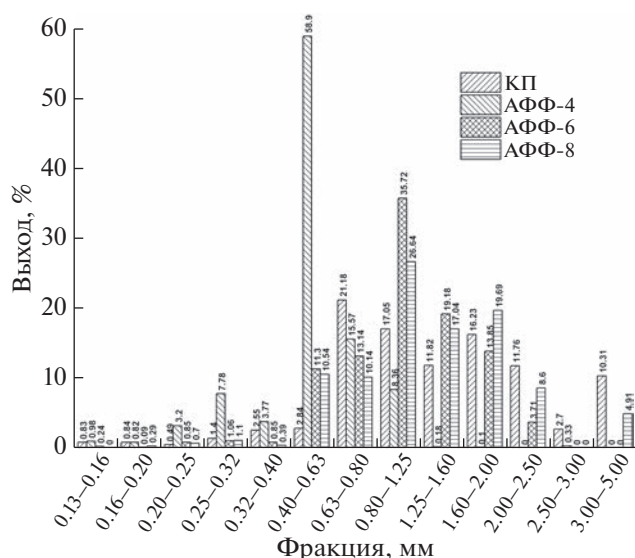


Рис. 2. Гранулометрический состав полимеров, модифицированных борной кислотой.

ванию большего количества транспортных каналов, наблюдаемых в поверхностном слое гранул. Такая структура будет способствовать увеличению проницаемости полимерной матрицы.

Снижение значения $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$ АФФ-4 по сравнению с КП также обусловлено участием БК в процессе полимеризации в качестве дополнительного сшивающего агента с образованием боратного комплекса с гидроксильными группами ГЭМА в полимерной матрице (табл. 3), в результате чего формировалась более жестко сшитая сетка АФФ-4 по сравнению с КП ($K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$ стремиться к 1). С другой стороны, это привело к уменьшению количества свободных гидроксильных групп, способных к гидратации, в полимерной сетке, что также отражается на снижении величины $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$, и впоследствии может отразиться на сорбционной емкости полимера при связывании молекул глюкозы. При этом, наблюдаемый рост значений $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$ полимеров АФФ-6 и АФФ-8 обусловлен увеличением способности к гидратации

данных полимеров по сравнению с КП и АФФ-4, что может косвенно свидетельствовать об увеличении количества свободных гидроксильных групп за счет формирования комплексов “БК–ГЭМА” в их полимерных матрицах. Одновременно, введение БК практически не влияло на однородность полимерной сетки поли(ГЭМА-со-ЭГДМА) (рис. 4).

Кроме того, введение БК при синтезе способствовало уменьшению пористостей АФФ-4 и АФФ-8 в сольватированном состоянии по сравнению с пористостью КП, что также свидетельствовало об участии БК в качестве дополнительного сшивающего агента (табл. 3). В то время как значения пористостей АФФ-6 и КП были практически равны. При этом значения суммарных объемов и средних радиусов пор аффинных сорбентов, определенных в набухом состоянии, значительно превосходили $W_{0, \text{сум}}$ и $\bar{r}_{\text{ср}}$ КП. Следовательно, введение аффинного лиганда в количестве 6 мол. % не привело к значительному изменению общей пористости матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА). Однако введение БК в полимеризационные смеси при синтезе аффинных полимерных сорбентов способствовало формированию пор большего размера чем у КП.

Таким образом, борная кислота принимала участие в процессе синтеза полимерной матрицы на основе ГЭМА и ЭГДМА в качестве дополнительного сшивающего агента с образованием боратного комплекса с гидроксильными группами поли(ГЭМА) с формированием однородной полимерной сетки, а также способствовала увеличению размеров пор аффинных полимеров по сравнению с КП.

Таблица 2. Коэффициенты однородности и эффективный диаметр зерен гранульных полимеров поли(ГЭМА-ЭГДМА) с введением различных количеств БК

Полимер	d_{40} , мм	$d_{\text{эф}}$, мм	$K_{\text{одн}}$
КП	1.55 ± 0.06	0.62 ± 0.03	2.5 ± 0.2
АФФ-4	0.64 ± 0.08	0.31 ± 0.02	2.1 ± 0.2
АФФ-6	1.27 ± 0.06	0.65 ± 0.03	1.9 ± 0.1
АФФ-8	1.53 ± 0.08	0.73 ± 0.03	2.1 ± 0.2

Изотермы сорбции глюкозы аффинными полимерными сорбентами

С целью выявления сродства аффинных сорбционных центров, сформированных молекулами БК, и способности связывания глюкозы синтезированными полимерными сорбентами были исследованы изотермы сорбции.

Изотермы сорбции глюкозы на синтезированных сорбентах по виду кривых относятся к изотермам III типа по классификации Брунауэра и S-типу по классификации Джайлза (рис. 5). При малых концентрациях глюкозы в растворе сорбция не наблюдалась в случае КП или была незначительна в случае аффинных сорбентов, при этом с ростом концентрации сорбтива постепенно увеличивалась доступность сорбционных сайтов. Это свидетельствовало о слабом взаимодействии молекул глюкозы с синтезированными полимерами. Более того, формирование сорбированного слоя молекул глюкозы осуществлялось путем совместной адсорбции, при котором для взаимодействия молекулы сорбтива с сорбционными

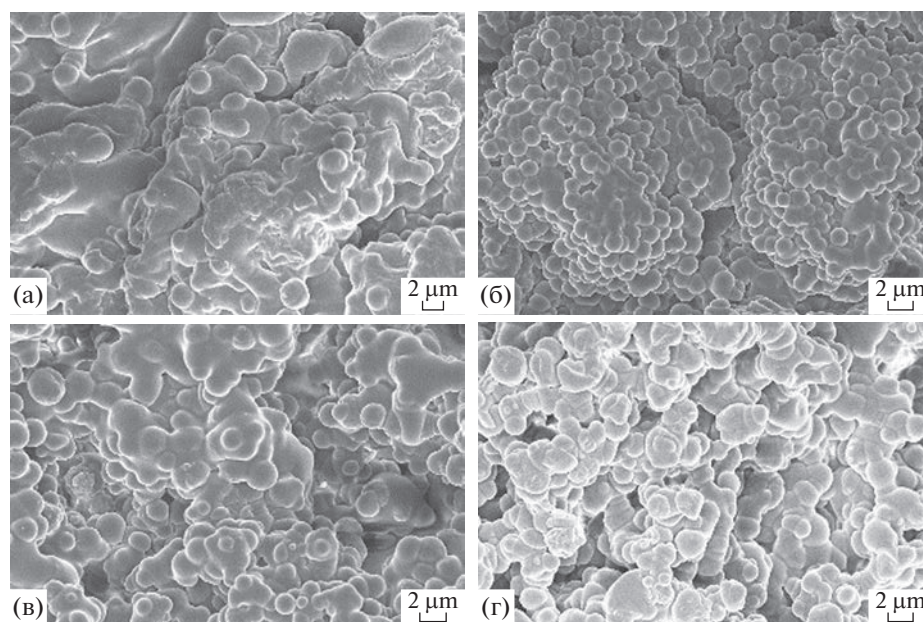


Рис. 3. Изображения поверхности гранул синтезированных полимеров, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. (а) КП, (б) АФФ-4, (в) АФФ-6, (г) АФФ-8.

Таблица 3. Физико-химические свойства синтезированных сорбентов

Характеристики	Сорбенты			
	КП	АФФ-4	АФФ-6	АФФ-8
$K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$	2.2 ± 0.1	1.6 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1
$K_{\text{наб}}^{\text{EtOH}}$	2.4 ± 0.1	2.2 ± 0.1	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.1
$\rho_{\text{H}}, \text{ г/см}^3$	0.49 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.62 ± 0.02
$\rho_{\text{H}}^{\text{наб}}, \text{ г/см}^3$	0.22 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.25 ± 0.02
$\rho_{\text{и}}, \text{ г/см}^3$	1.0806 ± 0.0003	1.0627 ± 0.0001	1.0417 ± 0.0001	1.0406 ± 0.0002
$\epsilon, \%$	79 ± 1	70 ± 1	81 ± 1	76 ± 2
$W_{0,\text{сум}}, \text{ см}^3/\text{г}$	5.1 ± 0.1	9.6 ± 0.1	9.0 ± 0.1	9.3 ± 0.1

сайтами на поверхности полимера необходимо одновременное связывание с уже адсорбированной молекулой. Одновременно, с увеличением количества БК, введенной при синтезе, увеличивалась доступность сорбционных сайтов, что способствовало увеличению сорбционных емкостей в ряду синтезированных полимеров.

Поскольку равновесный коэффициент распределения ($K_{\text{расп}}$) определяется из равновесных параметров, а полученные изотермы характеризуют полислойную адсорбцию, при которой сорбционные центры первого слоя обладают таким же сродством, как и сорбционные центры последующих слоев, то определить равновесный $K_{\text{расп}}$ из этих данных невозможно. Для определения $K_{\text{расп}}$ необходимо провести анализ полученных изотерм на соответствие теоретическим моделям изотерм сорбции. Анализ экспериментальных изотерм сорбции глюкозы был осуществлен посредством теоретических моделей Фрейндлиха [25–27] и Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ)

[28, 29]. Коэффициенты корреляции (R^2) имели значения >0.90 и свидетельствовали об удовлетворении экспериментальных данных уравнению Фрейндлиха (табл. 4).

Модель Фрейндлиха позволяет определить гомогенность/гетерогенность сорбционной поверхности по оценке фактора гетерогенности ($1/n_f$) и сродство сорбционной поверхности по оценке коэффициента Фрейндлиха (K_F). $1/n_f$ для всех исследуемых сорбентов был значительно больше 1 (табл. 4), что свидетельствует о реализации дополнительных физических взаимодействий между молекулами сорбата при сорбции глюкозы и коррелирует с S-типом изотерм сорбции по классификации Джайлза. При этом значение величины $1/n_f$, характеризующей связывание глюкозы КП, на порядок превышает значения $1/n_f$, характеризующих связывание глюкозы аффинными полимерами. Это могло быть обусловлено структурированием сорбционной поверхности полимеров при образовании боратных мостиков с

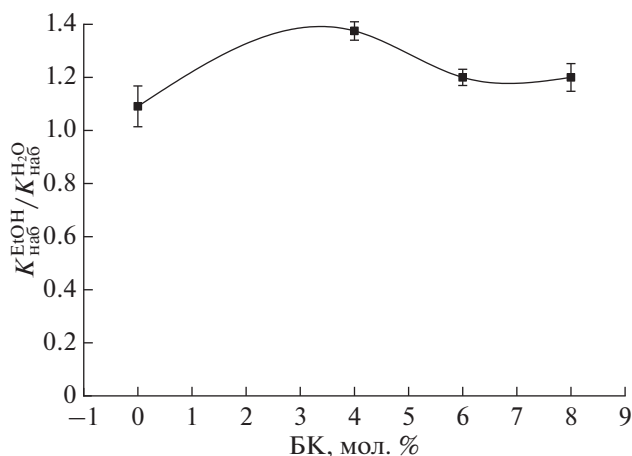


Рис. 4. Однородность полимерной матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА) при введении различных количеств борной кислоты при синтезе.

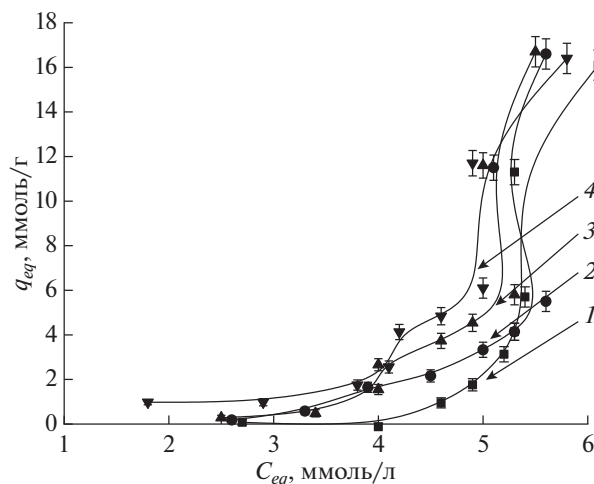


Рис. 5. Изотермы сорбции глюкозы синтезированными сорбентами.

Таблица 4. Константы равновесной сорбции глюкозы поверхностью импринтированными сорбентами, рассчитанные посредством модельных изотерм методом нелинейной регрессии

Константы	Сорбенты			
	КП	АФФ-4	АФФ-6	АФФ-8
Модель Фрейндлиха				
$K_F \times 10^{-3}$, л/ммоль	$3.18 \times 10^{-6} \pm 5.40 \times 10^{-6}$	6.1 ± 2.8	9.1 ± 7.5	20.9 ± 20.9
$1/n_f$	12.61 ± 0.96	3.94 ± 0.27	3.89 ± 0.51	3.54 ± 0.65
R^2	0.9895	0.9884	0.9491	0.9026
χ^2	0.048	0.043	0.222	0.392
Модель БЭТ				
K_U , л/ммоль	0.1670 ± 0.0013	0.1312 ± 0.0037	0.1362 ± 0.0085	0.1386 ± 0.0097
$K_L \times 10^{-3}$, л/ммоль	1.98 ± 0.28	17.2 ± 2.7	21.7 ± 6.9	28.6 ± 8.9
$q_{\max}$, ммоль/г	5.7	5.5	5.8	6.1
R^2	0.9918	0.9829	0.9150	0.9081
χ^2	0.038	0.063	0.370	0.370

гидроксильными группами ГЭМА. Сродство сорбционной поверхности к молекулам глюкозы аффинных сорбентов гораздо выше по сравнению с КП, т.к. значения K_F аффинных полимеров на несколько порядков больше значения K_F КП (табл. 4). Однако корреляции величин $1/n_f$ и K_F с ростом количества вводимого лиганда не наблюдалось.

Поскольку ограничениями общепринятой модели Ленгмюра являются гомогенная поверхность, формирование монослоя и отсутствие взаимодействия между молекулами сорбата [32], то применение ее к изотермам, указывающим на дополнительные физические взаимодействия молекул сорбата, будет некорректным. Однако, эти взаимодействия могут осуществляться при формировании полислоев, поэтому данные изотермы были аппроксимированы моделью БЭТ.

Изотермы сорбции глюкозы на всех исследуемых сорбентах относятся к S-типу изотерм по классификации Джайлза [33], свидетельствующему о совместной адсорбции молекул глюкозы, в результате чего может формироваться сорбционная поверхность монослоя превышающая сорбционную поверхность полимеров. Для исследования легкодоступных сорбционных центров полимеров аппроксимация моделью БЭТ осуществлялась до последней экспериментальной точки кривых изотерм сорбции глюкозы, после которой могло начинаться формирование полислоев. Эта точка соответствовала исходной концентрации сорбтива 11.1 ммоль/л для всех сорбентов, а в качестве $q_{\max}$ была принята экспериментальная величина заполнения сорбента

при данной концентрации. Коэффициенты корреляции (R^2) имели значения >0.90 и свидетельствовали об удовлетворении экспериментальных данных уравнению БЭТ при данных ограничениях (табл. 4).

Значения K_L , характерные для связывания молекул глюкозы сорбционной поверхностью аффинных сорбентов, на порядок превышают значение K_L , характерное для сорбции глюкозы на КП, что свидетельствует об увеличении сродства сорбционной поверхности в результате модификации полимерной матрицы путем введения БК. Одновременно величины K_U , характеризующие связывание молекул глюкозы на сформированном монослое, значительно превышают значения K_L , что свидетельствует о сильном сродстве монослоя к молекулам сорбтива. При попытке ограничения $K_U = 0$ в уравнении БЭТ, т.е. при переходе к модели Ленгмюра из модели БЭТ, теоретическая кривая перестала описывать эксперимен-

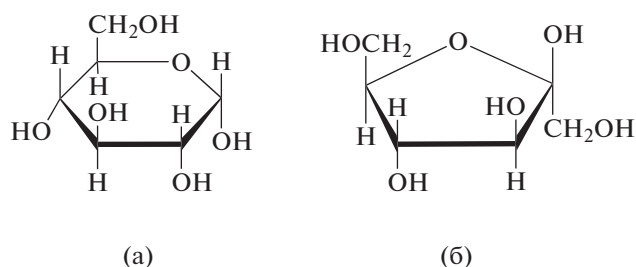
**Рис. 6.** Структурные формулы: (а) глюкозы, (б) фруктозы.

Таблица 5. Селективность КП и АФФ-6 по отношению к глюкозе

Сорбент	Глюкоза		Фруктоза		α
	$Q_{\text{сорб}},$ мкмоль	$q_{\text{глю}},$ мкмоль мл ⁻¹	$Q_{\text{сорб}},$ мкмоль	$q_{\text{фру}},$ мкмоль мл ⁻¹	
КП	6.7 ± 0.4	11.4 ± 0.1	3.1 ± 0.3	3.5 ± 0.1	2.19 ± 0.05
АФФ-6	9.6 ± 0.4	16.3 ± 0.1	5.2 ± 0.2	6.0 ± 0.1	2.73 ± 0.02

тальные данные. Следовательно, формирование полислоев при связывании глюкозы осуществлялось в процессе формирования монослоя.

Таким образом, исследование равновесных изотерм сорбции глюкозы органо-неорганическими Se-содержащими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля показало осуществление совместной адсорбции молекул глюкозы на всех синтезированных полимерах, а также незначительный рост сорбционных емкостей полимеров с ростом количества введенного лиганда борной кислоты. Кроме того, данная модификация полимерной матрицы способствовала увеличению сродства сорбционной поверхности синтезированных полимеров к молекулам глюкозы.

Исследование аффинности сорбционных центров по отношению к глюкозе полимерной матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА), модифицированной борной кислотой

Для выявления аффинности сорбционных центров была изучена селективность сорбции глюкозы по сравнению с сорбцией ее структурного аналога — фруктозы. Выбор фруктозы был обусловлен тем, что ее молекула также как и молекула глюкозы имеет две гидроксильные группы в цис положении (рис. 6). В качестве сорбентов

сравнения были выбраны КП и АФФ-6, т.к. именно введение аффинного лиганда в количестве 6 мол. % не повлияло на общую пористость матрицы поли(ГЭМА-со-ЭГДМА), а также исследования набухания и морфологии полимерных матриц свидетельствовали о наибольшем формировании аффинных сорбционных центров в полимерной матрице АФФ-6 по сравнению с АФФ-4 и АФФ-8, в которых наблюдалось наибольшее участие БК в качестве дополнительного сшивающего агента, соответственно, с потерей возможности связывания.

Фронтальные кривые сорбции глюкозы как на КП, так и на АФФ-6 свидетельствуют о размытии концентрационных профилей (рис. 7а, 7б, кр. 1). Это может быть обусловлено диффузией молекул к глубоко расположенным сорбционным центрам внутри гранул сорбента. Одновременно для сорбционных систем с использованием колонки, наполненной АФФ-6, наблюдался регулярный режим динамики сорбции (рис. 7б). При этом при сорбции глюкозы режим был более регулярным по сравнению с сорбцией фруктозы, т.к. объем проскока был в 2 раза больше (рис. 7б). В то время как при использовании КП объемы проскока глюкозы и фруктозы были практически равны (рис. 7а).

Параметр α для обеих сорбционных систем больше 1 (табл. 5), и, соответственно, указывает

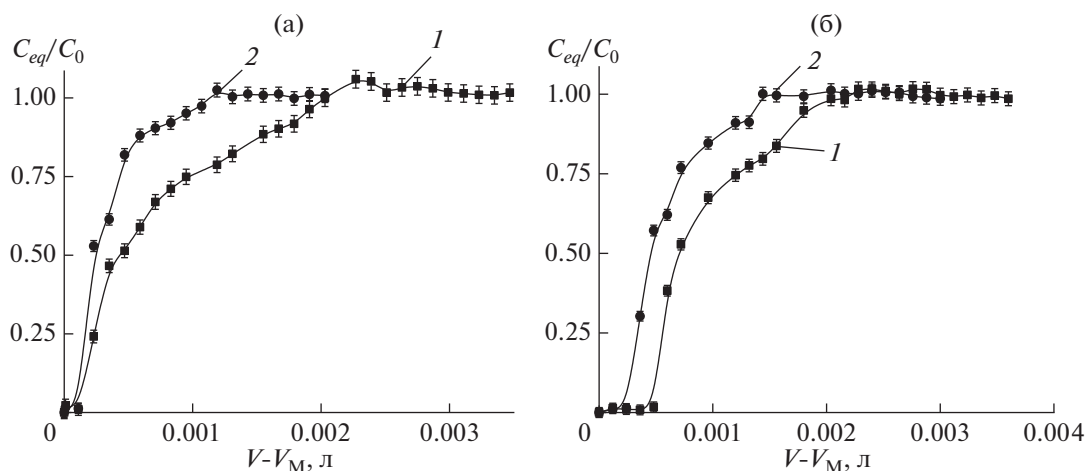


Рис. 7. Фронтальные динамические кривые сорбции глюкозы (1) и фруктозы (2) сорбентами КП (а) и АФФ-6 (б).

на большую селективность сорбентов к глюкозе, чем к фруктозе. При этом большее значение параметра α для АФФ-6 по сравнению с КП свидетельствует об увеличении селективности полимерной матрицы, модифицированной БК.

Следовательно, сорбционные центры, сформированные молекулами БК, имели большую адсорбционную способность к связыванию глюкозы по сравнению с центрами КП и высокую селективность по сравнению с сорбцией структурного аналога — фруктозы. В дальнейшем это может быть использовано при разработке сорбционного метода разделения сахаров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, модификация полимерной матрицы на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата путем введения специфического лиганда — борной кислоты, способствовала формированию селективных к глюкозе сорбционных центров. Одновременно борная кислота принимала участие в процессе синтеза полимерной матрицы в качестве дополнительного сшивающего агента. Кроме того, в процессе синтеза гранул эмульсионной полимеризацией в эмульсии Пикеринга участие БК приводило к сужению распределения зерен по размеру.

Аффинные полимеры обладали более сегрегированной структурой поверхности гранул по сравнению с КП с большим количеством транспортных каналов в поверхностном слое гранул. Сформированные сорбционные центры способствовали увеличению сродства сорбционной поверхности синтезированных полимеров к молекулам глюкозы. В результате оптимальный аффинный сорбент АФФ-6 имел большую динамическую адсорбционную способность к связыванию глюкозы по сравнению с КП и высокую селективность по сравнению с сорбцией структурного аналога — фруктозы. В дальнейшем это может быть использовано при разработке метода выделения глюкозы из многокомпонентного раствора и сорбционного метода разделения сахаров.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием, тема № АААА-А20-120022090044-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ning H. et al.* // J. Chromatogr. A. 2022. V. 1671. P. 462994.
2. *Hasanah A.N. et al.* // J. Chem. Hindawi Limited. 2020. V. 2020. ID 7282415
3. *Tu X. et al.* // Talanta. 2021. V. 226. P. 122142.
4. *Alipour S. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 12. P. 2298–2306.
5. *Eivazzadeh-Keihan R. et al.* // TrAC Trends Anal. Chem. 2021. V. 141. P. 116291.
6. *Xu R. et al.* // J. Chromatogr. A. 2021. V. 1635. P. 461707.
7. *Hu Z., Wang X., Chen X.* // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1112. P. 16–23.
8. *Gheylizadeh H., Hejazi P.* // React. Funct. Polym. 2022. V. 171. P. 105152.
9. *Amorim M.S., Sales M.G.F., Frasco M.F.* // Biosens. Bioelectron. 2022. V. 10. P. 100131.
10. *Li M. et al.* // Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin. 2019. V. 64. № 13. P. 1321–1329.
11. *Askin S., Kizil S., Bulbul Sonmez H.* // React. Funct. Polym. 2021. V. 167. P. 105002.
12. *Bayraktaroglu S., Kizil S., Bulbul Sonmez H.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 5. P. 106002.
13. *Sulejmanović J. et al.* // Chemosphere. 2022. V. 296. P. 133971.
14. *Wang H.H., Shyr T.W., Hu M.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 13. P. 3046–3052.
15. *Prosanov I.Y. et al.* // Mater. Today Commun. 2018. V. 14. P. 77–81.
16. *Hong X. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. № 47.
17. *Vedelago J. et al.* // Sci. Reports. 2021. V. 11. № 1. P. 1–14.
18. *Belcher R., Tully G.W., Svehla G.* // Anal. Chim. Acta. 1970. V. 50. № 2. P. 261–267.
19. *Dawber J.G., Matusin D.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1982. V. 78. № 8. P. 2521–2528.
20. *Crabb W.D., Mitchinson C.* // Trends Biotechnol. 1997. V. 15. № 9. P. 349–352.
21. *Kuznetsov B.N. et al.* // Катализ в промышленности. 2017. V. 17. № 6. P. 543–553. (In Russ.).
22. *Dupont H. et al.* // Macromolecules. 2021. V. 54. № 11. P. 4945–4970.
23. *Yang Y. et al.* // Frontiers in Pharmacology. 2017. V. 8. № MAY. P. 287.
24. *Willaman J.J., Davison F.R.* // J. Agric. Res. 1924. V. 28. № 5. P. 479–487.
25. *Umpleby R.J. et al.* // Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences. 2004. V. 804. № 1. P. 141–149.
26. *Hinz C.* // Geoderma. 2001. V. 99. № 3–4. P. 225–243.
27. *Freundlich H.* // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1907. V. 57U. № 1. P. 385–470.
28. *Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A.* // Adsorption. 2009. V. 15. № 1. P. 65–73.
29. *Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A.* // Chem. Eng. Technol. 2007. V. 30. № 12. P. 1666–1673.
30. *Krishna Kumar A.S., Jiang S.J., Tseng W.L.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 13. P. 7044–7057.
31. *Malarvizhi R., Sulochana N.* // J. Environ. Prot. Sci. 2008. V. 2. P. 40–46.
32. *Liu Y.* // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2006. V. 274. № 1–3. P. 34–36.
33. *Giles C.H., Smith D., Huitson A.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 47. № 3. P. 755–765.
34. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 11. P. 2836–2848.
35. *Lagergren S.* // Springer-Verlag. 1907. V. 2. № 1. P. 15.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723:546.11:544.47

ТЕКСТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

© 2023 г. Д. А. Прозоров^а, *, Р. Н. Румянцев^а, А. В. Афинеевский^а, Д. В. Смирнов^а,
К. А. Никитин^а, Т. Ю. Осадчая^а, Н. Е. Гордина^а

^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметьевский проспект, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: prozorovda@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В работе исследованы массивные катализаторы процессов гидрирования карбонильной группы сходного состава, содержащие медь, цинк, алюминий и кислород, но полученные различными методами: прокаливанием смеси солей с последующим восстановлением в токе водорода и выщелачиванием сплавов металлов. Изучено влияние химического состава и условий синтеза таких медьсодержащих катализаторов на их морфологию поверхности и текстурные свойства. Получены величины адсорбции водорода на исследованных катализаторах методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии. Показано наличие отдельных форм адсорбированного водорода с различной энергией связи «металл–водород». Дано объяснение различию в адсорбционных свойствах по отношению к водороду.

DOI: 10.31857/S0044185623700626, EDN: PQXTOS

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема прогнозирования активности и селективности систем на основе переходных металлов является одной из центральных задач науки о катализе. Согласно современным теоретическим представлениям каталитические свойства переходных металлов определяются адсорбционной способностью активной поверхности по отношению к участникам реакции. Одна из основных особенностей адсорбции реакционно-способных газов на каталитически активных металлических поверхностях заключается в том, что образуются различные адсорбционные состояния, или индивидуальные формы веществ-участников реакции [1, 2]. В случае адсорбции водорода, экспериментально доказано, что подобные адсорбционные состояния, обладающие различной реакционной способностью по отношению к ненасыщенным соединениям, определяют активность и селективность катализаторов в реакциях гидрогенизации [2–4].

Целью работы являлось установление связи между методом синтеза массивных медьсодержащих катализаторов, морфологией их поверхности, текстурными характеристиками и адсорбционными свойствами по отношению к водороду.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез массивных медьсодержащих катализаторов

Катализатор ММ, традиционно используемый в процессе синтеза метанола, получали по следующей методике: растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с концентрациями 0.6 моль л^{-1} смешивали в заданных соотношениях для получения состава катализатора, приведенного в табл. 1, затем смесь осаждали раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при 70°C и интенсивном перемешивании в течение 1 ч. После фильтрации и промывки прекурсор сушили при 120°C в течение 5 ч и кальцинировали при 350°C в течение 4 ч. Далее прекурсор восстанавливали в токе водорода при 250°C в течении 30 мин, скорость подъема температуры 4°C, масса загрузки в реактор 2 г.

Медьсодержащий катализатор, приготовленный по описанной технологии, аналогичен промышленным образцам [5].

Катализатор Д получали с помощью выщелачивания сплава Деварда. Выщелачивание проводили 25% водным раствором гидроксида натрия при температуре 0°C в течение 1 ч, далее меняли раствор щелочи на свежий и при температуре 50°C выдерживали еще в течение 2 ч. Полученный таким образом катализатор обладал развитой поверхностью и содержал в своем объеме, как ме-

Таблица 1. Элементный состав катализатора синтеза метанола

Элемент Содержание, %	Cu	Zn	O	Al	Fe
ММ	55.39	21.96	19.75	2.90	—
Д	75.23	8.11	15.68	0.88	0.1

таллы, так и оксиды. Состав полученного готового катализатора приведен в табл. 1.

2.2. Адсорбционный эксперимент

Комплекс синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включает в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®.

Условия проведения эксперимента: скорость подъема температур 5°/мин, ток ионизации 70 В, дискретность измерений 5 шт/с. Анализ образцов катализатора проводили при температурах от 30 до 950°C в атмосфере аргона.

Подготовка катализаторов к эксперименту осуществлялась следующим образом. Катализатор марки ММ восстанавливали в токе водорода, а катализатор марки Д после выщелачивания отмывали от щелочи. Затем подготовленный катализатор переносили в платиновый тигель прибора термического анализа под слоем воды. В ходе термического эксперимента на масс-спектрометре фиксировались осколки с молекулярными масса-

ми: 1; 2; 8; 16; 17; 18; 19; 20; 32; 33; 34; соответствующие молекулярному и атомарному водороду, воде и кислороду. Данные по молекулярным массам осколков и вероятности их возникновения взяты по международной базе NIST. Ранее было показано, что подобный подход позволяет провести эксперимент и выявить все индивидуальные адсорбционные формы водород [6].

2.3. Физико-химические методы анализа

При выполнении экспериментальной части работы были использованы стандартные методы физико-химических исследований:

Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм), напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\theta = 10^\circ\text{--}65^\circ$, скорость сканирования 4°/мин, дискретность — 0.01°. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовалась кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

Для определения удельной площади поверхности и распределения пор использовали метод низкотемпературной адсорбции азота.

Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Морфология и текстурные свойства каталитических систем

В работе получен комплекс данных характеризующих морфологию поверхности исследуемых каталитических систем. На рис. 1, 2 представлены изображения поверхности, в зависимости от раз-

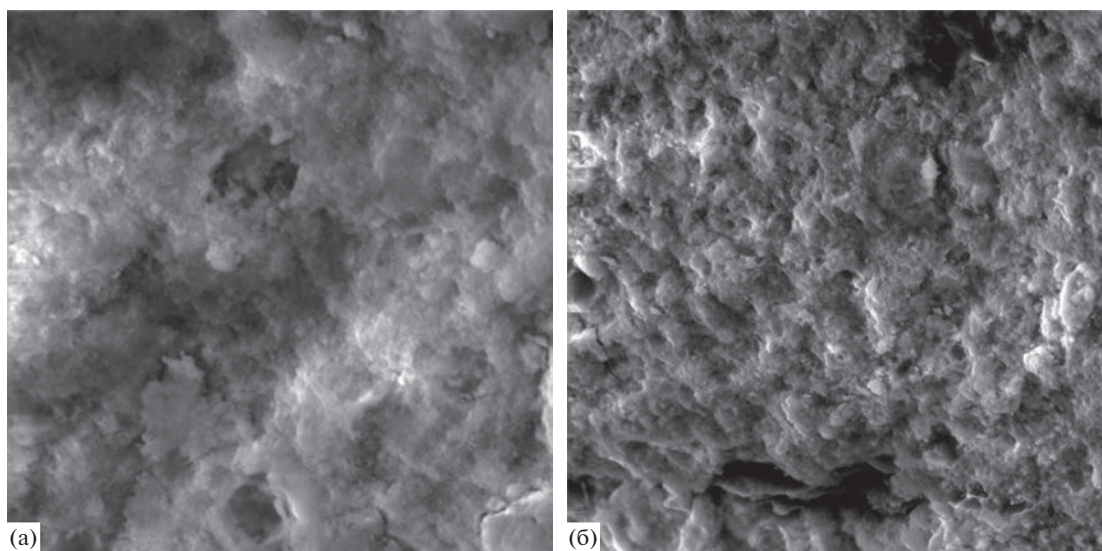


Рис. 1. Микрофотографии катализатора синтеза метанола марки ММ, снятые в режиме контраст по топографии. (а) Размер видимой области составляет 28.9 мкм. (б) Размер видимой области составляет 101 мкм.

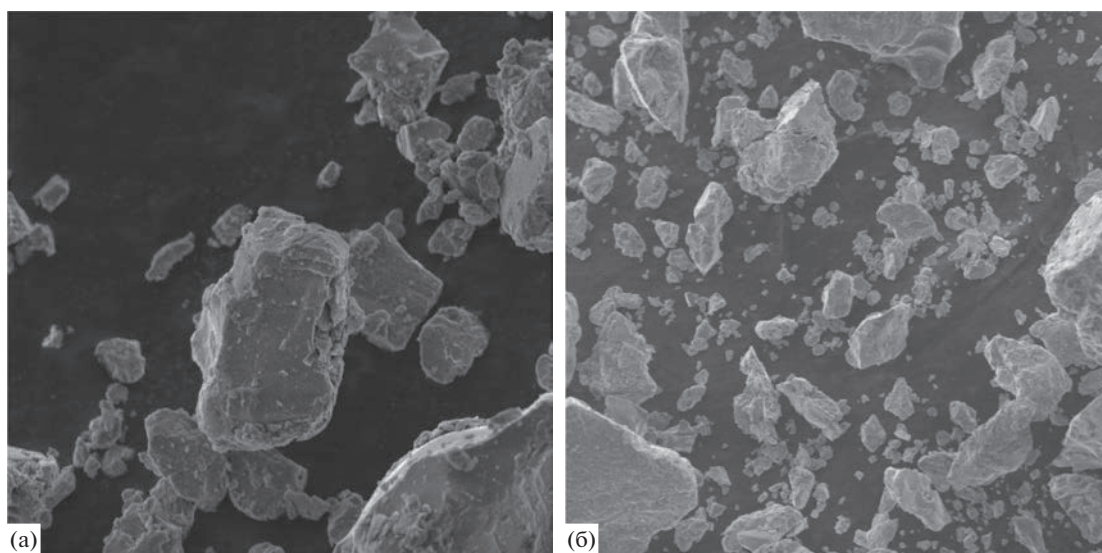


Рис. 2. Микрофотографии массивных медьцинковых катализаторов на основе сплава Деварда, отснятые в режиме контраст по топографии. (а) Размер видимой области составляет 28.9 мкм. (б) Размер видимой области составляет 101 мкм.

мера видимого поля для катализатора марки ММ наблюдается вспученная агломерированная поверхность с высокой неоднородностью и шероховатостью, поверхность же катализатора, полученного на основе сплава Деварда, обладает значительно более гладкой поверхностью, большинство неровностей вызвано механической деформацией гранул, сами гранулы резко очерчены и имеют четкие границы.

РФА образцов катализаторов (рис. 3) показывает, что на дифрактограммах катализатора ММ

присутствуют рефлексы, характерные для фаз оксидов меди со структурой тенорита, цинка со структурой цинкита [7]. Уширенные рефлексы в области углов $2\theta = 30^\circ - 45^\circ$ свидетельствует об образовании медьцинкового твердого раствора [8]. Катализатор на основе сплава Деварда, несмотря на схожий химический состав (табл. 1) содержит в своем объеме значительную часть металлических меди и цинка. На рентгенограммах прослеживается наличие большого числа ярко-выраженных рефлексов, что свидетельствует о большей кри-

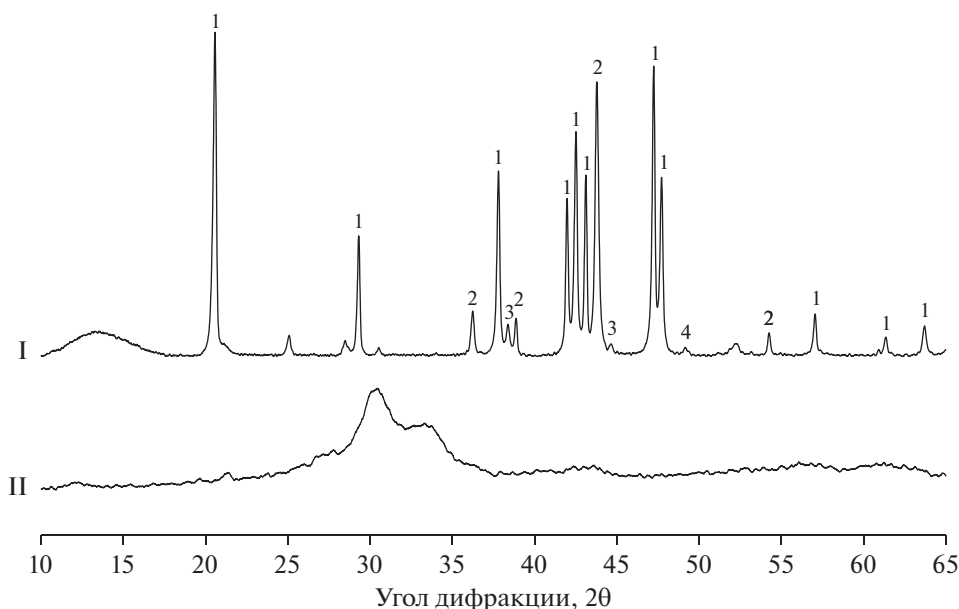


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов катализаторов. I — массивный медьсодержащий катализатор на основе сплава Деварда. II — катализатор синтеза метанола марки ММ. 1 — $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2$; 2 — Zn; 3 — Al; 4 — Cu.

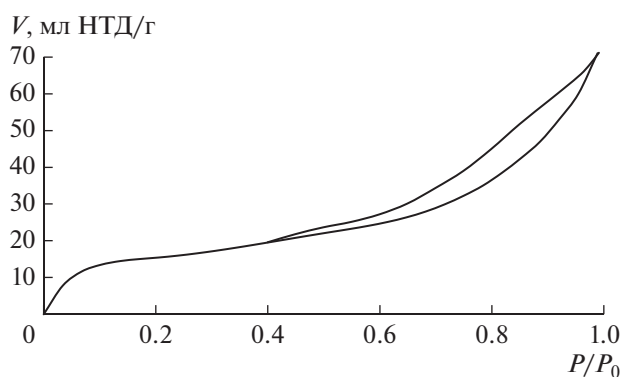


Рис. 4. Изотермы адсорбции/десорбции азота образца катализатора марки ММ.

Таблица 2. Распределение пор относительно их общего объема

D_p , нм	dV_i/V_{sum} , %	
	ММ	Д [9]
3.4	6.33	5.1
4.4	1.73	—
5.8	18.14	10.3
8.4	28.62	8.5
14.9	38.47	19.7
29.3	6.69	32.0
49.7	—	10.2
78.9	—	14.2

сталличности структуры катализатора (рис. 3, I). Катализатор марки ММ окристаллизован частично. На рентгенограмме наблюдаются дифракционные отражения от кристаллической фазы и диффузные гало от аморфной фазы.

Катализатор марки ММ имеет довольно развитую удельную поверхность, которая составляет 75.6 ± 2.4 м²/г. На рис. 4 и приведены изотермы адсорбции/десорбции азота катализатора марки ММ.

Изотерма адсорбции/десорбции азота на медном катализаторе, полученном из сплава Деварда, опубликована в работе [9]. Из сравнения изотерм катализатора марки ММ и Д видно, что обе изотермы являются типичными изотермами IV типа, т.е. являются мезопористыми адсорбентами с небольшим количеством микропор [10]. Тем не менее, если изотерма катализатора на основе сплава Деварда относится к Н1, то изотерма катализатора марки ММ ближе к Н3, то есть у такого

катализатора более пластинчатые частицы с щелевидными порами, что хорошо согласуется с данными РЭМ, и объясняется разным способом получения: выщелачивание и метод осаждения.

В табл. 2 показано распределение пор для рассматриваемых катализаторов. Таким образом, можно утверждать, что растворный метод получения катализатора дает более узкое распределение пор, тогда как выщелачивание приводит к образованию больших пор.

В табл. 3 были сведены основные текстурные характеристики исследованных катализаторов. Здесь видно, что основное различие в площади удельной поверхности, которая у катализатора марки ММ в полтора раза больше, чем у катализатора на основе сплава Деварда, но при этом общий объем пор у него больше за счет наличия пор с большим диаметром.

3.2. Величины адсорбции водорода на медьсодержащих катализаторах

Данные, полученные с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, представлены в табл. 4. Осколки с молекулярными массами 32, 33 и 34 соответствуют кислороду, который содержался в аргоне как примесь (в работе использовали особо чистый аргон 99.998 об. %, кислорода 0.0002 об. %).

Экспериментальные данные, полученные с помощью комплекса термического анализа и масс-спектрометрии, позволяют утверждать, что на поверхности медных массивных катализаторов присутствуют как молекулярные, слабосвязанные формы водорода [4, 11], так и атомарные ионизированные — прочносвязанные, с температурами десорбции до 450°C [4, 12]. Молекулярный водород практически полностью уходил при изотермической выдержке катализатора при температуре 30°C. Величины общего содержания водорода в каталитических системах представляют собой совокупность величин адсорбированного, растворенного и окклюдированного водорода. Однако, согласно данным литературы в реакции восстановления карбонильной группы участвуют в основном атомарные ионизированные, прочносвязанные формы водорода [13, 14].

Таблица 3. Текстурные характеристики катализаторов марки ММ и Д

№	Катализатор	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Радиус частиц, мкм	d^* , нм	Размер ОКР, нм	Объем пор с R меньше 94.6 нм, см ³ /г
1	ММ	75.6 ± 2.4	15 ± 0.1	1.34	5.56	0.143
2	Д	49.2 ± 4.8	17 ± 0.1	2.31	14.3	0.159

Таблица 4. Материальный баланс каталитических систем насыщенных водородом

Компоненты каталитической системы	Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а. е. м.	Количество компонентов каталитической системы, мг	
		ММ	Д
H ₂	1	5.36×10^{-7}	9.55×10^{-6}
	2	2.87×10^{-6}	5.112×10^{-5}
H ₂ O	8	1×10^{-4}	1×10^{-5}
	16	1.95×10^{-1}	3.48×10^{-2}
	17	3.991	7.10×10^{-1}
	18	17.336	3.085
	19	1.7×10^{-2}	3.7×10^{-3}
	20	5.25×10^{-2}	9.3×10^{-3}
O ₂	32	4.27×10^{-1}	7.6×10^{-2}
	33	4.2×10^{-4}	7.4×10^{-5}
	34	2.1×10^{-3}	3.7×10^{-4}
Катализатор		23.88	70.62
Итого		45.9	74.53

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большую удельную площадь у катализатора марки ММ (75.6 м²/г), по сравнению с катализатором марки Д (49.2 м²/г), тем не менее активная площадь поверхности меди у первого — 53.2 м²/г [5], а у второго близка к удельной [9]. Кроме того, при приготовлении катализатора марки Д используется уже восстановленная медь, которая потом дополнительно насыщается атомарным водородом при выщелачивании. И напротив, катализатор марки ММ готовится путем восстановления молекулярным водородом оксида меди, который очевидно восстанавливается преимущественно на поверхности и не полностью. Таким образом, становится понятно, почему согласно данным табл. 4 в катализаторе, приготовленном из сплава Деварда, водорода на порядок больше, чем в катализаторе ММ. Тем не менее, активность выше именно у катализатора марки ММ [15–17]. Согласно представленным данным, это может быть объяснено меньшей кристалличностью и более узким распределением пор, объем которых больше для пор размером до 15 нм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/> и использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланидус А.Л. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43–56.
2. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В. и др. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогени-

зации / Под ред. Князева А.В. Казань: Бук, 2018. 316 с.

3. Клячко А.Л. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 5. С. 1218–1223.
4. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.
5. Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 56–64.
6. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI. № 2. С. 39–45.
7. Гижевский Б.А., Галахов В.Р., Козлов Е.А. // Петрология. 2012. Т. 20. № 4. С. 351–351.
8. Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 4. Р. 48–51.
9. Huang Y.-B., Zhang J.-L., Zhang X. et al. // Fuel Processing Technology. 2022. V. 237. P. 107448.
10. Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В. и др. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 5–15.
11. Акулова Ю.П. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иванов: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2009. 256 с.
12. Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. Алмата: Наука, 1973. 279 с.
13. Мохов В.М., Попов Ю.В., Бессей И.Б. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. Т. 10. № 4. С. 91–94.
14. Morandi F., Longato B., Bresadola S. // J. Organometallic Chemistry. 1982. V. 239. P. 377–384.
15. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. Москва: Химия, 1992. 272 с.
16. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД Интелект, 2013. 504 с.
17. Сазонов И.В. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2010. № 2. С. 117–122.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.04+544.726

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТА ЛИТИЕВОЙ ФОРМЫ

© 2023 г. П. С. Гордиенко^а, Е. В. Пашнина^а, С. Б. Ярусова^{а, б, *}, Е. А. Нехлюдова^{а, б},
И. Г. Жевтун^а, И. А. Шабалин^а, Н. В. Зарубина^с, С. Ю. Будницкий^с, В. Г. Курявый^а

^аИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^бВладивостокский государственный университет, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

^сДальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 17.06.2023 г.

В работе приведены данные по синтезу наноструктурированного, рентгеноаморфного алюмосиликата лития, с соотношением Si : Al, равным 3 : 1. Исследован состав, морфология, термическое поведение. Получена изотерма сорбции ионов Cs⁺ в статических условиях при соотношении T : Ж = 1 : 400. Определена максимальная сорбционная емкость, степень извлечения и коэффициенты распределения цезия. Получены данные по кинетике сорбции ионов Cs⁺ при температурах 30 и 60°C, рассчитана энергия активации процесса сорбции и коэффициенты диффузии.

Ключевые слова: алюмосиликат лития, синтез, сорбционные свойства, цезий, кинетика, энергия активации, коэффициенты диффузии

DOI: 10.31857/S0044185623700638, **EDN:** VFZUOA

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное решение экологических проблем, связанных с очисткой, прежде всего, водных акваторий, от долгоживущих радионуклидов цезия, стронция и ряда тяжелых металлов, предполагает активный поиск, как новых видов материалов, так и синтез сорбентов известного класса, но при условиях, позволяющих получать материал заданного состава, с определенной дисперсностью, с улучшенными функциональными свойствами. Актуальность подобных исследований стала очевидной в связи с рядом экологических катастроф, произошедших на атомных электростанциях и предприятиях по переработке ядерных материалов с середины 60-х гг. прошлого века и до настоящего времени.

Современный атомный энергетический цикл производства электроэнергии нуждается в высокоэффективных сорбентах радионуклидов, матрицах на их основе, обладающих комплексом физико-химических и механических характеристик: высокой устойчивостью, как к механическим нагрузкам, так и высокой химической и радиационной стойкостью в различных средах в условиях длительного захоронения высокоактивных ядерных отходов. Силикаты и алюмосиликаты удовлетворяют таким требованиям, поэтому относятся к

востребованным природным и синтетическим минералам, широко применяемым в качестве сорбентов токсичных веществ в жидких и газовых средах, в качестве катализаторов, в производстве различных видов углеводородов, в медицине и т.д. [1–4]. Природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты, глины), а также композиционные материалы, созданные с их использованием, занимают особое место среди неорганических материалов для извлечения радионуклидов ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs и других изотопов из технологических вод [5–9].

Ранее в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук из водных многокомпонентных систем были синтезированы наноструктурированные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов с удельной поверхностью 30–300 м² г^{–1} и высокими значениями сорбционной емкости по отношению к ионам Cs⁺ и Sr²⁺. Были исследованы такие классы соединений как алюмосиликаты калия и натрия Me_xAl_xSi_yO_(2y + 2x)·nH₂O (где Me = K⁺, Na⁺), алюмосиликаты и силикаты кальция и бария (MeAl₂Si_nO_(n + 2)·mH₂O; MeO·nSiO₂·mH₂O (где Me = Ca²⁺, Ba²⁺) [10–16].

С учетом ранее полученных результатов по синтезу и сорбционным характеристикам синте-

тического соединения $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [10], методом искрового плазменного спекания был осуществлен синтез твердотельных матриц на основе аморфного $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и алюмосиликата калия из растительных отходов, насыщенных цезием, для иммобилизации цезия-137. Впервые получены образцы твердотельных матриц на основе $((\text{Cs},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ с высокими значениями относительной плотности, прочности при сжатии и микротвердости по Виккерсу. Была доказана их высокая гидролитическая устойчивость (в пределах 10^{-7} г см $^{-2}$ сут $^{-1}$) и низкий коэффициент диффузии D_e цезия при выщелачивании из объема матриц (в пределах) 7.36×10^{-9} и 9.07×10^{-14} см 2 с $^{-1}$ для модельной $((\text{Cs},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ – матрицы и $\text{RS}-(\text{K},\text{Cs})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ – матрицы (из рисовой соломы), соответственно. Подтверждено высокое качество полученных изделий в соответствии с ГОСТ Р 50926-96 и существующими аналогами, что представляет практический интерес для технологий очистки и переработки РАО и создания радиоизотопной продукции [17, 18].

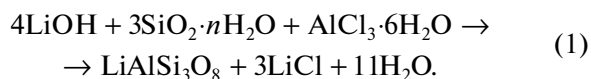
В связи с тем, что наноструктурированные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов имеют высокие значения сорбционной емкости по отношению к ионам цезия, нами было сделано предположение об эффективности использования алюмосиликатов лития. При этом следует отметить, что основная доля литературы по силикатам лития посвящена вопросам синтеза данных соединений и их применению в процессах получения, например, литиевой алюмосиликатной стеклокерамики, литиевых ионных сит для извлечения лития из низкосортных рассолов, сорбентов CO_2 и т.д. [19–23].

Целью данной работы является синтез и исследование состава, морфологии, термического поведения и сорбционных свойств в статических условиях наноструктурированного алюмосиликата лития с соотношением Si/Al, равным 3 : 1, по отношению к ионам цезия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмосиликата лития

Синтез алюмосиликата литиевой формы с заданным соотношением Si/Al проводили согласно реакции:



На первом этапе было получено жидкое литиевое стекло с силикатным модулем, равным 1.5:



Затем в полученный раствор при постоянном перемешивании добавляли раствор хлорида алюминия.

Соотношение компонентов соответствовало уравнению (1), а pH раствора при окончании процесса синтеза соответствовало нейтральному значению (pH 7). Для синтеза были взяты реактивы: гидроксид лития (ГОСТ 8595-83), мелкодисперсный кремнезем (микрокремнезем конденсированный ТУ 5743-048-02495332-96) марки МКУ-85 и алюминий хлористый 6-водный марки “х. ч.” (ТУ СТП КОМП 2-191-10). Гидроксид лития растворяли в дистиллированной воде, которую предварительно кипятили для удаления молекул растворенного CO_2 , чтобы предотвратить образование карбоната лития.

Полученный осадок алюмосиликата лития отделяли от раствора через фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы и сушили при температуре 110°C.

Опыты по сорбции ионов Cs^+

Опыты по сорбции ионов Cs^+ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Cs^+ от 0.5 до 106.8 ммоль л $^{-1}$ при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч.

Опыты по кинетике сорбции ионов Cs^+ проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температурах 30 и 60°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с начальной концентрацией ионов Cs^+ 3.35 мг л $^{-1}$ в интервале от 3 до 20 мин.

Методы анализа

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для количественного определения элементного состава синтезированных алюмосиликатов применен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Навеску образца растирали в агатовой ступке с борной кислотой (2 : 1 по весу) и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку-излучатель прессовали в течение 2 мин при давлении 5000 кг, после чего помещали в спектрометр и проводили измерения. Время экспозиции 100 с в каждом энергетическом канале, источник излучения рентгеновская трубка с Rh-анодом, расчет концентрации элементов производили по методу фундаментальных параметров с помощью программного комплекса спектрометра без учета легких элемен-

тов. Относительная погрешность определения элементного состава не превышала $\pm 10\%$.

Содержание лития в образце определяли с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с последующим пересчетом на молярное содержание. Для предварительного перевода образца в растворимое состояние навеску вещества обрабатывали горячим раствором плавиковой кислоты для удаления кремния в виде SiF_4 . Далее раствор мокрых солей фторида лития (LiF) и фторида алюминия (AlF_3) кипятили в растворе 1н соляной кислоты для перевода фторидов в растворимые соли AlCl_3 и LiCl , а также удаления следов фтора из раствора. Далее растворы переносили в мерные полипропиленовые колбы для последующего анализа методом ИСП-МС.

Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы “МOM” (Венгрия) (точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$), при обжиге образцов до 900°C при скорости $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в открытом платиновом тигле на воздухе.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорботметр-М” (Россия).

Плотность алюмосиликатов определяли с помощью пикнометра.

Изучение морфологии образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Перед съемкой образцы покрывали проводящим слоем платины. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 7 кВ и вакууме 10^{-5} мм ртутного столба.

Определение концентрации ионов Li^+ и Cs^+ цезия в анализируемых растворах выполняли методом ИСП-МС на спектрометре Agilent 8800 (Agilent Technologies, U.S.A., 2013) с относительной погрешностью не более 10%. Перед выполнением измерений растворы разбавляли в 100 раз. Для анализа были выбраны следующие аналитические изотопы: ^7Li и ^{133}Cs .

Для градуирования прибора использовали многоэлементный сертифицированный раствор ICP-MS Verification Standard E (High Purity Standards, U.S.A.). Предел ИСП-МС определения (ПО) для Li 0.07 мкг дм^{-3} , для Cs — 0.03 мкг дм^{-3} .

Сорбционную емкость (A_c , ммоль г^{-1}) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} V, \quad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$ — исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль л^{-1} ; C_p — равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль л^{-1} ; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

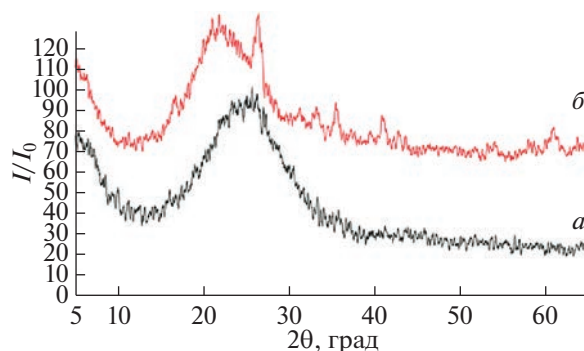


Рис. 1. Дифрактограмма образца алюмосиликата лития: (а) исходный образец после сушки при температуре 110°C , (б) образец после обжига при 1000°C .

Степень извлечения ионов Cs^+ (α , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{C_{\text{исх}}} \times 100\%. \quad (4)$$

Коэффициент межфазного распределения (K_d , мл г^{-1}) определяли следующим образом:

$$K_d = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)V}{C_p m}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученного образца до и после обжига (рис. 1) показал, что полученное соединение является рентгеноаморфным, о чем свидетельствует размытый пик, характерный для аморфных веществ в диапазоне углов 15° – 35° . Видно, что при нагреве образца до 1000°C (рис. 1, б) происходит частичная кристаллизация, что сопровождается появлением пиков на рентгенограмме и смещением максимума гало. Но отнести зафиксированные пики к конкретной кристаллической фазе не удалось.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание Si составляет 74.9, а Al — 24.8 (мас. %), то есть фактическое соотношение Si/Al = 3 : 1, что соответствует заданному соотношению при синтезе (содержание кремния 2.7 моль, алюминия — 0.9 моль). Согласно данным, полученным методом ИСП-МС, содержание лития в образце составляет 4.38 мас. %, что в пересчете на моль, составляет 0.63.

Из представленной на рис. 2 термогравиметрической кривой видно, что процесс постепенной дегидратации синтетического алюмосиликата лития происходит в температурном интервале от 30 до 500°C и характеризуется уширенным эндозащелочным эффектом. Удаление адсорбционной воды происходит до 110°C (это довольно условная величина) и сопровождается потерей 15.6% веса. Суммарная потеря веса 37.2%. За вычетом потерь веса, связанных с адсорбцион-

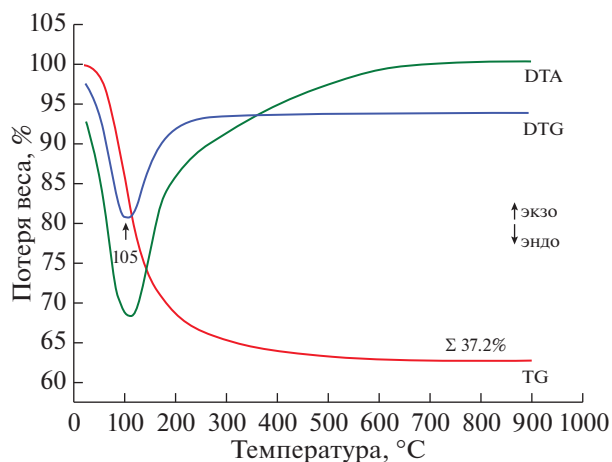


Рис. 2. Термогравиграмма образца алюмосиликата лития.

ной водой, 21.6% потери веса приходится на связанную кристаллизационную воду, что соответствует 4.7 молекулам H_2O . На основании результатов энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода, метода ИСП-МС и термогравиметрического анализа рассчитана брутто формула полученного соединения: $\text{Li}_{0.63}\text{H}_{0.27}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.7}\text{O}_8 \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$.

Удельная поверхность образца $132.0 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Плотность полученного образца 2.5 г см^{-3} .

На рис. 3 приведены СЭМ изображения алюмосиликата лития после сушки (исходный образец).

Алюмосиликат имеет рыхлую слоистую структуру, характерную для глин и глинистых минералов типа каолинит, монтмориллонит, сепиолит, палыгорскит, вермикулит и др. (рис. 3, 4а).

При нагреве исходного образца до 1000°C морфология наблюдаемой поверхности заметно изменяется. Формируются многочисленные поры диаметром не более 20–100 нм (рис. 4б).

Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m k} + \frac{C_p}{A_m}, \quad (6)$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, A_m – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра.

Константа уравнения была рассчитана из наклона и пересечения прямой на графике в соответствующих координатах линейного уравнения C_p/A_c от C_p : $y = 0.1613x + 6.0617$ ($R^2 = 0.8516$). Найденные параметры уравнения Ленгмюра: $A_m = 6.2 \text{ ммоль г}^{-1}$, $k = 0.03 \text{ л ммоль}^{-1}$. С учетом погрешности измерений концентраций ионов Cs^+ в пределах 10–15% методом ИСП-МС, экспериментальные данные по максимальной сорбционной емкости и рассчитанные по уравнению Ленгмюра одного порядка.

Полученное высокое значение максимальной сорбционной емкости можно объяснить морфологией алюмосиликата лития, высокой удельной поверхностью (более $130 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и высоким химическим средством цезия и лития.

Зависимость коэффициента межфазного распределения цезия на алюмосиликате лития и степени извлечения ионов Cs^+ от соотношения твердой и жидкой фаз приведена в табл. 1.

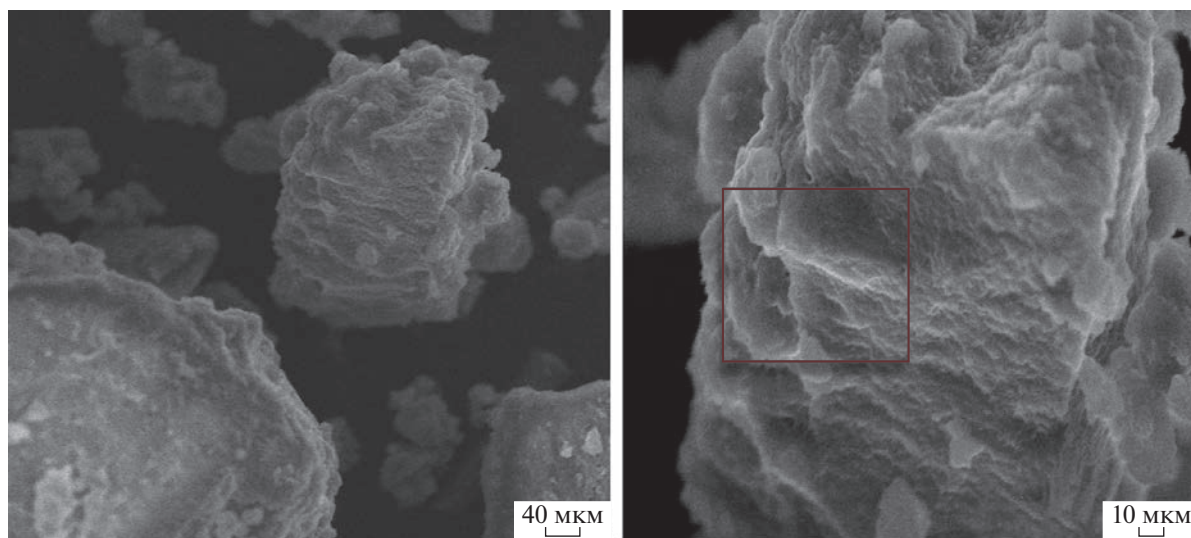


Рис. 3. СЭМ изображения частиц алюмосиликата литиевой формы (исходный образец).

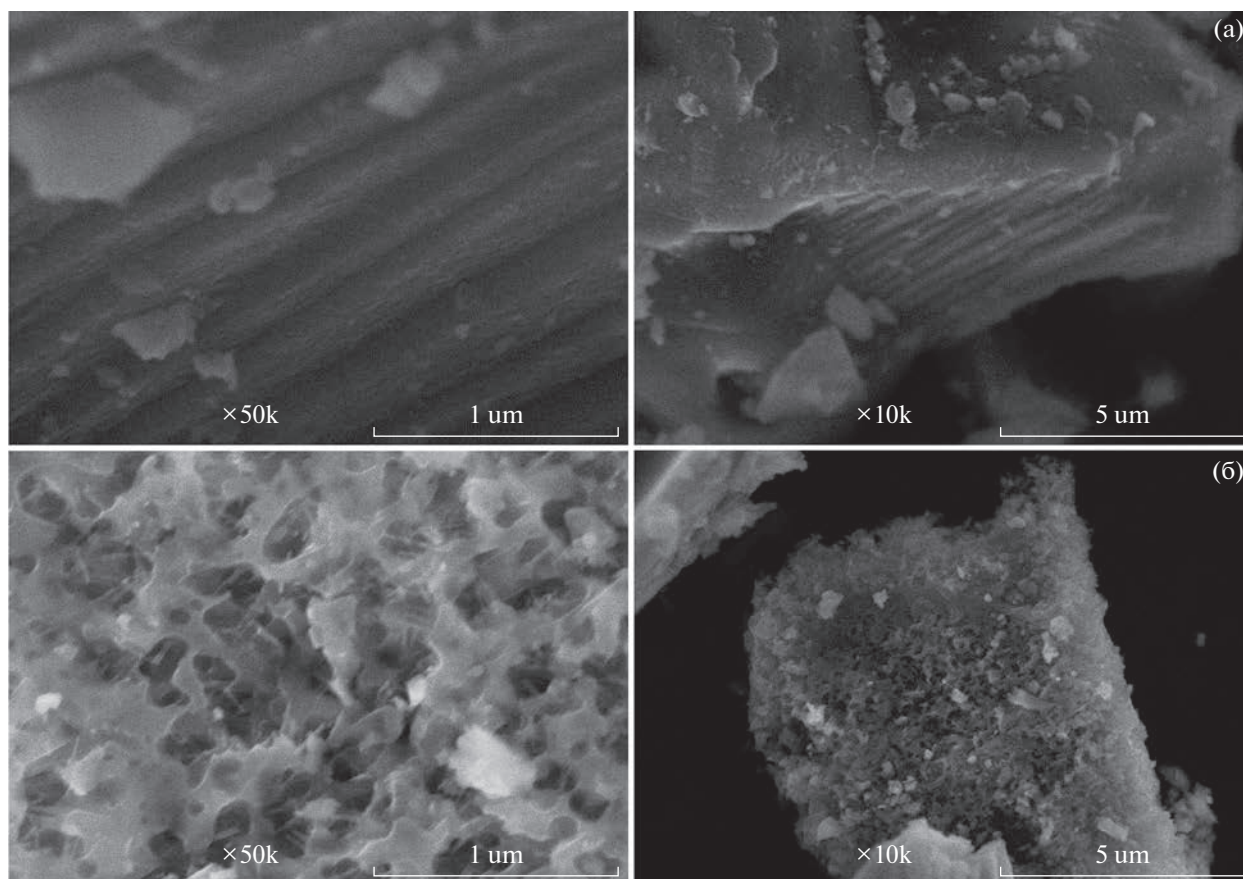


Рис. 4. СЭМ изображения частиц алюмосиликата литиевой формы: (а) исходный образец; (б) после обжига при 1000°C.

Из полученных данных следует, что при $T : Ж = 1 : 40$ степень извлечения ионов Cs^+ достигает 97%, а наибольшее значение коэффициента распределения наблюдается при соотношении $T : Ж = 1 : 2000$ ($K_d 0.74 \times 10^4$ мл г⁻¹). С учетом термохимических свойств сорбента на основе алюмосиликата лития возможно формирование соединений для эффективного извлечения цезия с последующей термомеханической обработкой сорбента с сорбируемым изотопом.

Кинетика процесса сорбции

На рис. 6 приведены кинетические кривые сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатом лития при температурах 30 и 60°C.

Как видно из представленных кинетических кривых, сорбционная емкость достигает максимума в течение 10 мин, возрастая с повышением температуры.

Для описания кинетики топохимических реакций, к которым относятся и исследуемый процесс, использовано уравнение, обоснованное в работе [24]:

$$A_t = A_m k t \frac{1}{1 + k t}, \quad (7)$$

где k — константа, имеющая размерность (время)⁻¹; t — время сорбции; A_t и A_m — текущее и максимальное значение сорбционной емкости.

Для определения константы k и A_m уравнение (7) преобразовано в уравнение прямой вида ($y = a + bx$):

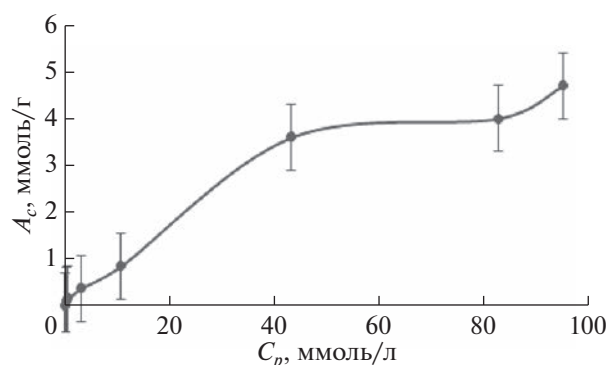


Рис. 5. Изотерма сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатом лития.

Таблица 1. Значения сорбционной емкости, степени извлечения α , (%) и K_d ионов цезия при различных значениях $T : Ж$ ($t = 20^\circ\text{C}$, исходная концентрация ионов Cs^+ 3.35 мг/л (25.2 мкмоль/л))

$T : Ж$	K_d , мл/г	$A_c \times 10^{-3}$, ммоль/г	α , %
1 : 40	1215	0.52	96.8
1 : 100	1457	0.993	93.6
1 : 400	2550	4.04	86.8
1 : 1000	1735	12.6	64.6
1 : 2000	7339	52.3	79.7

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{ktA_m}, \quad (a = 1/A_m; b = 1/(A_mk)). \quad (8)$$

Получены линейные уравнения кинетики для различных температур сорбции (рис. 7а, 7б): $y = 154.02x + 150.45$, $R^2 = 0.8313$ (30°C); $y = 227.69x + 108.91$, $R^2 = 0.9291$ (60°C), и из уравнений определены значения k , которые равны 0.98 и 0.478 мин⁻¹ для соответствующих температур. Рассчитанные значения максимальной сорбционной емкости A_m составляют 6.65×10^{-3} ммоль г⁻¹ для 30°C и 9.2×10^{-3} ммоль г⁻¹ для 60°C .

Зная константы процесса сорбции при двух температурах ($K_{t1} = 0.98$ мин⁻¹, $K_{t2} = 0.478$ мин⁻¹), по уравнению Аррениуса определена энергия активации процесса сорбции данным сорбентом:

$$\ln(K_{t1}/K_{t2}) = (Q/R)(1/T_2 - 1/T_1), \quad (9)$$

где Q — энергия активации, кДж моль⁻¹, R — газовая постоянная, 8.314 Дж · моль⁻¹ К⁻¹. Энергия активации процесса сорбции, рассчитанная по экспериментальным данным, равна 19.98 кДж моль⁻¹.

Из полученных значений констант $K_{t1} = 0.98$ мин⁻¹ (для 30°C) и $K_{t2} = 0.478$ мин⁻¹ (для 60°C) и из уравнения (7) следует, что при времени сорбции, равном обратной величине константы ($t = 1/K_t$) сорбционная емкость должна достигать значения, равного 1/2 от максимального значения, но из экспериментальных данных по величине сорбци-

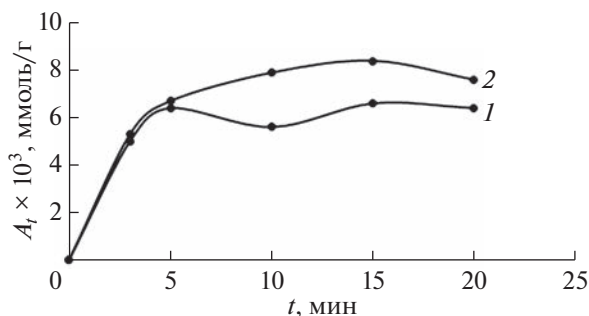


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатом лития: 1 — 30°C и 2 — 60°C .

онной емкости от времени следует, что уже при минимальном времени сорбции 3 мин сорбционная емкость достигает 70–80% от величины сорбционной емкости, определенной для образца при 20 мин сорбции и принятой за равновесное максимальное значение (рис. 6). Сделано допущение, что за время сорбции в пределах 20 мин при температурах 30 и 60°C устанавливается термодинамическое равновесие, и константы равновесия катионного обмена K_p могут быть определены как отношение равновесной концентрации ионов Cs^+ при соответствующей температуре (1.19 мг л⁻¹ для 30°C и 0.77 мг л⁻¹ для 60°C) к исходной концентрации, равной 3.35 мг л⁻¹. Получены значения констант: 0.358 и 0.23, соответственно для указанных температур.

Применяя эмпирические закономерности по расчету изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H_T - T\Delta S, \quad (10)$$

и зависимость (Вант–Гоффа) этого потенциала от логарифма константы равновесия:

$$\Delta G = RT \ln K_p, \quad (11)$$

данные величины констант равновесия для этих температур, представлены в виде зависимости:

$$\ln K_p = -\Delta H_T/TR + \Delta S/R, \quad (12)$$

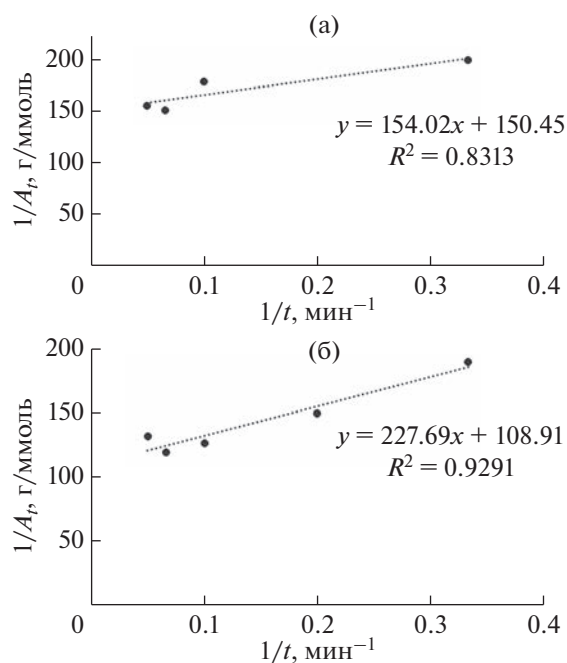


Рис. 7. Зависимость обратной величины сорбционной емкости алюмосиликата лития $1/A_t$ от $1/t$ при различных температурах: (а) 30°C , (б) 60°C .

Таблица 2. Данные для расчета коэффициента диффузии

$t = 30^\circ\text{C}, A_m = 6.65 \times 10^{-3} \text{ ммоль г}^{-1}$				$t = 60^\circ\text{C}, A_m = 9.2 \times 10^{-3} \text{ ммоль г}^{-1}$			
$t, \text{ с}$	$A_t \times 10^3, \text{ ммоль г}^{-1}$	$\sqrt{t}, \text{ с}^{1/2}$	$\Upsilon_t = A_t/A_m$	$t, \text{ с}$	$A_t \times 10^3, \text{ ммоль/г}$	$\sqrt{t}, \text{ с}^{1/2}$	$\Upsilon_t = A_t/A_m$
61.2	3.17	7.82	0.499	125	4.58	11.18	0.49
50	2.85	7.07	0.449	100	4.07	10	0.44
25	1.84	5.0	0.289	50	2.61	7.07	0.28
15	1.24	3.87	0.196	30	1.77	5.47	0.19
10	0.89	3.16	0.140	15	0.98	3.87	0.106
3	0.29	1.73	0.046	5	0.35	2.23	0.038
2	0.2	1.41	0.031	1	0.07	1	0.007

получено уравнение $y = 1.4332x - 0.0017$, из которого следует, что процесс сорбции данным сорбентом в исследуемом диапазоне температур сопровождается незначительным изменением энтропии системы $\Delta S = -0.014 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, энтальпии $\Delta H = -11.9 \text{ Дж моль}^{-1}$ и свободной энергии $\Delta G = -7.28 \text{ Дж моль}^{-1}$.

Чтобы сделать вывод о диффузионных параметрах процесса сорбции ионов Cs^+ конкретным наноструктурированным сорбентом, применена методика, расчетные уравнения, приведенные в работе Д.П. Тимофеева [25] для высокодисперсных материалов:

$$\Upsilon_t = \Upsilon_o + (2S/V)(\sqrt{t}\sqrt{D})/\sqrt{\pi}, \quad (13)$$

где $\Upsilon_t, A_t/A_m$ — относительная величина сорбции; S — удельная поверхность сорбента, $\text{см}^2 \text{ г}^{-1}$; V — объем образца сорбента, см^3 ($V = m/\rho$, где m — масса сорбента, г; ρ — плотность сорбента, г см^{-3}); t — время, с; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$; $\pi = 3.14$.

При использовании данного подхода необходимы экспериментальные данные по значению Υ_t меньше 0.5, но такие значения относительных величин сорбции возможны при временах сорбции $t < 1/K_1$, согласно уравнению (7), и экспериментально их получить затруднительно, но с использованием уравнения (8), значений $A_m = 6.65 \times 10^{-3} \text{ ммоль г}^{-1}$, $K_{11} = 0.98 \text{ мин}^{-1}$ (для 30°C); и $A_m = 9.2 \times 10^{-3} \text{ ммоль г}^{-1}$, $K_{12} = 0.478 \text{ мин}^{-1}$ (для 60°C), определенных из экспериментальных данных, расчетным путем получены значения $\Upsilon_t = A_t/A_m$ при временах $t < 1/K_1$ (табл. 2).

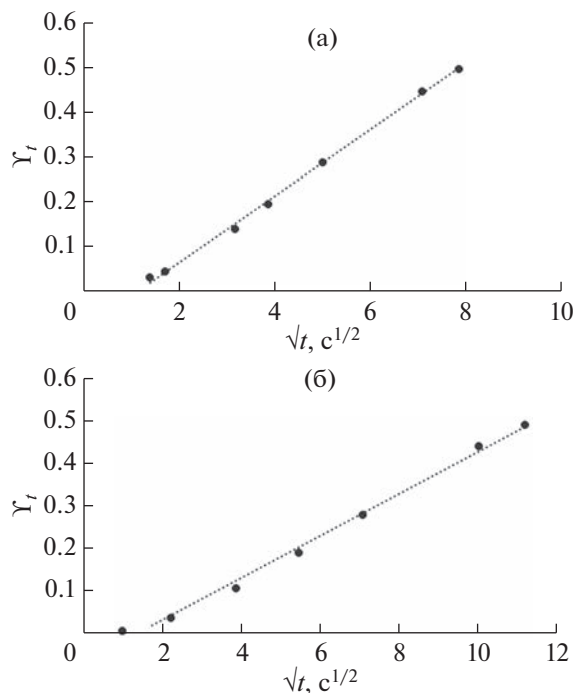
По данным, представленным в табл. 2, построены зависимости $\Upsilon_t = f(\sqrt{t})$, приведенные на рис. 8, и получены уравнения прямой $y = 0.0736x - 0.0786$ с $R^2 = 0.99$ и $y = 0.0462x - 0.0548$ с $R^2 = 0.9769$ для температур 30 и 60°C соответственно. Угловые коэффициенты при x в соответствии с уравнением (13) равны: $(2S/V)\sqrt{D}/\sqrt{\pi} = 0.0736$ для 30°C и 0.0462 для температуры 60°C . Все данные для расчета коэффициента диффузии определены: объем сорбента V вычислен ($m = 0.05 \text{ г}$, плотность равна 2.5 г см^{-3}), удельная поверхность составля-

ет $132 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Коэффициенты диффузии ионов Cs^+ , рассчитанные по описанной методике, равны 3.81×10^{-16} и $1.53 \times 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для температуры 30 и 60°C соответственно.

С учетом исходного и равновесного значения концентрации сорбата в растворе в уравнении (13) может быть учтен коэффициент N , равный их отношению $C_{\text{и}}/C_{\text{р}}$ (3.35 мг л^{-1} — исходная концентрация, 1.18 мг л^{-1} — равновесная при 30°C и 0.766 мг л^{-1} — при 60°C):

$$\Upsilon_t = \Upsilon_o + (2S/V)N(\sqrt{t}\sqrt{D})/\sqrt{\pi}, \quad (14)$$

тогда коэффициенты диффузии равны 0.5×10^{-16} и $0.1 \times 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно для указанных температур. Если учесть, что экспериментальные данные по сорбции и кинетике определены с

**Рис. 8.** Зависимость относительной величины сорбции от $\sqrt{t}$: (а) при 30°C , (б) при 60°C .

ошибкой не менее 10–15%, то полученные расчетные данные по коэффициентам диффузии следует рассматривать как ориентировочные и для их сравнительного анализа необходимы подобные данные для других сорбентов подобного состава, структуры и морфологии.

ВЫВОДЫ

Синтезирован рентгеноаморфный наноструктурированный алюмосиликат лития с удельной поверхностью $132 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. На основании использованных в исследовании методов рассчитана брутто формула полученного соединения: $\text{Li}_{0.63}\text{H}_{0.27}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.7}\text{O}_8 \cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$. Исследована морфология полученного соединения, влияние температуры на его нанотекстуру, установлено образование нанопор после прогрева образца до 900–1000°C. Исследованы сорбционные свойства при сорбции ионов Cs^+ в статических условиях из растворов без солевого фона. По величине максимальной сорбционной емкости по отношению к ионам Cs^+ (4.7 ммоль г^{-1}) алюмосиликат лития превосходит многие природные и синтетические сорбенты, но для полной характеристики сорбента запланировано дополнительно провести исследование по влиянию на сорбционные свойства солевого фона, pH раствора и температуры обжига алюмосиликата. Рассчитана энергия активации процесса сорбции, коэффициенты диффузии ионов Cs^+ при температурах 30 и 60°C.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN (0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция “Адсорбционные явления”) – 22-03-460-05. Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выполнен на оборудовании ЦКП Приморский центр локального, элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН, элементный и рентгенофазовый анализ выполнен на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khaleque A., Alam M.M., Hoque M. et al.* // Environmental Advances. 2020. V. 2. P. 100019. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019>
2. *Bhatnagar A., Minocha A.K.* // Indian J. Chemical Technology. 2006. V. 13. P. 203–217.
3. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // Materials. 2019. V. 12. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
4. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О.* // Радиоактивные отходы. 2020. № 4(13). С. 80–89. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>
5. *Kwong-Moses D.S., Elliott W.C., Wampler J.M. et al.* // J. Environmental Radioactivity. 2020. V. 211. P. 106074. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106074>
6. *Voronina A.V., Noskova A.Yu., Semenishchev V.S., Gupta D.K.* // J. Environmental Radioactivity. 2020. V. 217. P. 106210. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106210>
7. *Rad L.R., Anbia M.* // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. P. 106088. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>
8. *Abdollahi T., Towfighi J., Rezaei-Vahidian H.* // Environmental Technology & Innovation. 2020. V. 17. 100592. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100592>
9. *Belousov P., Semenkova A., Egorova T. et al.* // Minerals. 2019. 9.625. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
10. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518–523.
11. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Супонина А.П. и др.* // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 993–1000. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16080092>
12. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Журн. физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1534–1541. <https://doi.org/10.7868/S0044453716100125>
13. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Химическая технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 2–8.
14. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326–1334. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19120055>
15. *Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Шичалин О.О. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1251–1257. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22090197>
16. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1258–1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023622090042>
17. *Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A. et al.* // Ceramics International. 2022. V. 48. P. 3808–3817. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.164>
18. *Panasenko A.E., Shichalin O.O., Yarusova S.B. et al.* // Nuclear Engineering and Technology. 2022. V. 54. P. 3250–3259. <https://doi.org/10.1016/j.net.2022.04.005>
19. *Haisheng Hu, Jintao Guo, Meitang Liu et al.* // Hydrometallurgy. 2022. V. 213. P. 105929. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105929>
20. *Helsch G., Deubener J., Rampf M. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2018. V. 492. P. 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.031>
21. *Weihong Zheng, Zipeng Gao, Meng Huang et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2022. V. 598. P. 121940. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121940>
22. *Bejarano-Peña W.-D., Alcántar-Vázquez B., Ramírez-Zamora R.-M.* // Materials Research Bulletin. 2021. V. 141. P. 111353. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111353>
23. *Qi Zhang, Xiaoli Liang, Dong Peng, Xuedong Zhu* // Thermochimica Acta. 2018. V. 669. P. 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.002>
24. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Журн. физической химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724–1730. <https://doi.org/10.1134/S0044453719110128>
25. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд. Академия наук СССР, 1962. 250 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТ(II)-ИОНАМИ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(VI) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

© 2023 г. Н. П. Иванов^а, А. Н. Драньков^а, Е. К. Папынов^{а, *}, А. О. Лембиков^а, В. Ю. Майоров^а,
А. Н. Федорец^а, Г. Д. Каспрук^а

^аДальневосточный федеральный университет, Приморский край, остров Русский,
п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: papunov.ek@dvfu.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Синтез слоистого двойного гидроксида цинка и алюминия, модифицированного гексацианоферрат(II)-ионами, впервые осуществлен методом обратного осаждения. Полученные образцы изучены методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, исследованы их сорбционные характеристики по отношению к урану U(VI). Сорбционная емкость для модифицированного материала в статических условиях, определяемая по уравнению Ленгмюра, составила $q_{\max}^I = 156.70 \pm 12.38$ мг/г (при отношении фаз $V/m = 1000$ мл/г, в монокомпонентном растворе нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при температуре $T = 25^\circ\text{C}$ и времени сорбции $t = 24$ ч). Модифицированный гексацианоферрат(II)-ионами слоистый двойной гидроксид цинка и алюминия является перспективным сорбентом для очистки жидких сред от урана U(VI) ввиду его высокой емкости и площади удельной поверхности, возможности эффективного применения в широком диапазоне pH [4; 10] и низкой стоимости.

Ключевые слова: уран(VI), слоистый двойной гидроксид, сорбция

DOI: 10.31857/S004418562370064X, **EDN:** VEMIXH

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — класс материалов, к которым в научном сообществе проявляется большой интерес из-за их многофункциональности и уникальных свойств. Общая химическая формула СДГ представляется как $[\text{M}_{(1-x)}^{2+}\text{M}_{(x)}^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} — катион двухвалентного металла, M^{3+} — катион трехвалентного металла, A^{n-} — анионы межслоевого пространства [1]. Из-за избыточного положительного заряда поверхности СДГ они рассматриваются в качестве сорбционных материалов для удаления анионных загрязнителей: красителей [2, 3], токсичных лекарств [4, 5], анионов радионуклидов йода и технеция таких, как IO_3^- , I^- , TcO_4^- из жидких сред [6–8]. Кроме этого, СДГ способны эффективно удалять тяжелые металлы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} из жидких сред посредством механизмов поверхностного комплексообразования, ионного обмена, поверхностного осаждения [9, 10]. Исследователи отмечают такие преимуще-

ства СДГ, как высокая сорбционная обменная емкость, быстрая адсорбция и хорошие значения кинетических параметров, большая площадь удельной поверхности, низкая стоимость и простота получения, химическая устойчивость в нейтральных и щелочных средах, возможность регенерации [2–10].

В связи с широким использованием атомной энергии в настоящий момент, и, как следствие, ростом объемов добычи урана U(VI), существует необходимость разработки эффективных методов его удаления и концентрирования из жидких сред, включая наличие мешающих примесей [11]. В настоящий момент сорбция радионуклидов урана на СДГ рассматривается учеными как эффективный способ его извлечения из растворов. Ряд авторов [12, 13] предлагают способ модификации Zn-Al -СДГ гексацианоферратом(II) калия (ГЦФ) для интеркаляции в межслоевое пространство СДГ ГЦФ-ионов, что повышает сорбционные характеристики материала по отношению к урану U(VI). Эффективность сорбции в данном случае связана с тем, что U(VI)

склонен образовывать устойчивые комплексные соединения с ГЦФ-ионами, которые затем удерживаются в межслоевом пространстве СДГ за счет сил электростатического взаимодействия. Кроме этого, возможно формирование композитного материала, где СДГ выступает в качестве основы для фазы ферроцианида (ФОЦ), так как сами по себе соединения ГФЦ-ионов крайне химически неустойчивы, а также подвержены пептизации при осуществлении адсорбции в динамических условиях [14]. Такой принцип используется в промышленном сорбенте Термоксид-35, являющимся композитным материалом на основе ФОЦ никеля и гидроксида циркония [15]. Для получения Zn–Al–СДГ, модифицированного ГФЦ, предлагают использовать метод прямого осаждения [13, 16, 17] или метод гидротермального синтеза [18–20].

В настоящей работе впервые был применен метод обратного осаждения для синтеза материала на основе Zn–Al–СДГ и его композитной формы Zn–Al–ФОЦ–СДГ, с достижением формирования более высокой дисперсности частиц материалов, по сравнению с методом прямого осаждения и, как следствие, повышением их сорбционных свойств по отношению к урану U(VI). В дополнение, впервые исследовано влияние гидротермальной обработки таких материалов на их сорбционные характеристики. Результаты проведенного исследования могут быть использованы для создания высокоэффективных селективных сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов от урана U(VI) или для концентрирования и извлечения урана с целью его дальнейшего использования в ядерном топливном цикле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез СДГ осуществляли двумя методами – методом прямого осаждения гидроксидов цинка и алюминия действием NaOH (до pH 10), и методом обратного осаждения при капальном добавлении смеси солей Zn и Al к раствору NaOH и Na₂CO₃. Модификацию образцов K₄[Fe(CN)₆] осуществляли путем капального прибавления к свежеполученному гелю СДГ раствора ГЦФ(II) калия (соотношения реагентов Zn²⁺ : Al³⁺ : [Fe(CN)₆]⁴⁻ = 16 : 8 : 1). Полученные образцы подвергали гидротермальной обработке в реакционной смеси при 100°C в течение 17 ч, промывали большим количеством воды и сушили при 100°C в течение 24 ч.

Для изучения влияния водородного показателя pH на адсорбцию урана U(VI) на полученных материалах производили измерение pH исходного раствора с использованием pH-метра АНИОН 4100 (ТД “Анион”, Россия).

Образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, США) (CuKα-излучение, средняя длина волны (λ) 1.5418 Å).

Для расчета размера кристаллитов (*d*, нм) по результатам РФА использовали формулу Шеррера:

$$d_{\text{кр}} = \frac{K\lambda}{L \cos \theta},$$

где *d* – размер частиц, нм; *K* – коэффициент формы кристаллита (принят равным 0.9 согласно работе [21]), *L* – ширина рефлекса на полувысоте, рад; *θ* – угол рентгеновской дифракции, рад.

Структуру исследуемых материалов оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе CrossBeam 1540 XB (Carl Zeiss, Германия).

Пористая структура материалов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота N₂ при температуре 77 К на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Расчеты удельной поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), расчеты распределения размеров пор в образцах методом теории функционала плотности density functional theory (DFT).

Для сорбционных испытаний образцов использовали фракцию 0.1–0.315 мм. Адсорбцию урана производили из растворов нитрата уранила UO₂(NO₃)₂ в дистиллированной воде в режиме статической сорбции в течение 24 ч при перемешивании на центробежном шейкере (соотношение фаз *V*/*m* = 1 : 1000 г/мл, объем жидкой фазы *V* = 10 мл). Определение концентрации урана производили спектрофотометрически по изменению оптической плотности (до и после сорбции) в присутствии Арсеназо III на приборе UNICO 1201 (UNICO, США) при длине волны 656 нм.

Для исследования потенциала применения полученных образцов в качестве адсорбентов для урана U(VI) была определена степень очистки (*S*_{оч}, %) мономпонентного раствора от урана U(VI) в широком диапазоне исходных концентраций *C*₀(U(VI)):

$$S_{\text{оч}} = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\%,$$

где *S*_{оч} – степень очистки, %; *C*₁ – концентрация U(VI) после сорбции, мг/л; *C*₀ – исходная концентрация U(VI), мг/л.

Коэффициенты распределения (*K*_{*d*}(U(VI)), мл/г) определены по формуле:

$$K_d(\text{U(VI)}) = \frac{C_1 - C_0}{C_1} \frac{V}{m},$$

где $K_d(U(VI))$ – коэффициент распределения урана $U(VI)$, мл/г; C_1 – концентрация урана $U(VI)$ после сорбции, мг/л; C_0 – исходная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; V – объем жидкой фазы, мл; m – масса твердой фазы, г.

Необходимую для построения изотерм адсорбции величину статической обменной емкости урана (q_{eq} , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_{eq} = (C_0 - C_1) \frac{V}{m},$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость, мг/г; C_0 – исходная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; C_1 – концентрация урана $U(VI)$ после сорбции, мг/л; V – объем жидкой фазы, л; m – масса твердой фазы, г.

Полученные экспериментально данные адсорбции урана $U(VI)$ из монокомпонентного раствора обработаны моделями изотерм адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Ленгмюра–Фрейндлиха, получены значения коэффициентов для этих моделей изотерм. Для аппроксимации моделью Фрейндлиха использовали уравнение:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^n,$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость по отношению к урану $U(VI)$, мг/г; K_f – константа Фрейндлиха; C_{eq} – равновесная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; n – степенной коэффициент Фрейндлиха.

Модель изотермы Ленгмюра выражается уравнением:

$$q_{eq} = q_{\max}^1 \frac{K_1 C_{eq}}{1 + K_1 C_{eq}},$$

где q_{eq} – статическая обменная емкость по отношению к урану $U(VI)$, мг/г; $q_{\max}^1$ – максимальная теоретическая адсорбция урана $U(VI)$, мг/г; K_1 – константа Ленгмюра, C_{eq} – равновесная концентрация урана, мг/л.

Для аппроксимации результатов эксперимента моделью Ленгмюра–Фрейндлиха использовали уравнение:

$$q_{eq} = q_{\max}^{\text{lf}} \frac{K_{\text{lf}} C_{eq}^m}{1 + K_{\text{lf}} C_{eq}^m},$$

где q_{eq} – адсорбция урана $U(VI)$, мг/г; $q_{\max}^{\text{lf}}$ – максимальная теоретическая адсорбция урана $U(VI)$, мг/г; K_{lf} – константа Ленгмюра–Фрейндлиха, C_{eq} – равновесная концентрация урана $U(VI)$, мг/л; m – степенной коэффициент уравнения Ленгмюра–Фрейндлиха.

Таблица 1. Размеры кристаллитов фазы $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$ в полученных образцах

Сорбент	$d_{\text{кр}}$, нм
Zn–Al–СДГ прямое осаждение	7.2 ± 2.1
Zn–Al–СДГ прямое осаждение, гидротермальный	16.3 ± 4.5
Zn–Al–ФОЦ–СДГ прямое осаждение	4.8 ± 1.5
Zn–Al–ФОЦ–СДГ обратное осаждение	3.3 ± 2.1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рефлексы рентгеновской дифракции, полученные в ходе данного исследования, представлены на рис. 1. На рентгенограммах всех синтезированных нами материалов наблюдаются характерные пики СДГ–Zn–Al в карбонатной форме $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$. При модификации материала ГЦФ(II) калия также появляются характерные пики смешанного ФОЦ калия и цинка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, что говорит о формировании композитного материала. При гидротермальной обработке наблюдается уменьшение ширины пика и увеличение его высоты, что говорит о повышении степени кристалличности материала и увеличении размера кристаллитов. Также при обработке материала в автоклаве наблюдали формирование фазы цинкита ZnO , что связано с воздействием высокой температуры и давления (получение цинкита в гидротермальных условиях, близких к исследованным в настоящей работе, описано авторами [22, 23]). При получении материала методом обратного осаждения наблюдали увеличение ширины пиков рентгеновской дифракции, уменьшение их высоты.

В табл. 1 представлены результаты расчета размера кристаллитов по методу Шеррера (d , нм) для фазы СДГ $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$. Размер кристаллитов материала, полученного методом прямого осаждения и модифицированного ГЦФ(II)-ионами равен $d_{\text{кр}} = 4.8 \pm 1.5$ нм, что значительно меньше, чем размер кристаллитов исходного материала, полученного методом прямого осаждения $d_{\text{кр}} = 7.2 \pm 2.1$ нм. Таким образом, при модификации материала гексацианоферрат(II)-ионами происходит общее увеличение дисперсности частиц СДГ. При гидротермальной обработке исходного материала размер кристаллитов увеличивается до $d_{\text{кр}} = 16.3 \pm 4.5$ нм. При получении модифицированного материала методом обратного осаждения размер кристаллитов уменьшается до $d_{\text{кр}} = 3.3 \pm 2.1$ нм.

В ходе исследования материала получены также снимки его поверхности методом РЭМ, представленные на рис. 2. Структура поверхности исходного Zn–Al–СДГ, получаемого методом прямого осаждения, представлена наноразмерными

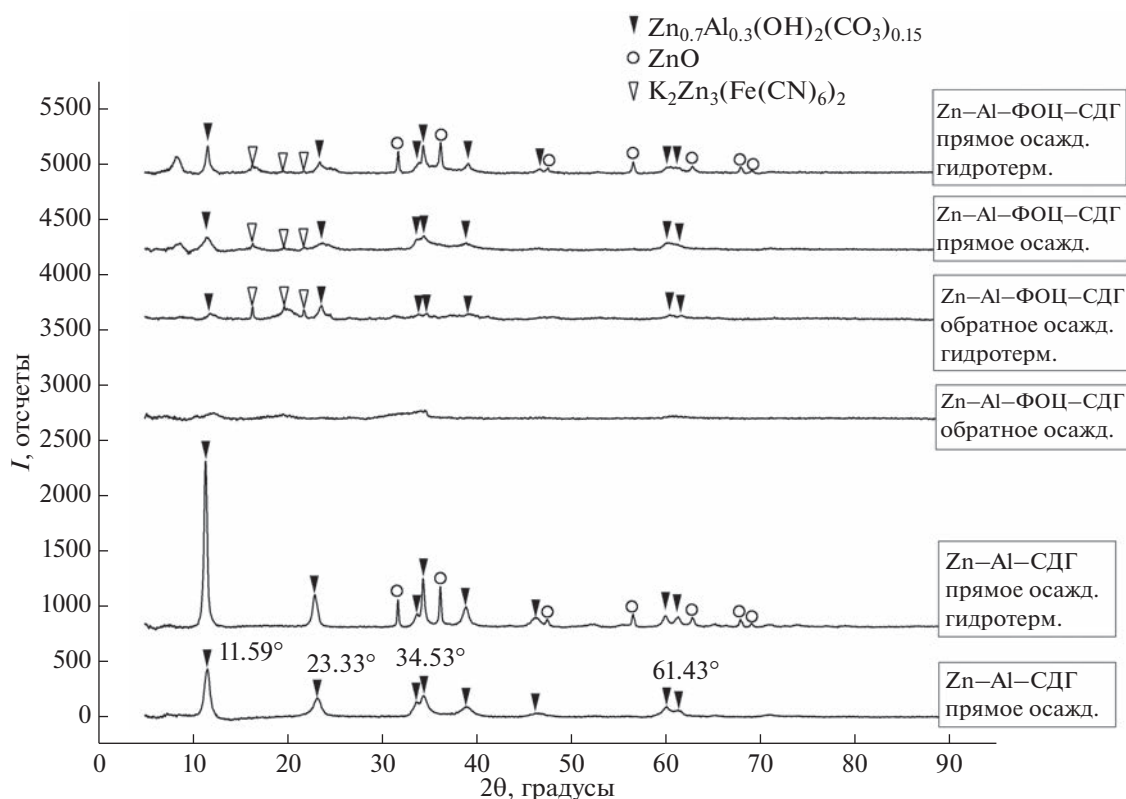


Рис. 1. Рентгенограммы образцов СДГ и их композитных форм, полученных методами прямого и обратного осаждения.

слоистыми образованиями и наноразмерными частицами сферической формы. В результате агломерации наночастиц образуются макроскопические частицы СДГ произвольной формы (а). Образцы, модифицированные ГЦФ(II) калия при использовании метода прямого осаждения, характеризуются уменьшением размера слоистых образований (в*), в том время, как размер агломератов (в) остается прежним. Морфология поверхности материала, модифицированного ГЦФ(II) калия, является однородной, что говорит о формировании композитного материала с присутствием фазы $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$, наличие которой подтверждено результатами РФА (рис. 1). При получении Zn-Al-ФОЦ-СДГ методом обратного осаждения наблюдается значительное уменьшение размера слоистых образований, поэтому на РЭМ изображениях поверхности этого образца (б*) видны в основном сферические частицы, образованные СДГ. Также происходит и значительное уменьшение среднего размера агломерированных частиц (б) и общее повышение дисперсности материала.

Согласно данным низкотемпературной газовой адсорбции (рис. 3), в ходе модификации образцов ГЦФ(II) калия наблюдается увеличение значения удельной площади поверхности, определяемой по методу БЭТ ($S_{БЭТ} = 47.8 \text{ м}^2/\text{г}$ для ис-

ходного материала и $S_{БЭТ} = 60.8 \text{ м}^2/\text{г}$ для модифицированного материала). При получении модифицированного СДГ методом обратного осаждения происходит значительное увеличение площади удельной поверхности до $S_{БЭТ} = 94.8 \text{ м}^2/\text{г}$. Гидротермальная обработка исходных образцов приводит к уменьшению площади удельной поверхности, а гидротермальная обработка модифицированных – к незначительному ее увеличению. Наибольшей удельной площадью поверхности $S_{БЭТ} = 101.8 \text{ м}^2/\text{г}$ обладает гидротермально обработанный и модифицированный ГЦФ(II) калия (образец СДГ-Zn-Al-ФОЦ). Пористая структура образцов исходного материала Zn-Al-СДГ и модифицированных композитов Zn-Al-ФОЦ-СДГ, полученных методом прямого осаждения, представлена мезо- и макропорами различного диаметра, как это видно из распределений пор по размерам, полученных методом DFT. Композитные материалы Zn-Al-ФОЦ-СДГ, полученные методом обратного осаждения, имеют структуру поверхности, представленную главным образом мезопорами с диаметром $d_p = 12 \text{ нм}$. При гидротермальной обработке значительных изменений в пористой структуре материала не наблюдается.

Значения степени очистки $S_{оч}$ и коэффициенты распределения урана $K_d(U(VI))$, достигаемые

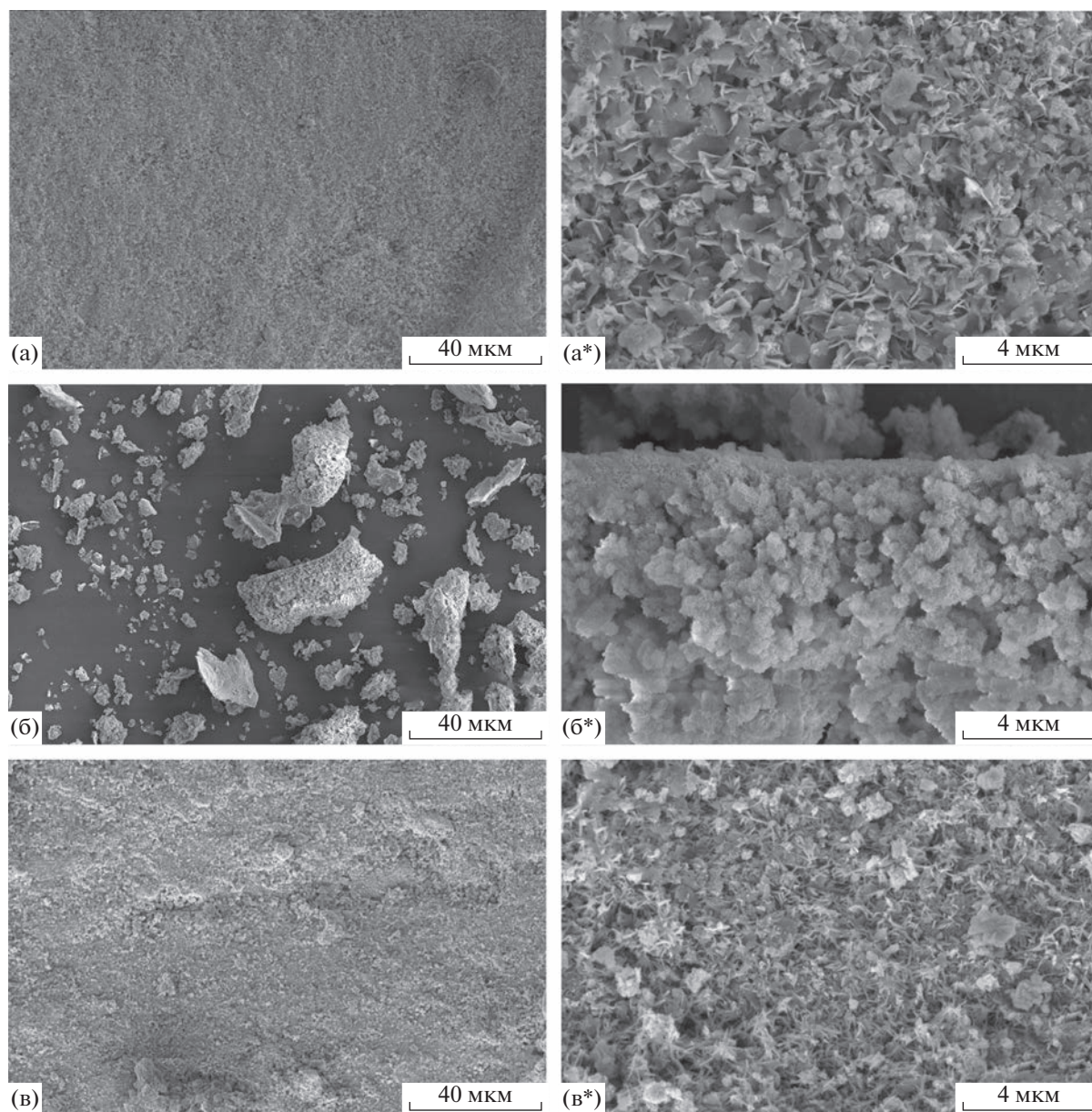


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности слоистых двойных гидроксидов. (а) и (а*) Zn–Al–СДГ (прямое осаждение); (б) и (б*) Zn–Al–ФОЦ–СДГ (обратное осаждение); (в) и (в*) Zn–Al–ФОЦ–СДГ (прямое осаждение).

при использовании различных сорбционных материалов на основе Zn–Al–СДГ при разных концентрациях нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в растворе, представлены на рис. 4. При низких концентрациях уранил-иона в растворе (< 50 мг/л) все полученные материалы демонстрируют высокую степень очистки ($S_{\text{оч}} > 95\%$). При этом степень очистки для материалов, модифицированных ГЦФ(II) калия выше, чем для исходных материалов ($S_{\text{оч}} > 99\%$), что говорит о повышении эффективности адсорбции. При росте концентраций уранил-иона наибольшие степени очистки обеспечивает Zn–Al–СДГ, полученный методом обратного

осаждения и не обработанный гидротермально. На всем диапазоне исследованных концентраций материалы, полученные методом обратного осаждения, демонстрируют наиболее высокие степени очистки. Гидротермальная обработка материала, полученного методом обратного осаждения, не привела к увеличению достигаемой на нем степени очистки монокомпонентного раствора от радионуклидов U(VI). Закономерности изменения коэффициентов распределения повторяют закономерности изменения степеней очистки монокомпонентного раствора. При концентрации урана в растворе $C_0(\text{U(VI)}) < 50$ мг/л коэффи-

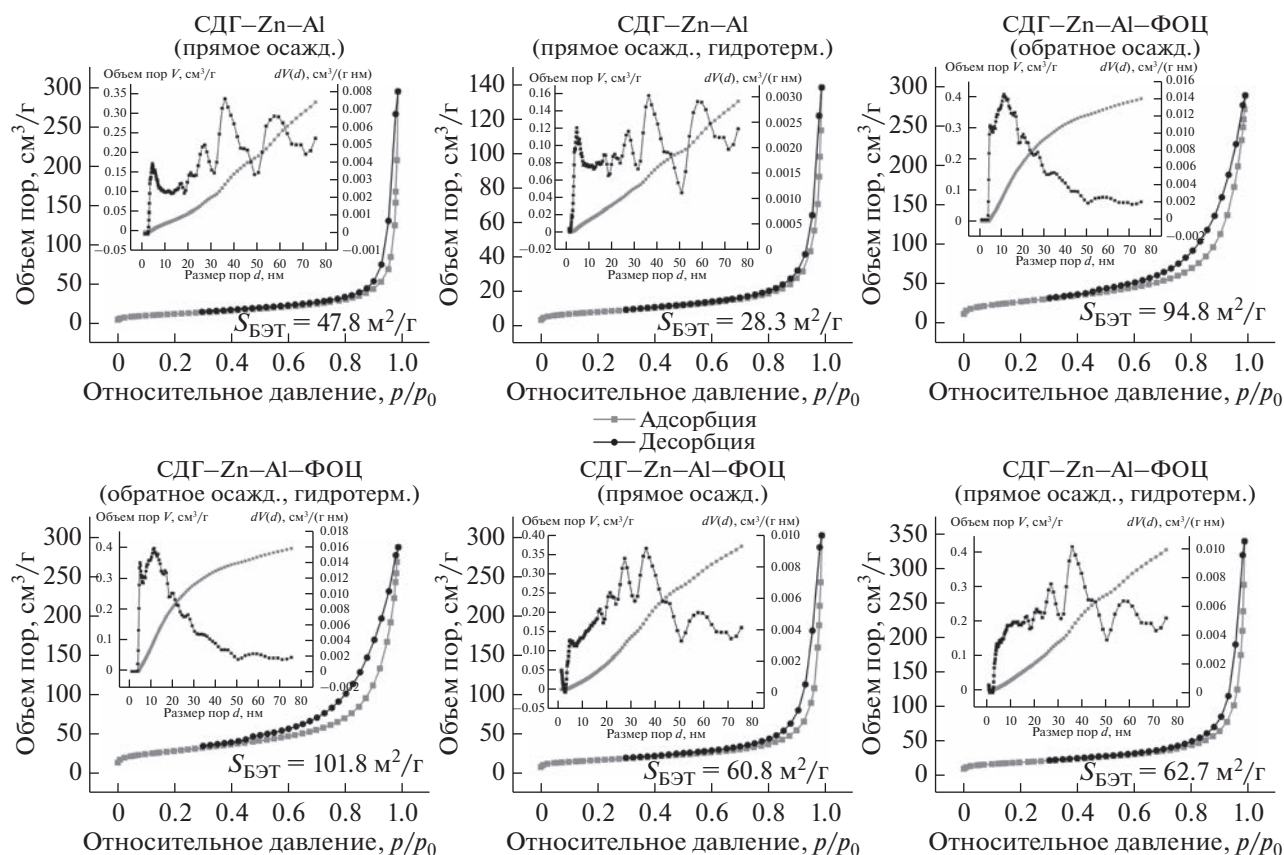


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на слоистых двойных гидроксидов и DFT кривые распределения размера пор в образцах.

коэффициенты распределения $K_d(U(VI))$ превышают 10^4 мл/г для всех полученных материалов, а для модифицированных ГЦФ-ионами материалов – 10^5 мл/г, что является высоким значением этого показателя. Значения коэффициентов распределения урана $K_d(U(VI))$ для Zn–Al–ФОЦ–СДГ, полученного методом обратного осаждения, сохраняются на высоком уровне ($>10^3$ мл/г) на всем диапазоне исследованных концентраций.

Изотермы адсорбции представлены на рис. 5, а значения коэффициентов по основным моделям изотерм адсорбции представлены в табл. 2. Изотерма адсорбции $U(VI)$ на модифицированном материале Zn–Al–ФОЦ–СДГ (обратное осаждение) с достаточной достоверностью описывается моделями Фрейндлиха и Ленгмюра–Фрейндлиха ($R^2 > 0.97$). Изотермы адсорбции $U(VI)$ для исходного и модифицированного материала Zn–Al–СДГ и Zn–Al–ФОЦ–СДГ, полученных методом прямого осаждения, описываются данными моделями с меньшим значением коэффициента корреляции R^2 . При модификации материала ГЦФ(II) калия наблюдали увеличение достигаемой максимальной теоретической адсорбции по уравнениям

Ленгмюра и Ленгмюра–Фрейндлиха от $q_{\max}^I = 74.29 \pm 9.08$ мг/г и $q_{\max}^{If} = 78.62 \pm 18.20$ мг/г для исходного материала до $q_{\max}^I = 93.70 \pm 13.43$ мг/г и $q_{\max}^{If} = 93.49 \pm 21.63$ мг/г для модифицированного материала. При получении материала методом обратного осаждения происходит значительное увеличение максимальной теоретической адсорбции до $q_{\max}^I = 156.70 \pm 12.38$ мг/г и $q_{\max}^{If} = 185.79 \pm 27.17$ мг/г. Рост значения емкости по отношению к $U(VI)$ при получении материала методом обратного осаждения предположительно связан с общим увеличением дисперсности материала и появлением за счет этого новых сорбционных активных центров (гидроксильных групп поверхности СДГ), что коррелирует с увеличением площади удельной поверхности. При модификации материала была получена новая фаза смешанного ФОЦ калия и цинка, способная к эффективной адсорбции $U(VI)$, что также позволило увеличить как достигаемую емкость по отношению к $U(VI)$, так и наблюдаемые степени очистки монокомпонентного раствора от радионуклидов $U(VI)$ на всем диапазоне исследованных концентраций. Значения степенного коэффициента n в уравне-

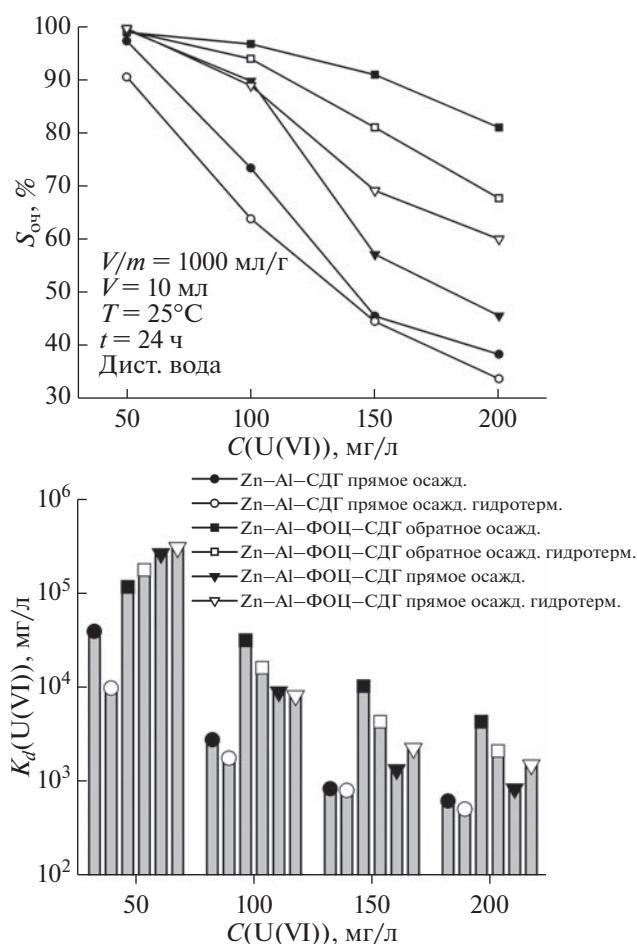


Рис. 4. Степень очистки монокомпонентного раствора от $U(VI)$ и достигаемые коэффициенты распределения урана при различных концентрациях $U(VI)$.

ние Фрейндлиха значительно отличаются от 1, что говорит о неоднородности сорбционно-активных центров на поверхности всех исследованных материалов.

В ходе исследования изучено влияния водородного показателя pH на адсорбцию урана $U(VI)$ СДГ из монокомпонентного раствора в диапазоне pH 2–10. Влияние значения водородного показателя pH на степень очистки монокомпонентного раствора от $U(VI)$ представлено на рис. 6. При значении pH 2 достигаемая степень очистки резко снижается из-за конкурирующего влияния H^+ -ионов и химической деструкции сорбента в кислой среде. При увеличении значения водородного показателя исходного раствора до pH 4 происходит увеличение степени очистки (при этом значении pH уран в растворе присутствует в виде катиона уранила UO_2^{2+} [24, 25]). При дальнейшем увеличении pH происходит постепенное снижение достигаемой степени очистки за счет образования менее доступных для сорбции форм (уран при

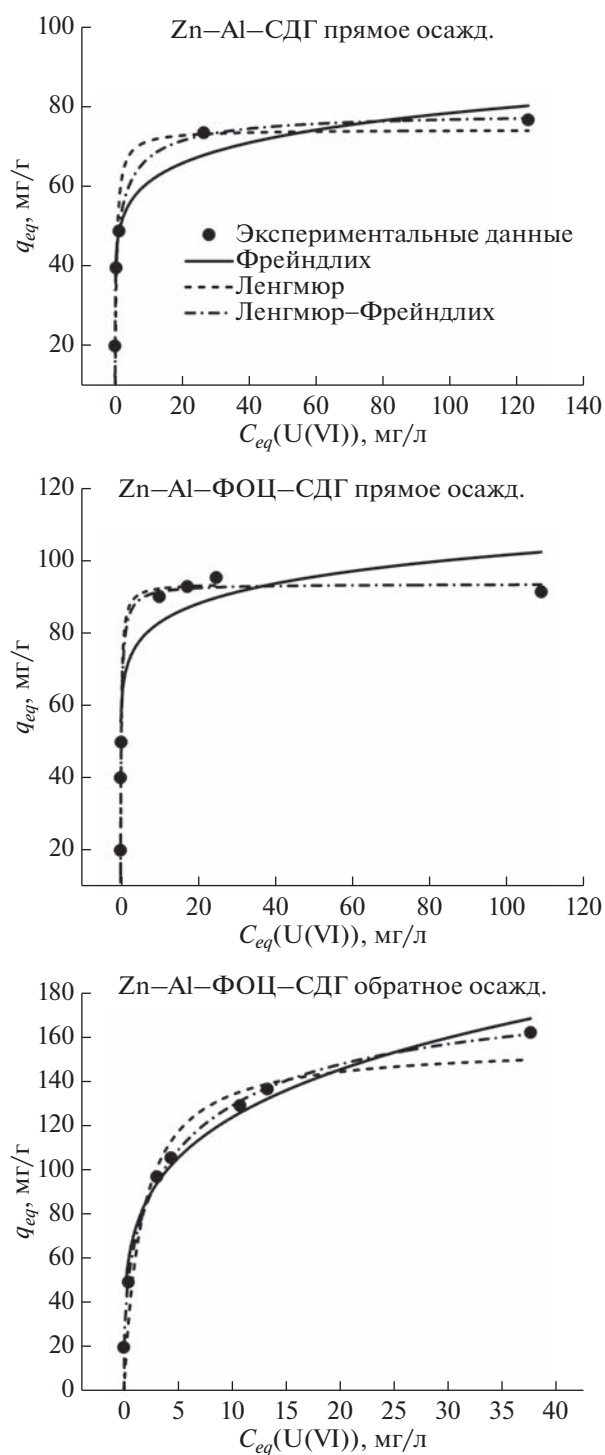


Рис. 5. Изотермы адсорбции урана $U(VI)$ из монокомпонентного раствора.

pH > 6 в присутствии карбонат-ионов образует главным образом отрицательно заряженные карбонатные комплексы $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ и другие, а при низкой концентрации карбонат-ионов в растворе — отрицательно заряженные

Таблица 2. Значения коэффициентов моделей изотерм адсорбции для исследованных слоистых двойных гидроксидов

Сорбент	Фрейндлих			Ленгмюр			Ленгмюр–Фрейндлих		
	K_f	n	R^2	$q_{\max}^I$	K_l	R^2	$q_{\max}^{If}$	K_{If}	R^2
Zn–Al–СДГ прямое осаждение	47.42 ± 3.33	0.109 ± 0.019	0.95	74.29 ± 9.08	2.48 ± 1.62	0.78	78.62 ± 18.20	0.077 ± 0.501	0.82
Zn–Al–ФОЦ–СДГ прямое осаждение	67.47 ± 7.09	0.089 ± 0.031	0.79	93.70 ± 13.43	6.00 ± 6.17	0.61	93.49 ± 21.63	1.95 ± 72.53	0.65
Zn–Al–ФОЦ–СДГ обратное осаждение	72.42 ± 4.14	0.23 ± 0.02	0.98	156.70 ± 12.38	0.59 ± 0.23	0.93	185.79 ± 27.17	0.052 ± 0.063	0.97

гидроксокомплексы $UO_2(OH)_3^-$, $UO_2(OH)_4^{2-}$ [24, 25]). Материал, полученный методом обратного осаждения и модифицированный ГЦФ(II)-ионами, демонстрирует высокую степень очистки монокомпонентного раствора даже при pH 10, а влияние повышения pH на его сорбционную эффективность заметно ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен синтез и получены образцы сорбционных материалов слоистых двойных гидроксидов цинка и алюминия, интеркалированных ГЦФ(II)-ионами (Zn–Al–СДГ и его композитная форма Zn–Al–ФОЦ–СДГ) с применением метода обратного осаждения. Показано, что модификация СДГ Zn и Al при помощи ГЦФ(II) калия приводит к улучшению их сорбционных свойств при сохранении морфологии его поверхности, за счет формирования фазы $Zn_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15}$ и $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$ в составе образцов. Образцы, модифицированные ГЦФ(II)-ионами, имеют

меньшие размеры кристаллитов, чем исходные образцы (для исходных образцов размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера $d_{кр} = 7.2 \pm 2.1$ нм, а для модифицированных материалов $d_{кр} = 3.3 \pm 2.1$ нм). Установлено, что модифицированные ГЦФ(II) калия образцы являются эффективными сорбентами для удаления урана U(VI) из жидких сред, так как они способны извлекать свыше 99% урана U(VI) из монокомпонентного раствора в статических условиях при $C(U(VI)) < 50$ мг/л, а коэффициенты распределения $K_d(U(VI))$ при этом превышают 10^6 г/мл (при отношении фаз $V/m = 1000$ мл/г, в монокомпонентном растворе нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ при температуре $T = 25^\circ C$ и времени сорбции $t = 24$ ч). Получение сорбента Zn–Al–ФОЦ–СДГ методом обратного осаждения, приводит к уменьшению общей дисперсности материала, что обеспечивает увеличение площади удельной поверхности на 36% до $S_{БЭТ} = 94.9$ м²/г. Благодаря этому становятся доступными новые сорбционно-обменные центры и происходит увеличение сорбционной емкости по отношению к урану в статических условиях, определяемой по уравнению Ленгмюра, на 40% до $q_{\max}^I = 156.70 \pm 12.38$ мг/г. Дальнейшее исследование возможностей применения СДГ для удаления радионуклидов урана U(VI) из жидких сред является перспективным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема FZNS-2023-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mittal J. // J. Environ. Manage. 2021. V. 295. P. 113017.
2. Faisal A.A.H., Shihab A.H., Naushad M. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 4. P. 105342.
3. Farghali M.A., Selim A.M., Khater H.F. et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 11. P. 104171.
4. Mohiuddin I., Grover A., Aulakh J.S. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 401. P. 123782.

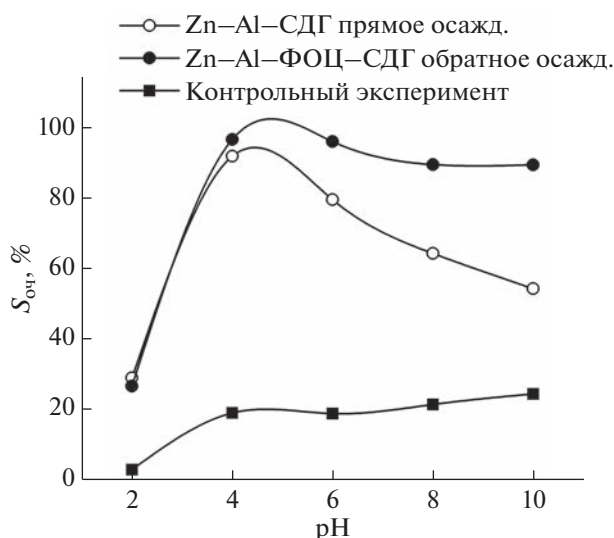


Рис. 6. Влияние pH на степень очистки монокомпонентного раствора от U(VI).

5. *Barabi A., Seidi S., Rouhollahi A. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1131. P. 90.
6. *Kim J., Kang J., Um W.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 3.
7. *Mayordomo N., Rodríguez D.M., Rossberg A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 408. P. 127265.
8. *Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 395. P. 300.
9. *Celik A., Baker D.R., Arslan Z. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. P. 131696.
10. *Behbahani E.S., Dashtian K., Ghaedi M.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 410. P. 124560.
11. *Papynov E.K., Tkachenko I.A., Majorov V.Y. et al.* // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 1. P. 28.
12. *Kulyukhin S.A., Krasavina E.P.* // *Radiochemistry.* 2016. V. 58. № 4. P. 405.
13. *Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Rumer I.A.* // *Radiochemistry.* 2015. V. 57. № 1. P. 69.
14. *Dran'kov A.N., Balybina V.A., Buravlev I.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 9. P. 1478.
15. *Kulyukhin S.A., Krasavina E.P.* // *Radiochemistry.* 2016. V. 58. № 4. P. 405.
16. *Kong F., Xie Y., Xia C. et al.* // *Surf. Interfaces.* 2023. V. 36. P. 102487.
17. *Wu S., Liang H., Zhang Z. et al.* // *Opt. Mater.* 2022. V. 131. P. 112636.
18. *Chen S., Yang X., Wang Z. J.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 410. P. 124608.
19. *Shichalin O.O., Papynov E.K., Maiorov V.Y. et al.* // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 2. P. 185.
20. *Dran'kov A., Shichalin O., Papynov E. et al.* // *Nucl. Eng. Technol.* 2022. V. 54. P. 1991.
21. *Bouali A.C., Iuziuk M.H., Serdechnova M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 501. P. 144027.
22. *Nagaraju Y.S., Ganesh H., Veeresha S. et al.* // *J. Energy Storage.* 2022. V. 56. P. 105924.
23. *Nakate U.T., Yu Y.T., Park S.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 28822–28829.
24. *Lyu P., Wang G., Wang B. et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 209. P. 106146.
25. *Guo Y., Gong Z., Li X. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 392. P. 123682.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

РОЛЬ ПЕРВИЧНЫХ АКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ, КИСЛОРОДНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНЫХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ВКЛЮЧАЯ – “САМООРГАНИЗАЦИЮ”

© 2023 г. К. Ф. Чернышова^{а, *}, А. А. Ревина^{а, **}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: karish@list.ru

**e-mail: Alex_revina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

В работе представлены результаты исследования физико-химических свойств наночастиц (НЧ) золота, полученных в обратно мицеллярных растворах (ОМР) при использовании различных методов восстановления ионов, включая процессы самоорганизации (“self-assembly”, SA). Методом UV-VIS спектrophотометрии были зарегистрированы спектры электронного плазмонного резонанса НЧ Au в видимой ($\lambda_{\text{max}} \sim 530$ нм) и в УФ-области спектра ($\lambda_{\text{max}} \sim 200\text{--}220$ нм). В настоящей работе проведено изучение кинетики первичных стадий формирования НЧ Au в ОМР при использовании разных методов синтеза, включая SA. На основе полученных результатов дано объяснение влияния кислорода (аэробных условий) на первичные стадии формирования НЧ Au при использовании химического (Chem) синтеза — в присутствии флавоноида кверцетина, радиационно-химического (RadChem) на основе взаимодействия с промежуточными частицами радиолиза воды. Формирование НЧ Au, имеющие полосы оптического поглощения в УФ-области и видимой области спектра, подтверждены результатами электронной микроскопии.

Ключевые слова: наночастицы металлов, обратные мицеллы, степень гидратации, самоорганизация, UV-VIS спектрофотометр, методы электронной микроскопии (ПЭМ)

DOI: 10.31857/S0044185623700675, EDN: PPWZQP

ВВЕДЕНИЕ

Один из важных вопросов современной нанотехнологии — как можно на фоне огромного количества разработанных методов синтеза наноразмерных частиц металлов выделить наноструктуры, формирование которых не требует восстановителей или воздействия фото — или ионизирующего излучения. Другой вопрос связан с тем, как можно управлять процессами самоорганизации наночастиц и формированием из ионов и атомов таких наноструктур, чтобы в итоге получать материалы или новые структуры с заданными свойствами и функциональной активностью. Однако важно знать, что в природе, в живых системах жизненно важные процессы самоорганизации действительно существуют изначально и за счет SA осуществляется создание ферментов, различных органов и полифункциональных систем в живых организмах. Так, за функциональную активность биополимеров отвечают особые структуры при самоорганизации в них молекул и ионов. Один из при-

меров — белки, молекулы которых не только могут сворачиваться в глобулярную форму, но и образовывать сложные комплексы — особые структуры, включающие несколько молекул протеинов (белков) с различными свойствами и функциями.

Методы самосборки наночастиц (“снизу—вверх”) в ОМР широко применяются в современных нанотехнологиях [1]. Наночастицы многих металлов и биметаллов имеют высокие каталитические, магнитные, адсорбционные свойства [2–4]. Широко используются композитные материалы на основе НЧ металлов, обладающие контролируемыми оптическими и каталитическими свойствами. Так, сверхтонкие пленки из органо-неорганических наноструктур успешно используются для повышения эффективности солнечных элементов [5]. Батареи из них — хоть и обладают недостаточно высокой квантовой эффективностью, зато более дешевы и могут быть получены различными технологичными методами.

В литературе представлено большое количество используемых синтезов наноразмерных частиц в жидкой фазе при использовании различных восстановителей. Стабильность наночастиц достигается введением защитных агентов, таких как растворимые полимеры, органические и неорганические лиганды, тиолы. К сожалению, многие из них, адсорбируясь на поверхности НЧ влияют на их размеры и реакционную способность. Один из перспективных методов получения стабильных в жидкой фазе НЧ основан на использовании в качестве микрореактора обратных мицелл, ОМ [6, 7]. Размер и форма наночастиц в водном пуле зависит от условий приготовления обратных мицеллярных растворов (ОМР) и природы ПАВ, поверхностно активного вещества, [8, 9]. Получаемые НЧ металлов успешно применяются при создании на их основе различных адсорбентов, нанокомпозитных полимерных материалов, обладающих уникальными каталитическими, фотоэлектрическими [10], бактерицидными и антимикробными свойствами [11], *восстанавливают* исходную активность важных фармпрепаратов [12].

Несмотря на то, что накоплен большой экспериментальный материал по синтезу НЧ металлов в ОМР, тем не менее, с теоретической точки зрения, необходимо провести изучение физико-химических свойств самих самоорганизованных систем, исследования процессов образования *промежуточных* комплексов с *частичным* переносом заряда в водных пулах обратных мицелл, отвечающих за механизм первичных актов в реакциях восстановления ионов металлов [13].

Настоящая работа посвящена синтезу НЧ Au в обратных мицеллярных растворах, изучению механизма формирования НЧ методом самоорганизации SA на основе анализа физико-химических свойств, полученных наноструктур, выяснения механизма влияния кислорода на формирование наноразмерных частиц, имеющих полосы оптического поглощения в УФ-области, и на их размеры — “очень мелких частиц”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали:

- 0.048 М $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ компании Реахим;
- $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$ (AOT) фирмы Acros Organics;
- $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ компании Merk;
- изооктан (Компонент-Реактив);
- миллипоровская вода, удельное сопротивление 16.8 МОм/см.

Для формирования НЧ Au использовали ОМР 0.15 М/АОТ/изооктан, в который вводился водный раствор соли 0.048 М $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с выбранными значениями коэффици-

ентов солюбилизации ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$). Синтез НЧ Au проводился при температуре 22–25°C в аэробных и анаэробных условиях — после барботирования образцов ОМР в ампулах спектрально чистым гелием в течение ~40 мин и последующего герметизирования.

Измерение спектров оптического поглощения проводилось при использовании UV-VIS спектрофотометра Hitachi U-3010 в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм и кварцевых кювет с длиной оптического пути 1.0 и 10.0 мм. Раствором сравнения был 0.15 М раствор АОТ в изооктане.

Для получения данных по размерам НЧ Au методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовался микроскоп JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнения и обсуждения результатов по синтезу НЧ Au, полученных в ОМР методом “самоорганизации”, приведены данные по анализу физико-химических свойств НЧ Au, синтезированных, при использовании Химического (Chem) и Радиационно-химического (RadChem) методов восстановления ионов металлов.

В основе (Chem) процесса формирования НЧ Au в ОМР лежит реакция восстановления ионов золота в сформированном лабильном металлооксокомплексе $[n\text{Qg}^{\delta+} \dots m\text{O}_2^{\delta-} \dots p\text{Au}^+]$ в присутствии природного пигмента кверцетина, Qg и молекулярного кислорода, и последующей агрегации ионов и формирования НЧ Au [14, 15]. Кинетика образования промежуточных комплексов и формирования НЧ Au представлена в работе [16].

Содержание водных растворов солей в ОМР варьировалось в зависимости от ω — коэффициента солюбилизации. При одинаковой концентрации соли HAuCl_4 (0.048 М) в водном пуле обратной мицеллы с увеличением коэффициента солюбилизации ω увеличивается концентрация ионов золота $[\text{Au}^{3+}]$ в ОМР. На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения (ОП) ОМР НЧ Au Chem ($\omega = 1.0$) в зависимости от времени выдерживания Δt .

Спектр ОП раствора 150 мкМ Qg/0.15 М АОТ/изооктан (кривая 1) состоит из двух полос с характерными $\lambda_1 \sim 265$ нм и $\lambda_2 \sim 270$ нм и $\lambda_3 \sim 383$ нм для поглощения Qg и оксокомплекса ($\text{Qg} \dots \text{O}_2$). Через несколько дней после введения водного раствора Au^{3+} (кривая 2) спектр ОП меняется незначительно, потому что концентрация водного раствора Au^{3+} была недостаточной. Увеличивается только полоса поглощения в УФ-области при $\lambda_{\text{max}} < 210$ нм. Можно обратить внимание, что

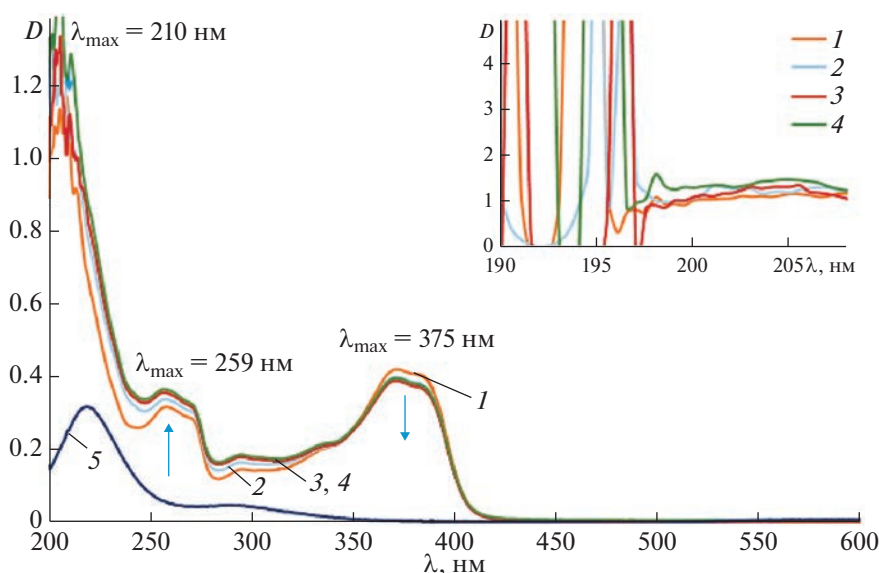


Рис. 1. Спектры ОП ОМР 150 мкМ Qr/0.15 М АОТ/изооктан (1) и ОМР НЧ Au Chem сразу после введения водного раствора HAuCl_4 ($\omega = 1.0$), $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.13$ мМ в раствор 0.15 М АОТ/изооктан в присутствии 150 мкМ Qr (2); через Δt , дней: 3 (3), 14 (4); (5) спектр водного раствора HAuCl_4 ($\omega = 1.0$). На вставке: спектры ОП ОМР НЧ Au: X – от 190 до 210 нм.

спектр водного раствора соли (5) не перекрывает полосу поглощения НЧ Au.

Иная картина наблюдается для НЧ Au (Chem) в ОМР при $\omega = 5.0$ и $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ (рис. 2). Уже при первом измерении зафиксирован спектр 2, имеющий характерную для НЧ Au полосу поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 535$ нм. Появление полос ОП в УФ-области при $\lambda_{\text{max}} \sim 210$ –215 нм, при $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ нм и данные ПЭМ подтвердили наличие НЧ Au с *малых* размеров, порядка 1–6 нм, которые ранее не рассматривались.

При концентрации соли в ОМР при $\omega = 5.0$ $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ формирование НЧ Au закончилось в течение 3 дней, спектры ОП образцов практически не меняют свою форму и при последующих измерениях. Это позволяет говорить о высокой стабильности НЧ Au Chem, синтезированных в ОМР. Можно видеть, что в спектрах НЧ Au Chem (2–5) отсутствует поглощение Qr (1) и сразу появилась полоса поглощения НЧ Au при $\lambda_{\text{max}} \sim 535$ нм, интенсивность которой с увеличением Δt снижается, но при этом *возрастает* ОП в УФ части спектра.

Радиационно-химический метод получения НЧ в ОМР на основе реакций восстановления ионов Au промежуточными короткоживущими частицами радиолиза воды в водном пуле ОМ: гидратированный электрон (e_{aq}^-), атом водорода (H) – с восстановительными свойствами, ОН-радикал – самый активный окислитель. Для повышения восстановительных свойств среды в ОМР вводят изопропиловый спирт, который “захватывает”

ОН в результате этой реакции образованием гидроксильных радикалов, обладающих *восстановительными* свойствами, что приводит к увеличению выхода НЧ металлов.

На рис. 3 показана кинетика восстановления НЧ Au в ОМР при $\omega = 5.0$ в течение 25 дней, причем первые спектры ОП ($\lambda_{\text{max}} \sim 525$ нм) были зарегистрированы непосредственно после облучения через 3-е суток. ОП исходного раствора соли практически упала до 0. При длине волны < 200 нм спустя 3-е суток ОП увеличилась до 2.0.

Следует обратить внимание, что более интенсивная полоса поглощения водного раствора соли не проявляется в спектрах ОП даже на начальной стадии формирования НЧ Au.

Приводя данные по формированию НЧ Au RadChem и НЧ AuChem, важно обратить внимание на разную роль кислорода в этих двух процессах. При радиационно-химическом синтезе восстановление ионов золота происходит только в *анаэробных* условиях, а в химическом синтезе – только в *присутствии* молекулярного кислорода, через процесс образования лабильного металло-оксокомплекса $[\text{nQr}^{\delta+} \dots \text{mO}_2^{\delta-} \dots \text{pAu}^+]$.

Процесс самоорганизации наночастиц Au (SA) в водно-органических обратных мицеллярных растворах не требующих катализаторов или воздействия ионизирующего излучения. В работах [17–19] при введении в ОМР солей Au и других металлов было зарегистрировано формирование НЧ за счет *самоорганизации*, Self-Assembly процессов.

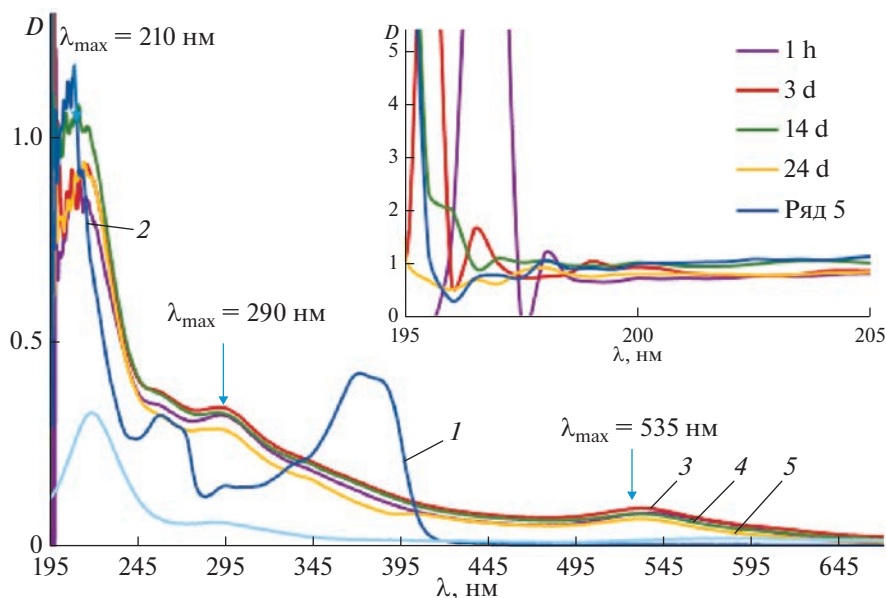


Рис. 2. Спектр оптического поглощения ОМР (150 мкМ Qr в 0.15 М растворе АОТ/изооктан) (1) и ОМР НЧ Au Chem сразу после введения водного раствора HAuCl_4 ($\omega = 5.0$) в раствор 0.15 М АОТ/изооктан в присутствии Qr (2); через Δt , дней: 3 (3), 14 (4), 25 (5). На вставке: спектры ОП ОМР НЧ Au от 190 до 205 нм. $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ. Раствор сравнения 0.15 М раствор АОТ/изооктан, $l = 1.0$ мм.

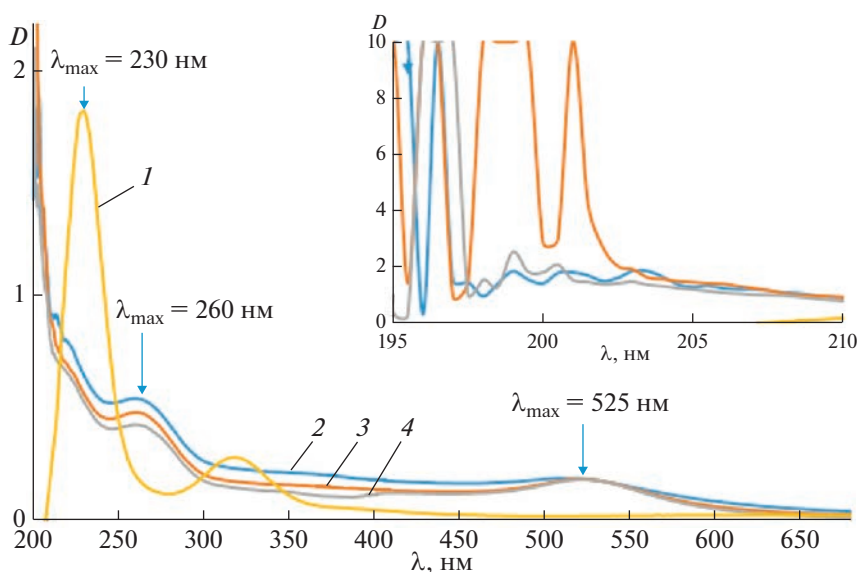


Рис. 3. Спектры ОП ОМР НЧ Au RadChem перед облучением (1), после облучения через Δt , дней: 3 (2), 14 (3), 25 (4).

Для получения НЧ Au в 0.15 М раствор АОТ в изооктане добавляли раствор 0.048 М золотохлористоводородной кислоты в соответствии со значением ω . Приготовленный ОМР с концентрацией ионов золота в водном пуле, $[\text{Au}^{3+}]_{\text{ОМР}} = 0.65$ мМ. Далее этот раствор сохранялся в присутствии воздуха при $T_{\text{комн}}$ без доступа света. На рис. 4 представлены спектры ОП ОМР НЧ Au SA ($\omega = 5.0$), регистрируемые в течение 25 дней. На спектре

3 образца ($\Delta t = 14$ дней) можно видеть некоторое снижение ОП НЧ Au при $\lambda_{\text{max}} = 230$ и 320 нм.

Как можно видеть, при такой концентрации ионов золота в видимой области спектра полоса поглощения НЧ Au — отсутствует. Для уточнения структуры полосы оптического поглощения НЧ Au SA в УФ-области поглощения были прописаны спектры водного раствора соли HAuCl_4 (0.048 М) при разных значениях ω .

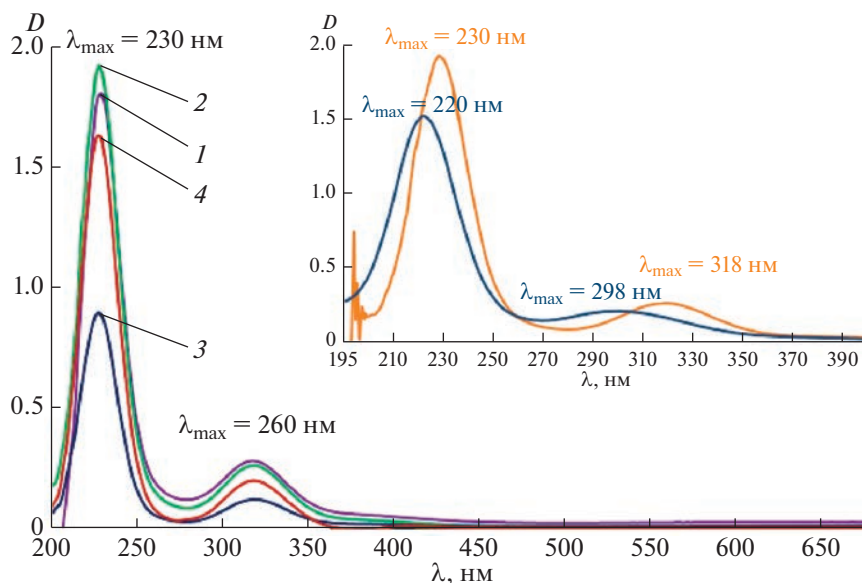


Рис. 4. Спектры ОП ОМР НЧ Au SA ($\omega = 5.0$) в аэробных условиях сразу после введения водного раствора HAuCl_4 в раствор 0.15 М АОТ/изооктан (1), через Δt , дней: 3 (2), 14 (3), 25 (4). $[\text{Au}^{3+}]_{\text{w.p.}} = 0.65$ мМ.

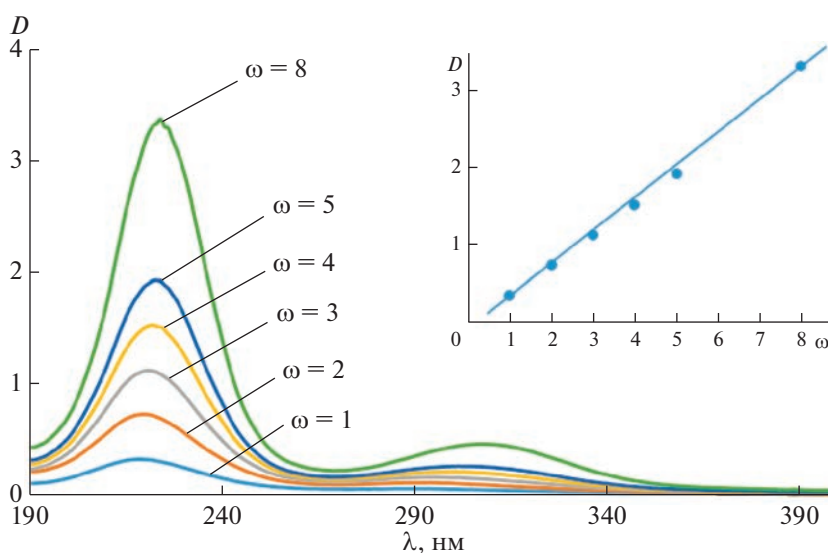


Рис. 5. Спектры ОП 0.048 М HAuCl_4 в дистиллированной воде в соответствии с выбранными коэффициентами солюбилизации ω . На вставке зависимость ОП от ω при $\lambda_{\text{max}} \sim 220$ нм.

Спектры оптической плотности водных растворов 0.048 М HAuCl_4 в диапазоне от 190 до 400 нм с различными значениями ω представлены на рис. 5. Здесь хорошо видно, что существует линейная зависимость ОП от коэффициента солюбилизации ω .

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА, НА ФОРМИРОВАНИЕ НЧ Au SA

Для установления роли молекулярного кислорода в процессе синтеза НЧ Au методом самоор-

ганизации было проведено сравнение кинетики образования наночастиц в аэробных и анаэробных условиях (рис. 6). Как можно видеть, при сравнении спектров ОП ОМР НЧ Au SA, в отсутствие кислорода интенсивность спектра в УФ-области при $\lambda = 230$ нм во много раз выше, чем ОП для образца ОМР НЧ Au в присутствии воздуха. После достижения максимума в течение 8–10 дней ОП образца ОМР НЧ Au в анаэробных условиях образец оставлен на хранение в аэробных условиях без доступа света. При измерении

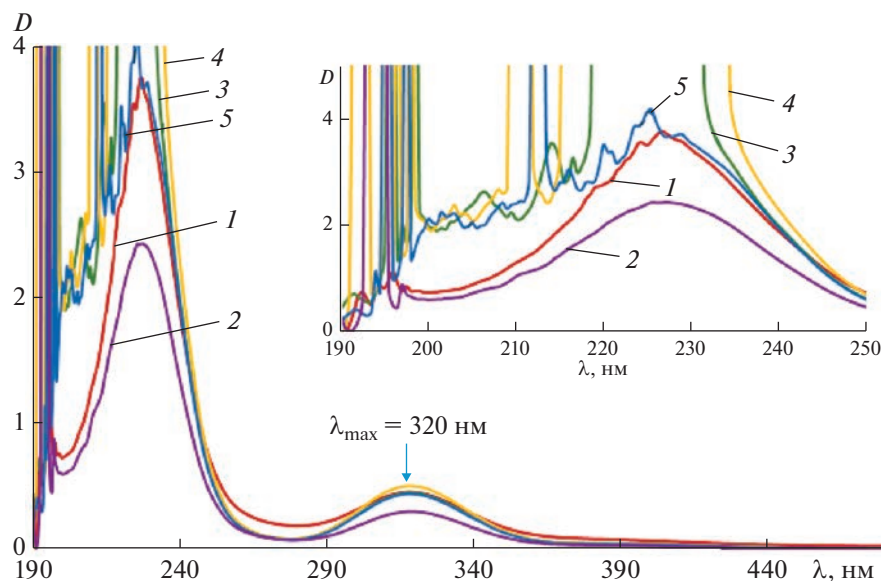


Рис. 6. Спектры ОП ОМР НЧ Au SA ($\omega = 5.0$) в отсутствие O_2 , сразу после введения водного раствора $HAuCl_4$ в раствор 0.15 М АОТ/изооктан (1), через Δt , сут: 2 (2), 8 (3), 10 (4), 13 (5). На вставке: спектры ОП ОМР НЧ в области от 200 до 250 нм.

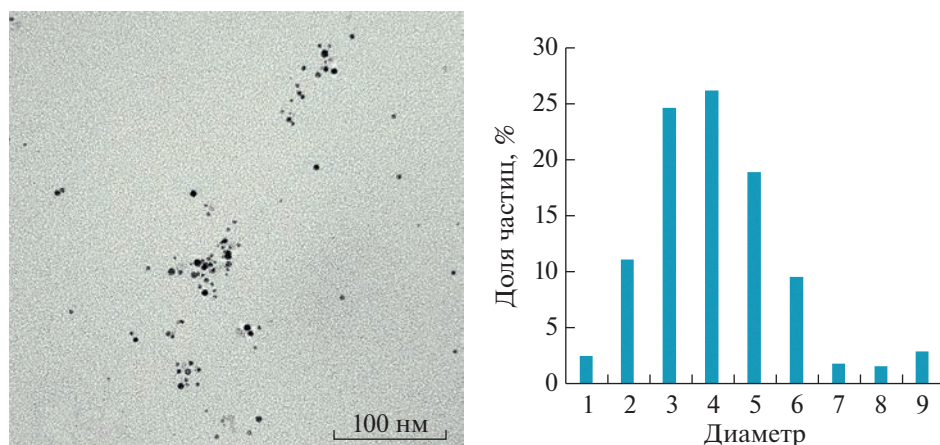


Рис. 7. ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размерам стабильных НЧ Au SA ($\omega = 5.0$).

спектров ОП в этих образцах зарегистрировано снижение интенсивности, но в течение времени остается выше, почти в два раза по сравнению с аналогичным спектром образца НЧ Au SA, формирование которых зарегистрировано сразу в аэробных условиях.

Для определения размеров наночастиц золота, образовавшихся в обратно мицеллярных растворах, использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения частиц золота Au ($\omega = 5.0$), полученных методом самоорганизации, приведены на рис. 7. Наночастицы имеют форму близкую к сферической, диапазон размеров от 1 до 9 нм, с максимальным содержанием НЧ Au при $d = 4$ нм.

Таким образом, получено подтверждение: формирование НЧ Au в ОМР при $T_{\text{комн}}$ при использовании процесса *самоорганизации* НЧ Au происходит и в присутствии кислорода за счет поляризованного состояния воды в обратных мицеллах, как было представлено в работе [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение механизма первичных стадий восстановления ионов металлов при использовании разных методов формирования наноструктурных частиц золота в ОМР Rad-Chem, Chem и SA. В таких растворах в *аэробных условиях* было зарегистрировано образование ста-

бильных в жидкой фазе наночастиц металлов за счет процессов *самоорганизации*, т.е. без внешнего воздействия радиации или введения восстановителя. В работе [13] подробно рассмотрен механизм первичных стадий восстановления ионов металлов в ОМР за счет поляризованных ионов воды в водных пулах обратных мицелл. Важно отметить, что в таких растворах в *аэробных условиях* обнаружено формирование (дообразование) в пострадационный период стабильных в ОМР наночастиц металлов за счет процессов *самоорганизации* – НЧ Fe [21], НЧ Ge [22]. Можно ожидать, что получаемые нанокompозитные материалы на их основе будут обладать более четко выраженными свойствами для НЧ каждого металла и функциональной активностью. Не вызывает сомнений, что дальнейшее изучение процессов “самоорганизации” внесет свой вклад в изучение эволюционных процессов формирования наноструктур в аэробных условиях в биологических системах и живых организмах. Проведенные исследования в настоящей работе показали значительное увеличение содержания НЧ Au при проведении синтеза в *анаэробных условиях*, что позволило подтвердить влияние “кислородного эффекта” и возможность дополнительного формирования стабильных НЧ металлов при выдерживании образцов в аэробных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров П.В., Жеренкова Л.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Российские нанотехнологии 2007. Т. 2. № 7–8. С. 92–98.
2. Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. Адсорбционные свойства и каталитическая активность наночастиц золота, полученных в обратных мицеллах // Успехи в химии и химической технологии: Изд-во (М.) 2013. Т. 27. № 6. С. 75–79.
3. Антонов А.Ю., Боева О.А., Ревина А.А., Нуртдинова К.Ф. и др. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2011. № 10. С. 268.
4. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. Селективность, динамика адсорбции наночастиц золота и серебра // Всероссийский симпозиум с международным участием “Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов”, Сборник трудов. 2022. С. 102–104.
5. Патрушева Т.Н., Шелованова Г.Н., Снежко Н.Ю., Полошкевич А.В., Холькин А.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 3. С. 35–40.
6. Ревина А.А., Патент РФ № 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Бюл. № 11. 20.04.2008. (RadChem). Приоритет 19.01.2006 г.
7. Ревина А.А., Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. (Chem). Приоритет 07.04.2006 г. Бюл. № 35. 20.12.2007.
8. Revina A.A. // Physics of Wave Phenomena. 2020. Т. 28. № 2. С. 176–181.
9. Pileni M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6961.
10. Ranabhat K., Chernyshova K.F., Revina A.A., Lapshinsky V., Patrikeev L.N. // Nanomaterials. 2020. Т. 10. С. 1–8.
11. Алехова Т.А., Новожилова Т.Ю., Загустина Н.А., Ревина А.А., Бусев С.А. Разработка средств купирования микробиологического поражения конструкционных материалов в космических аппаратах в рамках космического эксперимента “Биополимер”. Тезисы, Пушино, 2018.
12. Никоненко Б.В., Майоров К.Б., Ревина А.А., Захаров А.В., Эргешов А.Э. // Вестник ЦНИИТ. 2019. № 4. С. 46–80.
13. Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. Влияние гамма-облучения и присутствия кислорода воздуха на состояние пула обратной мицеллы // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. XXVIII. Вып. 6. С. 107–110.
14. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 1–6.
15. Revina A.A., Chernyshova K.F., Tabachkova N.Yu., Parkhomenko Yu.N. // Russian Chemical Bulletin. 2019. Т. 68. № 6. С. 1164–1170. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2534-z>
16. Чернышова К.Ф., Ревина А.А. // Научно-технические технологии. 2017. Т. 18. № 1. С. 45–50.
17. Fu-Ken Liu, Yu-Cheng Chang, Fu-Hsiang Ko, Tieh-Chi Chu, Bau-Tong Dai // Microelectronic Engineering. 2003. V. 67–68. P. 702–709.
18. Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 15700–15707.
19. Jun Liu, Changhao Liang, Shuyuan Zhang and Guosheng Shao // Scientific Reports. 2013. V. 3. P. 1741. <https://doi.org/10.1038/srep01741>
20. Ермаков В.И., Ревина А.А. Обратномиецеллярные системы: Электромагнитные свойства и структура / Монография, Нижний Новгород: НИУ РАН ХИГС. 2017. С. 200 ISBN 978-5-00036-165-8
21. Ревина А.А., Суворова О.В., Павлов Ю.С., Тытик Д.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 1–7.
22. Ревина А.А., Суворова О.В., Смирнов Ю.В., Павлов Ю.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 306–322.

УДК 620.18

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ИЗНОСО- И ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Mo–Y–Zr–Si–B, ПОЛУЧЕННЫХ НА МОЛИБДЕНЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ В РЕЖИМАХ DCMS И HIPIMS

© 2023 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^{а, *}, Ф. И. Чударин^а, Р. А. Вахрушев^а, А. Д. Сытченко^а, М. И. Карпов^б, Р. Feng^с, Е. А. Левашов^а

^аУниверситет науки и технологий “МИСИС”,
Ленинский проспект, 4с1, Москва, 119049 Россия

^бИнститут физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

^сChina University of Mining and Technology,
Xuzhou, 221116 China

*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Покрытия Mo–(Y, Zr)–Si–B были получены методами магнетронного напыления постоянного тока (DCMS, direct current magnetron sputtering) и высокоомощного импульсного магнетронного напыления (HIPIMS, high power impulse magnetron sputtering) с использованием композиционных мишеней MoSi₂ + 10% MoB и (MoSi₂ + 10% MoB) + 20% ZrB₂, с расположенными в их зоне эрозии сегментами Y суммарной площадью 5 и 10 см². Структура и состав покрытий исследовались методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рентгенофазового анализа. Были определены твердость, модуль упругости, упругое восстановление, адгезионная прочность, стойкость покрытий к ударным циклическим и абразивным воздействиям. Жаростойкость и термическая стабильность оценивалась при нагреве покрытий до максимальной температуры 1000°C в муфельной печи и в колонне просвечивающего электронного микроскопа, соответственно. Установлено, что основу покрытия Mo–Si–B составляет фаза *h*-MoSi₂ с текстурой в направлении [110] и размером кристаллитов 75 нм. Легирование покрытий Zr и Y, а также переход от DCMS к режиму HIPIMS, способствовали подавлению преимущественного роста кристаллитов, повышению их дисперсности и объемной доли аморфной фазы, что приводило к повышению трещиностойкости и адгезионной прочности покрытий. Применение метода HIPIMS при осаждении покрытий вызвало рост твердости и модуля упругости на 10%, стойкости к циклическим ударным воздействиям на 60%, абразивной стойкости на 20%, увеличению жаростойкости до 20%. Покрытия Mo–Y–Zr–Si–B оптимального состава обладали высокой термической стабильностью, — основная структурная составляющая, гексагональная фаза *h*-MoSi₂, сохранялась в температурном диапазоне 20–1000°C, а также обеспечивали повышение жаростойкости Mo подложки более, чем в 9 раз при 1000°C.

DOI: 10.31857/S0044185623700687, EDN: PPRIPC

1. ВВЕДЕНИЕ

Молибден является одним из основных материалов для высокотемпературных применений [1, 2]. Главным недостатком, ограничивающим использование молибдена, является его интенсивное окисление при нагреве на воздухе до температур 400–700°C с образованием газообразного оксида MoO₃, ведущим к ускоренному разрушению изделий [2]. Для защиты молибденовых

сплавов широко используются жаростойкие покрытия на основе MoSi₂ [3–5]. Хорошо известно, что высокая стойкость MoSi₂ к окислению обусловлена образованием защитного слоя SiO₂ вследствие частичного окисления Si. В то же время при температуре 500°C все еще продолжается нежелательное окисление Mo [6]. Это в первую очередь вызвано растрескиванием силикатного слоя. Чтобы выровнять коэффициенты термического расширения и повысить способность по-

крытия к самозалечиванию в состав вводится бор [7, 8]. Покрытия MoSi_2 , легированные бором, имеют повышенную рабочую температуру на уровне 1100–1400°C. Улучшить характеристики объемных материалов и покрытий Mo-Si-B можно путем введения в их состав тугоплавких металлов, таких как Hf, Zr, Ti и т.д. [8–10]. В работе [9] было показано, что легирование покрытий Mo-Si-B гафнием и цирконием приводит к снижению размера зерен основной фазы $h\text{-MoSi}_2$ с 20 до 10–15 нм, увеличению доли аморфной составляющей ($a\text{-MoB}$), повышению стойкости к растрескиванию при нагреве, росту жаростойкости на 10–30% при температуре 1000°C и на 40–70% при 1500°C. Высокая жаростойкость покрытий Mo-Zr-Si-B связана с образованием многослойной поверхностной оксидной пленки состава $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_x$ [9].

Перспективным является введение в состав покрытий Mo-Si-B редкоземельных металлов. Добавление 0.5% La в состав покрытия Mo-Si-B приводит к образованию по границам зерен оксида La_2O_3 , тормозящего диффузию кислорода вглубь покрытия при высокотемпературном нагреве, а также способствует повышению трибологических характеристик материала [11]. Легирование покрытия Mo-Si-B иттрием позволило повысить стойкость покрытий на подложках из никелевых сплавов к циклическим ударным воздействиям на 50% [12]. Иттрий-содержащие композиционные покрытия на основе Mo-Si-B успешно защищают материал подложки от окисления в среде ионизированного воздуха при 1800–2100°C в течение 100 с [13].

Для нанесения покрытий на основе MoSi_2 применяются: детонационное напыление [14], плазменное или газопламенное сверхзвуковое напыление [15], шликерно-обжиговая технология [16], электролиз расплава солей [17] и электроискровое легирование [18]. Широко используется метод диффузионного насыщения [19, 20], а также способ, комбинирующий осаждение Mo с последующим диффузионным насыщением Si и B [21, 22]. Недостатками указанных методов являются повышенные шероховатость, дефектность и неравномерность покрытий, а также изменение геометрии подложки. В ряде случаев требуются дополнительный отжиг системы “покрытие–подложка” и механическая обработка изделий с точными допусками. Перспективным для получения покрытий из керамических материалов является метод магнетронного напыления, обеспечивающий простоту контроля структурно-фазового состояния, высокое качество и низкую шероховатость покрытий, отсутствие ограничений при выборе материала подложек, сохранение геометрии изделия и относительно высокие скорости осаждения [8, 23, 24]. Применение высокомощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS, high power impulse magnetron sput-

tering) дает дополнительные возможности для улучшения характеристик покрытий [25, 26]. Метод HIPIMS за счет более высокой мощности обеспечивает значительное увеличение плотности плазмы от $\sim 10^{10}$ ион/см³ для магнетронного распыления на постоянном токе (DCMS, direct current magnetron sputtering) до 10^{13} – 10^{14} ион/см³ для HIPIMS [27]. В случае HIPIMS распыленные атомы интенсивно ионизируются во время прохождения через плазму, и поток состоит преимущественно из ионов, а не атомов, как в случае DCMS. Увеличение соотношения ион/атом в потоке, присущее HIPIMS, приводит к значительному повышению адгезионной прочности осаждаемых покрытий за счет образования псевдодиффузионных слоев и эффектов ионной имплантации на этапе предварительного травления поверхности подложки [28, 29].

Целью работы является определение структуры, механических и трибологических характеристик, а также жаростойкости покрытий Mo-(Zr, Y)-Si-B , нанесенных на подложки из молибденовых сплавов методами DCMS и HIPIMS.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия Mo-(Y, Zr)-Si-B были получены методом магнетронного напыления с использованием мишеней $\text{MoSi}_2 + 10\% \text{ MoB}$ и $(\text{MoSi}_2 + 10\% \text{ MoB}) + 20\% \text{ ZrB}_2$ диаметром 120 мм и толщиной 10 мм, в зону эрозии (площадь 60 см²) которых помещались 2 или 4 сегмента Y (99.99%) общей площадью 5 и 10 см², соответственно. Мишени изготавливались с применением методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горячего прессования. Осаждение покрытий проводилось на модернизированной установке типа УВН-2М, принципиальная схема которой представлена в работе [9], в среде Ar (99.9995%) при давлении 0.2 Па. Остаточное давление составляло 3×10^{-3} Па. Покрытия наносились на пластины молибдена марки МЧ-1 размером 15 × 15 × 5 мм, диски молибденового сплава ТСМ-7 (Ø 30 × 5 мм), фольгу Mo (20 × 10 × 0.1 мм) которые предварительно подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин. Дополнительно проводилась ионная очистка (ионы Ag^+ , 2 кэВ, 40 мин) в вакуумной камере непосредственно перед нанесением покрытий. Время осаждения покрытий составляло 40 мин. При нанесении покрытий на Mo подложки со всех сторон в режиме вращения, для последующих отжигов на воздухе, время осаждения было увеличено до 2 ч. Для реализации режимов DCMS и HIPIMS применялись блоки питания Pinnacle+ (Advanced Energy, США) и TruPlasma 4002 (Trumpf, Германия), соответственно. Значения электрических параметров распыления приведены в табл. 1. Было установлено, что в режиме HIPIMS основная электрическая мощность реа-

Таблица 1. Параметры нанесения покрытий

№	Покрытие	Мишень	N_Y	Метод	U , В	I , А	P , кВт	$I_{\text{пик}}$, А	$P_{\text{пик}}$, кВт
1	Mo–Si–B DCMS	MoSi ₂ + 10% MoB	0	DCMS	500	2	1	—	—
2	Mo–Si–B + 2Y DCMS		2	DCMS	500	2	1	—	—
3	Mo–Si–B + 4Y DCMS		4	DCMS	500	2	1	—	—
4	Mo–Si–B HIPIMS		0	HIPIMS	970	3	1	40	40
5	Mo–Si–B + 4Y HIPIMS	(MoSi ₂ + 10% MoB) + 20% ZrB ₂	4	HIPIMS	400	2.2	1.9	90	75
6	Mo–Zr–Si–B + 2Y HIPIMS		2	HIPIMS	840	1.4	1.9	90	75

N_Y — количество сегментов иттрия; U — напряжение; I — ток; P — средняя мощность; $I_{\text{пик}}$ — пиковый ток; $P_{\text{пик}}$ — пиковая мощность.

лизуется на сегментах Y, что определяет повышение средней и пиковой мощности (покрытия 5 и 6).

Исследование химического состава покрытий проводилось методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon, Франция) [30]. Структура исследовалась методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) на приборах S-3400 (Hitachi, Япония) и JEM-2100 (JEOL, Япония), соответственно. Ламели для ПЭМ были получены с помощью механического утонения и последующего ионно-лучевого травления на установке PIPS II (Gatan, США). Размер кристаллитов и межплоскостные расстояния определялись с помощью программного обеспечения ImageJ и Olympus Radius 2.0. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе Phaser D2 (Bruker, США) с использованием излучения CuK α .

Адгезионная прочность покрытий определялась методом измерительного царапания на приборе Revetest (CSM Instruments, Швейцария), оснащенном алмазным индентором Роквелла с радиусом закругления вершины 0.2 мм. Для оценки адгезионной прочности методом Rockwell C проводились испытания на твердомере TP-5006-02 (Точприбор, Россия) при нагрузке на индентор 1471 Н. Для исследования механических свойств методом наноиндентирования использовался нанотвердомер Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария); нагрузка на индентор Берковича составляла 4 мН. Исследование трещиностойкости покрытий проводилось с использованием микротвердомера HVS-50, оснащенном индентором Виккерса, при нагрузке 10 и 50 Н. Ударные циклические испытания осуществлялись на приборе Impact Tester (CemeCon, Германия). Образцы подвергались 10⁵ ударам твердосплавным шариком ($\varnothing$ 5 мм) с частотой 50 Гц и нагрузкой 100 Н. Абразивная стойкость покрытий исследовалась на установке типа Calowear-tester (НИИ-ТАвтопром, Россия). В качестве контртела использовался шарик из стали ШХ15 ($\varnothing$ 27 мм). Скорость вращения шарика составляла 13 об./мин, нагрузка — 1.8 Н, абразив — алмазная суспензия (1 мкм) (Struers, Дания). Время абразивного воздействия составляло 3, 5 и 7 мин. Анализ поверх-

ности образцов в зоне трибоконтакта после испытаний проводился с использованием оптического профилометра NT1100 (WYKO, США), оптических микроскопов Neophot 21 и Axiovert 5 (Carl Zeiss, Германия).

С целью определения жаростойкости, покрытия отжигались в изотермическом режиме на воздухе при температуре 1000°C в течение 1 ч в муфельной печи SNOI-7.2/1200. Для оценки термической стабильности были проведены in-situ исследования структурно-фазовых превращений, происходящих при нагреве ламелей покрытий в колонне ПЭМ. Нагрев до температур 400, 600, 800, 900 и 1000°C со скоростью 100°C/мин осуществлялся с использованием держателя Gatan 652. Выдержка при каждой температуре составляла 10–30 мин. Также проводились вакуумные отжики покрытий в печи “Термоник Т1” при температурах 600, 800 и 1000°C и выдержке 10 мин, что близко к режимам нагрева в колонне ПЭМ. Скорости нагрева и охлаждения составляли 15°C/мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состав и структура

Все полученные покрытия характеризовались равномерным распределением основных элементов по толщине. На рис. 1а представлен типичный элементный ОЭСТР-профиль покрытия Mo–Si–B + 4Y HIPIMS. Усредненный по толщине состав покрытий приведен в табл. 2. Покрытия, полученные с использованием 2 и 4 сегментов иттрия, содержали от 4 и 7 ат. % Y, соответственно. Содержание остальных элементов закономерно уменьшалось. Покрытие 6, полученное при распылении мишени (90% MoSi₂ + 10% MoB) + 20% ZrB₂ характеризовалось повышенной концентрацией бора (22 ат. %), концентрация Zr составляла 9 ат. %. Данные особенности связаны с присутствием в составе мишени фазы ZrB₂. Было установлено, при использовании метода HIPIMS содержание примесей в покрытиях выше: суммарная концентрация углерода и кислорода для DCMS-покрытий не превышала 4 ат. %, в то время как для HIPIMS-образцов данный пока-

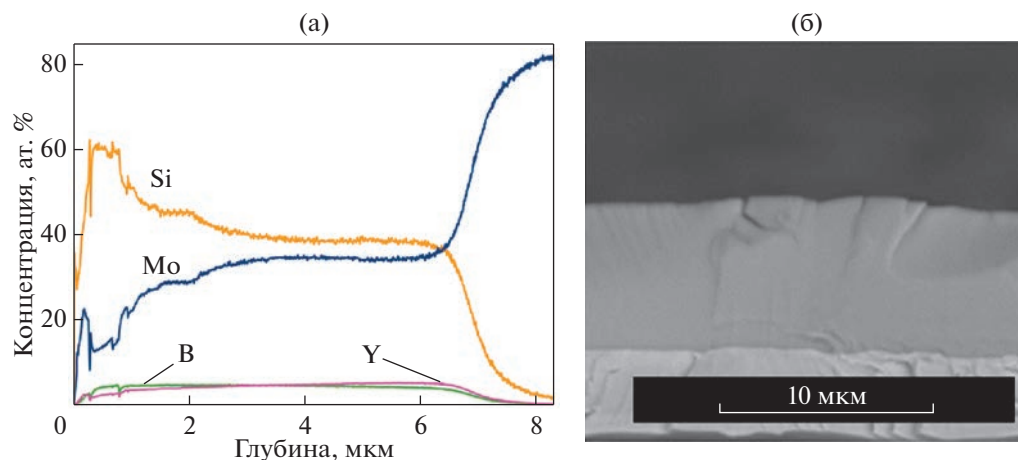


Рис. 1. Элементный профиль (а) и РЭМ-изображение излома (б) покрытия Mo–Si–B + 4Y HIPIMS.

затель находился в пределах 5–10 ат. %. Повышенный уровень примесей объясняется снижением скорости роста покрытий при импульсной подаче мощности [26, 29]. Важно отметить, что примеси могут негативно влиять на поведение покрытий при высокотемпературном нагреве и механические свойства [31, 32].

По данным СЭМ полученные покрытия обладали плотной малодефектной структурой с отсутствием выраженных столбчатых кристаллитов. В качестве примера на рис. 1б представлено типичное СЭМ-изображение поперечного излома покрытия Mo–Si–B + 4Y HIPIMS. Значения толщин и скоростей роста, оцененные на основе полученных микрофотографий изломов покрытий, представлены в табл. 2. Скорость роста покрытия Mo–Si–B DCMS составила 187 нм/мин. При использовании двух и четырех сегментов иттрия скорость роста покрытия Mo–Si–B увеличилась на 17 и 10% соответственно. В случае покрытия Mo–Si–B переход от режима DCMS к HIPIMS привел к снижению скорости роста на 30%, что может быть связано со снижением времени действия прямого импульса, в процессе которого происходит осаждение покрытий [29]. Покрытие

Mo–Si–B + 4Y HIPIMS обладало минимальной скоростью роста 70 нм/мин. Скорость роста покрытия Mo–Zr–Si–B + 2Y HIPIMS составила 168 нм/мин.

Рентгенограммы DCMS покрытий представлены на рисунке 2а. Для всех покрытий выявлялись пики в положениях $2\theta = 40.5, 58.6, 73.6$ и 87.6° , соответствующие подложке *fcc*-Mo (ICDD 42-1120). На рентгенограмме покрытия Mo–Si–B наблюдались высокоинтенсивные пики от гексагональной фазы *h*-MoSi₂ (ICDD 80-4771) с текстурой в направлении [110]. Размер кристаллитов *h*-MoSi₂, определенный по формуле Шеррера по линии (110), составил 75 нм. Параметры решетки *h*-MoSi₂ для покрытия Mo–Si–B составляли $a = 0.460$ и $c = 0.657$ нм. Для покрытий Mo–Si–B + 2Y и Mo–Si–B + 4Y, полученных методом DCMS, текстуры *h*-MoSi₂ выявлено не было. В положениях $2\theta = 22^\circ\text{--}32^\circ, 32^\circ\text{--}50^\circ$ и $60^\circ\text{--}70^\circ$ наблюдались уширенные пики, которые можно связать с образованием аморфной фазы. Таким образом, введение в состав 4 и 7 ат. % иттрия приводит к аморфизации покрытия Mo–Si–B. Рентгенограммы HIPIMS-покрытий показаны на рис. 2б. Для покрытия Mo–Si–B выраженной

Таблица 2. Элементный состав, толщина и скорость роста покрытий

№	Элементный состав, ат. %					Толщина*, мкм	Скорость роста, нм/мин
	Mo	Si	B	Y	Zr		
1	24	68	8	0	0	7.5	187
2	22	66	8	4	0	8.7	218
3	30	58	5	7	0	8.2	205
4	22	70	8	0	0	5.3	133
5	25	61	7	7	0	2.8	70
6	14	51	22	4	9	6.7	168

* Толщина рассчитана по результатам теста Calowear.

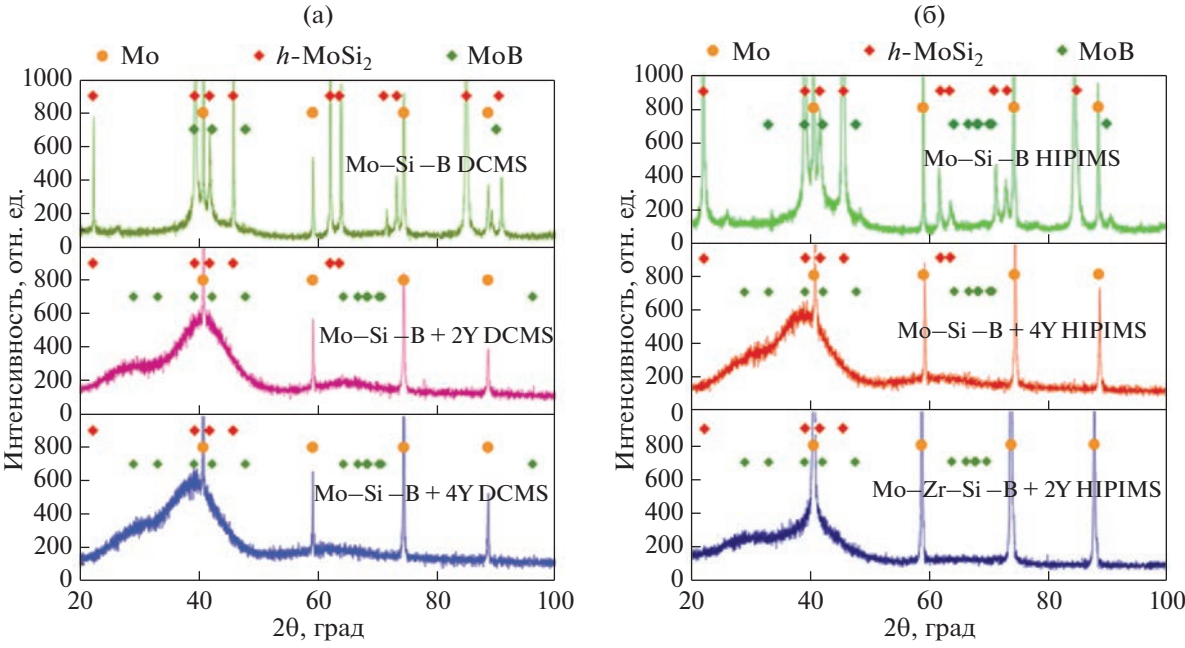


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий, полученных методами DCMS (а) и HIPIMS (б).

текстуры выявлено не было: на рентгенограмме наблюдались основные высокоинтенсивные рефлексы *h*-MoSi₂, связанные с отражением от плоскостей (100), (110), и (200) фазы *h*-MoSi₂. Размер кристаллитов *h*-MoSi₂, определенный по линии (110), составил 70 нм, что близко к данным, полученным для DCMS покрытия Mo–Si–B. HIPIMS-покрытия Mo–Si–B + 4Y и Mo–Zr–Si–B + 2Y имели аморфную структуру аналогичную DCMS-образцам.

На рис. 3а представлены светлопольное ПЭМ-изображение и электронограмма покрытия Mo–Si–B, полученного методом DCMS. Размер кристаллитов составлял 30–100 нм. На электронограмме покрытия обнаружены отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.189 и 0.348 нм, характерным для гексагональной фазы *h*-MoSi₂. Также обнаружены рефлексы от тетрагональной фазы *t*-MoB (0.212, 0.125 и 0.174 нм). Покрытие Mo–Si–B + 4Y DCMS содержало мелкие кристаллиты размером 2–4 нм, находящиеся в аморфной матрице (рис. 3б). На электронограмме выявлялись: широкое кольцо, свидетельствующее о наличии аморфной фазы, рефлексы с межплоскостными расстояниями 0.305 нм (фаза *t*-MoB) и 0.222 нм (фаза *h*-MoSi₂). Сильное уширение рефлексов кристаллических фаз объясняется их высокой дисперсностью. Прочие покрытия не исследовались методом ПЭМ, поскольку имели структуру с высокой долей аморфной фазы, в целом близкую к Mo–Si–B + 4Y DCMS по данным РФА (рис. 2).

3.2. Адгезионная прочность

На рис. 4 приведены зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии (АЭ) от нагрузки, двухмерные изображения царапин на поверхности покрытий после измерительного царапания, а также значения нагрузок *L*_{с2}, при которых начиналось отслоение покрытий [33]. В случае покрытия Mo–Si–B DCMS величина *L*_{с2} была максимальной и составляла 13.0 Н. При этой нагрузке по данным профилометрии появлялись первые отслоения, а на кривой АЭ начинались колебания значений (рис. 4). Коэффициент трения равномерно возрастал с увеличением нагрузки. Отслоение покрытий Mo–Si–B + 2Y DCMS и Mo–Si–B + 4Y DCMS наступало при достижении более низких нагрузок 9.1 и 11.0 Н, соответственно, что связано с их большей толщиной, а также ростом объемной доли хрупкой аморфной фазы. Отслоению предшествовали всплески значений акустической эмиссии, вы-

Таблица 3. Механические свойства покрытий

№	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	<i>H/E</i>	<i>H</i> ³ / <i>E</i> ² , ГПа	<i>W</i> , %
1	23	320	0.073	0.126	46
2	16	250	0.065	0.070	40
3	17	218	0.078	0.105	43
4	26	348	0.074	0.141	50
5	12	186	0.067	0.056	37
6	18	252	0.073	0.099	45

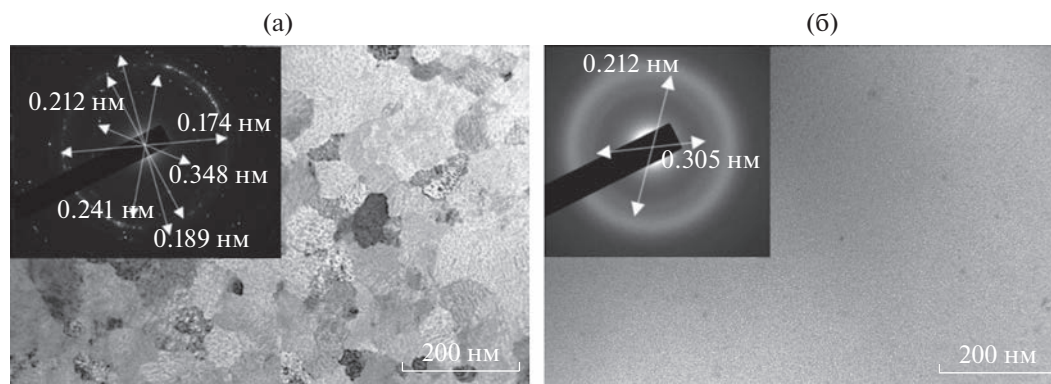


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения и электронограммы покрытий Mo–Si–B DCMS (а) и Mo–Si–B + 4Y DCMS (б).

званные растрескиванием покрытий. В случае Mo–Si–B HIPIMS и Mo–Zr–Si–B + 2Y HIPIMS величина L_{c2} составляла 8.0–8.5 Н. Скачки на кривых АЭ при 25–30 Н свидетельствует о достижении подложки контртелом. Для покрытия Mo–Si–B + 2Y HIPIMS нагрузка L_{c2} составила 5.8 Н. Более интенсивное отслоение иттрий-содержащих покрытий можно связать с ростом внутренних напряжений при введении в состав Y [34]. Ранее было показано, что Y в покрытиях Mo–Si–B внедряется в решетку основной фазы h -MoSi₂, изменяя ее период [12]. В то же время дополнительное введение циркония в состав иттрий-содержащего покрытия приводит увеличению величины L_{c2} на 40%. Важно отметить, что значения L_{c2} как правило достаточно низки при использовании пластичных подложек [35–37] и составляют 5–20 Н.

Микрофотографии поверхности покрытий после индентирования конусом Роквелла представлены на рис. 5. В случае Mo–Si–B DCMS вблизи отпечатка произошло значительное отслоение и последующее вспучивание покрытия. На поверхности покрытия Mo–Si–B + 2Y DCMS наблюдалось слабо выраженные трещины (длиной не более 400 мкм) и отслоения. Для образца Mo–Si–B + 4Y DCMS вспучивания и отслоения по границам отсутствовали, длина радиальных трещин не превышала 300 мкм. Покрытие Mo–Si–B HIPIMS отслоилось от подложки в радиусе ~500 мкм от границы отпечатка. На поверхности покрытия Mo–Si–B + 4Y HIPIMS по границам отпечатка наблюдалось интенсивное формирование радиальных трещины (<300 мкм) без отслоений. Для покрытия Mo–Zr–Si–B + 2Y HIPIMS дефектов по границам отпечатка выявлено не было.

Таким образом, согласно данным теста Rockwell C введение иттрия в состав покрытий, а также переход от DCMS к режиму HIPIMS в случае легированных покрытий способствует повышению адгезионной прочности. Плохая корреляция между тестом Rockwell C и скратч-тестированием

может быть связана с тем, что во втором случае величина L_{c2} , которую обычно используют для характеристики адгезионной прочности, напрямую зависит от толщины покрытий [38, 39].

3.3. Твердость, упруго-пластические свойства, трещиностойкость

Твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (W), индекс пластичности (H/E) и сопротивление пластической деформации разрушения (H^3/E^2) покрытий представлены в табл. 2. Покрытие Mo–Si–B DCMS продемонстрировало значения $H = 24$ ГПа, $E = 320$ ГПа, $W = 46\%$ и $H^3/E^2 = 0.126$ ГПа. Увеличение концентрации иттрия с 0 до 7 ат. % привело к снижению твердости на 26%, модуля упругости, упругого восстановления на 32% и сопротивления пластической деформации на 16%. Тем не менее для покрытия Mo–Si–B + 4Y DCMS параметр H/E , определяющий трещиностойкость материала [40], был максимальным и составлял 0.078.

Наиболее высокие механические свойства имело покрытие Mo–Si–B HIPIMS, которое характеризовалось $H = 26$ ГПа, $E = 348$ ГПа, $W = 50\%$, $H^3/E^2 = 0.141$ ГПа. HIPIMS-покрытия Mo–Si–B + 4Y и Mo–Zr–Y–Si–B HIPIMS продемонстрировали более низкие характеристики, снижение составляло 10–30% (табл. 2). Таким образом, введение иттрия в состав DCMS и HIPIMS покрытий Mo–Si–B приводит к снижению механических характеристик, что может быть связано с ростом объемной доли аморфной фазы. Важно отметить, что переход от режима DCMS к HIPIMS способствует повышению твердости покрытия Mo–Si–B на 13% и модуля упругости на 9%.

Для предсказания поведения покрытий в условиях трибологического контакта и абразивного воздействия важно исследовать их трещиностойкость [40–42]. На рис. 6 представлены микрофотографии отпечатков после индентирования при нагрузках 10 и 50 Н. При нагрузке 10 Н на поверх-

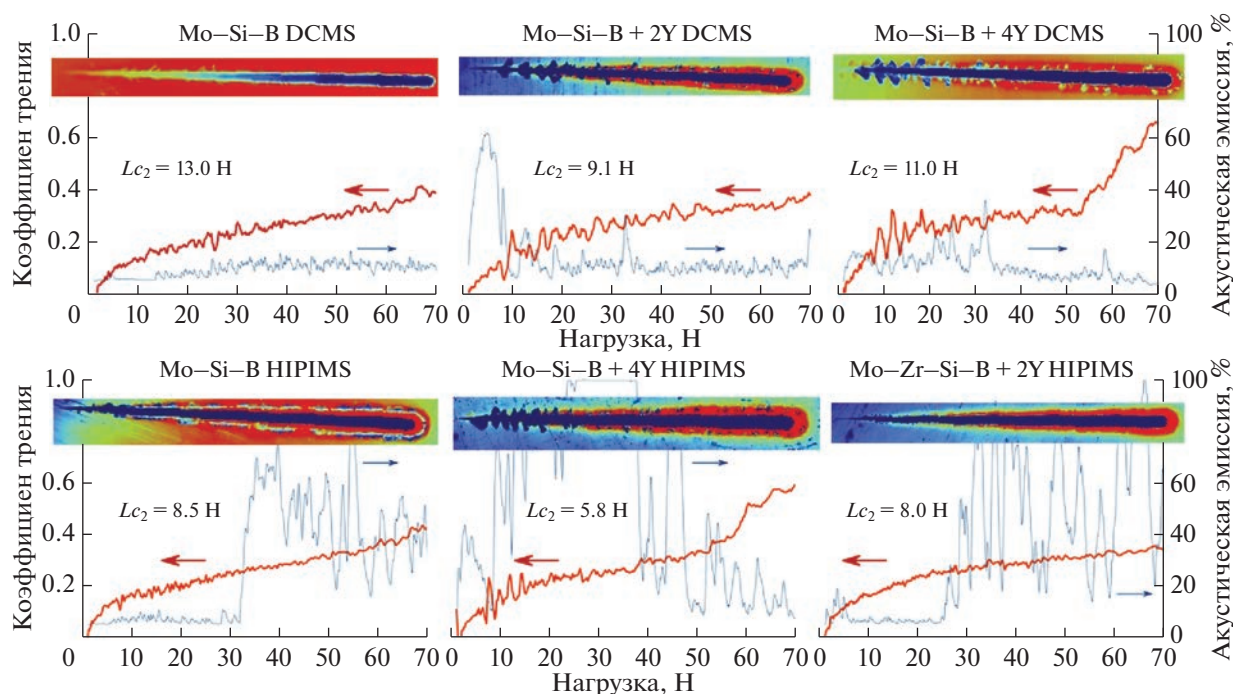


Рис. 4. Кривые зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки и двухмерные изображения царапин после скратч-тестирования.

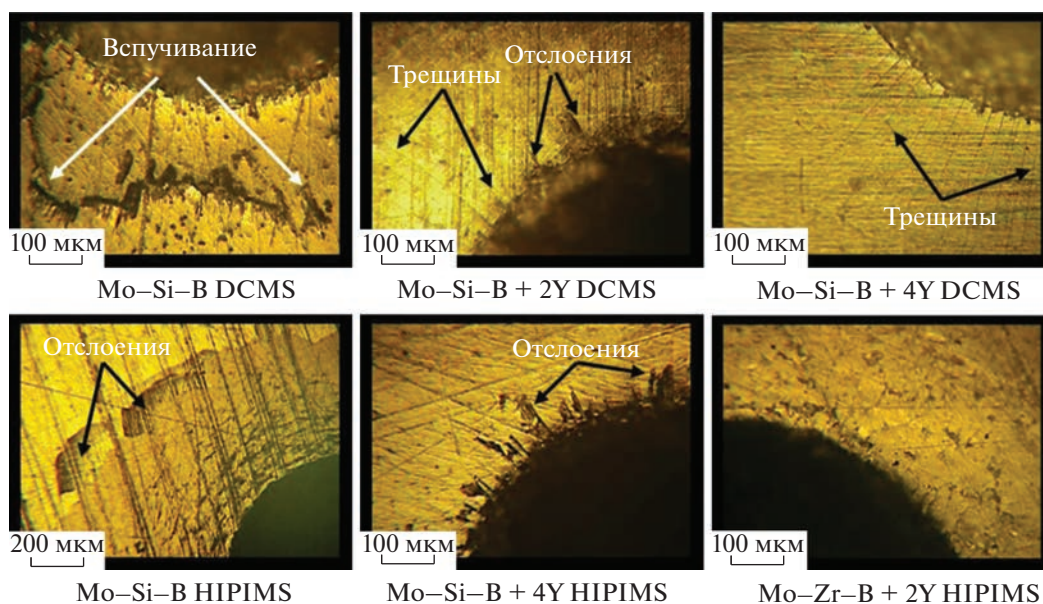


Рис. 5. Микрофотографии поверхности покрытий после индентирования конусом Роквелла.

ности DCMS- и HIPIMS-покрытий наблюдались радиальные и кольцевые трещины по границам отпечатка. При этом интенсивность растрескивания покрытий снизилась при переходе от режима DCMS к HIPIMS.

При нагрузке 50 Н на поверхности DCMS покрытий Mo-Si-B, Mo-Si-B + 2Y и HIPIMS по-

крытия Mo-Si-B вблизи отпечатка наблюдалось образование радиальных и кольцевых трещин. Причем преобладающим видом разрушения являлись кольцевые трещины, которые могут привести к отслоению покрытий [43]. Для покрытия Mo-Si-B + 4Y DCMS в зоне отпечатка преобладали радиальные трещины. На поверхности по-

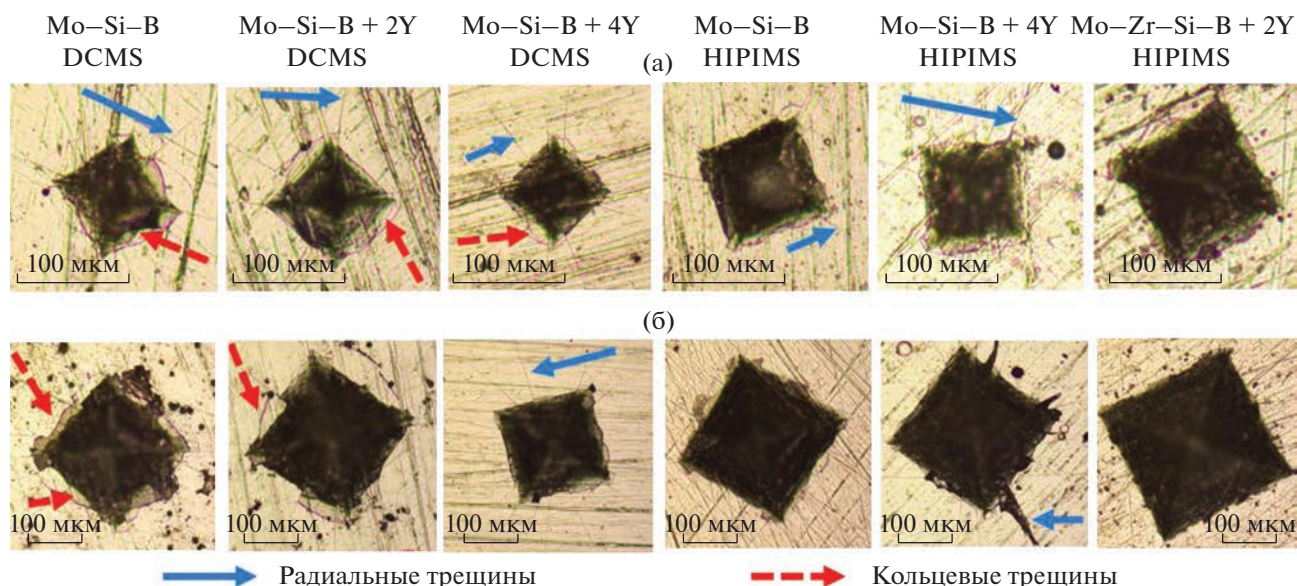


Рис. 6. Микрофотографии поверхности покрытий после индентирования пирамидой Виккерса при нагрузках: (а) 10 Н, (б) 50 Н.

крытия Mo-Si-B + 4Y HIPIMS наблюдалось образование радиальных трещин и отслоение покрытия по границам отпечатка. Для покрытия Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS разрушений обнаружено не было. Рост трещиностойкости при введении иттрия в состав покрытий Mo-Si-B можно связать со снижением размера кристаллитов фазы h -MoSi₂, образованием нанокмпозиционной структуры, состоящей из нанокристаллитов и аморфных областей. Похожее влияние легирующих добавок Hf и Zr на свойства покрытий Mo-Si-B наблюдалось ранее в работе [9, 44]. Наиболее эффективно трещиностойкость повышается при одновременном легировании покрытий Mo-Si-B иттрием и цирконием (рис. 6).

3.4. Стойкость к ударному циклическому воздействию

Трехмерные профили поверхности покрытий Mo-(Zr, Y)-Si-B после ударных циклических испытаний при нагрузке 100 Н представлены на рис. 7. Значения диаметров (d), глубин (h) и объемов (V) кратеров, сформировавшихся на поверхности покрытий после тестирования представлены на рис. 8. Для покрытия Mo-Si-B DCMS величины d , h и V составили 450 мкм, 7,29 мкм и $4,0 \times 10^5$ мкм³, соответственно. Введение 4 и 7 ат. % иттрия приводило к росту d в 1,7 раза. Значения h и V были близки для DCMS покрытий Mo-Si-B и Mo-Si-B + 2Y, в то время как для образца Mo-Si-B + 4Y наблюдалось повышение h и V в 3 и 7 раза, соответственно.

Покрытие Mo-Si-B HIPIMS характеризовалось значениями диаметра $d = 462$ мкм, глубины

$h = 7,3$ мкм и объема $V = 4,2 \times 10^5$ мкм³, что близко к DCMS покрытию аналогичного состава. Введение Y при использовании HIPIMS режима привело к увеличению d до 685 мкм, h до 8,0 мкм и V до $5,0 \times 10^5$ мкм³. Покрытие Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS по свойствам почти не отличалось от базового образца Mo-Si-B HIPIMS и характеризовалось значениями $d = 460$ мкм, $h = 7,8$ мкм и $V = 4,7 \times 10^5$ мкм³. Таким образом, введение иттрия в состав как DCMS-, так и HIPIMS-покрытий Mo-Si-B снижает стойкость к ударным воздействиям, в то время как переход от режима DCMS к HIPIMS в случае образца Mo-Si-B + 4Y позволяет снизить объем кратера на 60%.

3.5. Стойкость к абразивному воздействию

Микрофотографии зон абразивного износа покрытий приведены на рис. 9. Значения объема удаленной материи на рис. 10. Покрытие Mo-Si-B DCMS при абразивном воздействии в течение 3 минут характеризовалось минимальным $V_a = 240 \times 10^4$ мкм³. Максимальным $V_a = 412 \times 10^4$ мкм³ характеризовалось покрытие Mo-Si-B + 2Y DCMS, причем покрытие изнашивалось на всю толщину. Покрытие Mo-Si-B + 4Y показало значение $V_a = 290 \times 10^4$ мкм³, близкое к образцу Mo-Si-B DCMS.

В случае покрытия Mo-Si-B HIPIMS V_a составил 165×10^4 мкм³, что на 30% ниже данных, полученных для Mo-Si-B DCMS. Введение иттрия в состав HIPIMS-покрытий привело к росту значений V_a на 30%. Наилучшие результаты были получены при одновременном легировании ит-

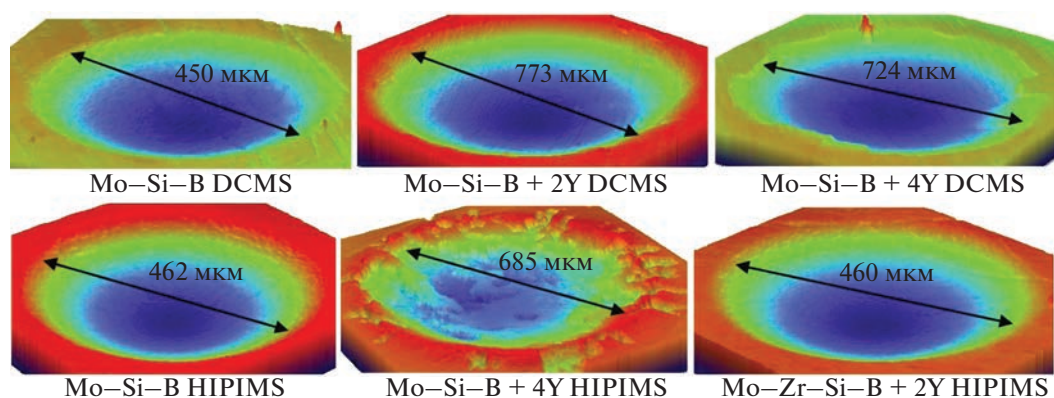


Рис. 7. 3D изображения поверхности покрытий после ударных циклических испытаний.

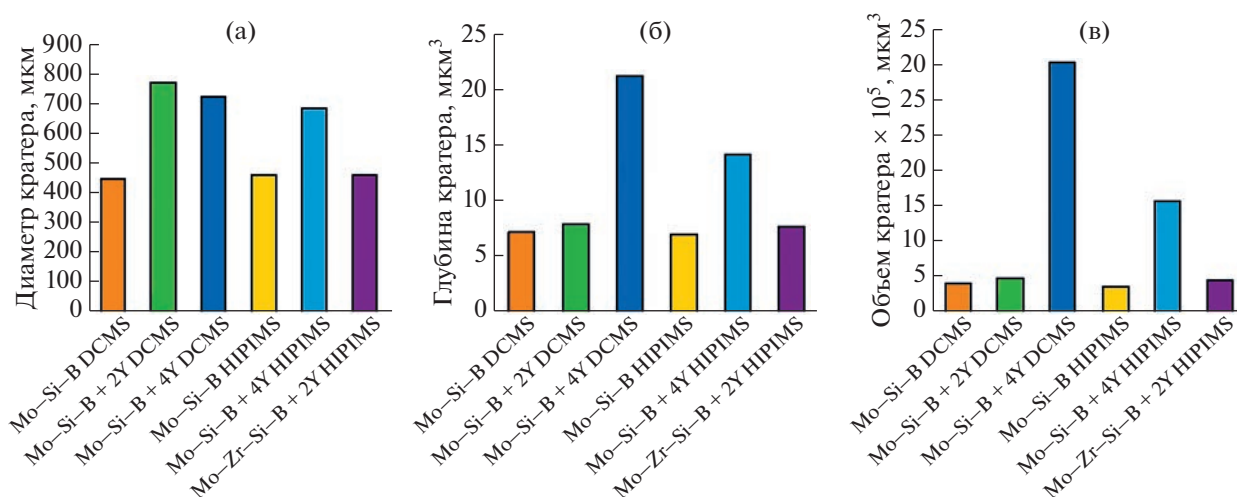


Рис. 8. Диаметры (а), глубины (б), и объемы кратеров (в), сформировавшихся на поверхности покрытий после ударных циклических испытаний.

трием и цирконием: покрытие Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS характеризовалось минимальным объемом удаленного материала 85×10^4 мкм³.

С ростом времени абразивного воздействия увеличивались значения V_a покрытий, при этом все ранее описанные закономерности сохранялись. Таким образом, введение иттрия в состав покрытий Mo-Si-B негативно влияет на абразивную стойкость, тогда как легирование Y и Zr способствует повышению абразивной стойкости покрытий в 2.5 раза при максимальном времени воздействия. Переход от режима DCMS к HIPIMS способствовал росту абразивной стойкости покрытий на 20–30%.

Стоит отметить, что стойкость покрытий к истирающему воздействию во многом определяется их упруго-пластическими характеристиками [45, 46]. Для покрытий Mo-Si-B, легированных Y, наблюдалась прямая зависимость стойкости к абразивному износу от сопротивления пластической деформации разрушения и упругого восста-

новления. Примечательно, что максимальная абразивная стойкость наблюдалась для покрытия Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS, характеризующегося средними механическими свойствами. Данный эффект может быть связан с повышенной вязкостью и трещиностойкостью данного покрытия [42].

3.6. Жаростойкость и термическая стабильность

Для оценки жаростойкости были проведены изотермические отжики в течение 1 ч при температуре 1000°C непокрытой молибденовой подложки и подложки с покрытиями Mo-Si-B DCMS, Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS и Mo-Zr-Si-B + 2Y DCMS, нанесенными со всех сторон. Удельная потеря массы и внешний вид образцов до и после отжигов, элементный профиль подложки и покрытия Mo-Zr-Si-B + 2Y DCMS после отжига при температуре 1000°C приведены на рис. 11. В случае непокрытой подложки Mo наблюдалось интенсивное окисление, сопровожда-

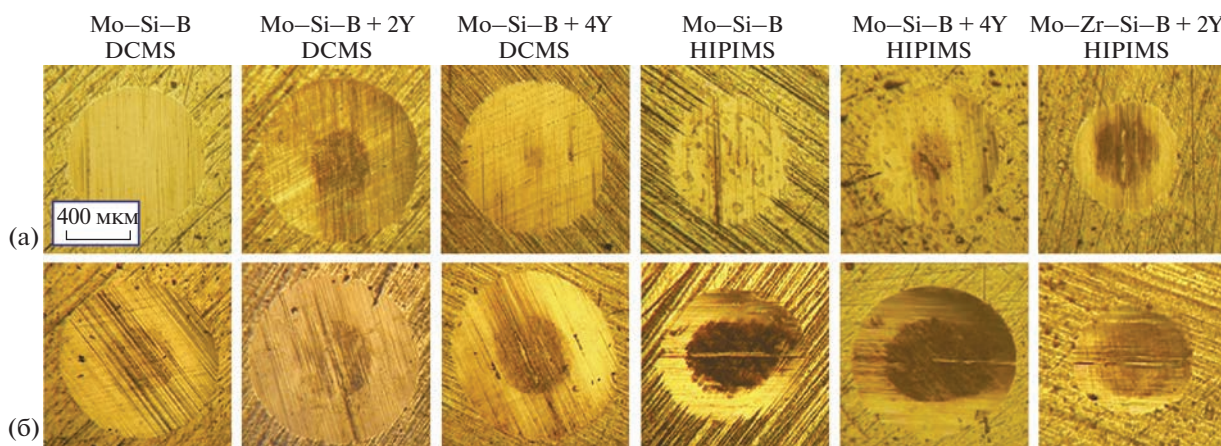


Рис. 9. Микрофотографии зон износа покрытий при длительности абразивного воздействия 3 мин (а) и 7 мин (б).

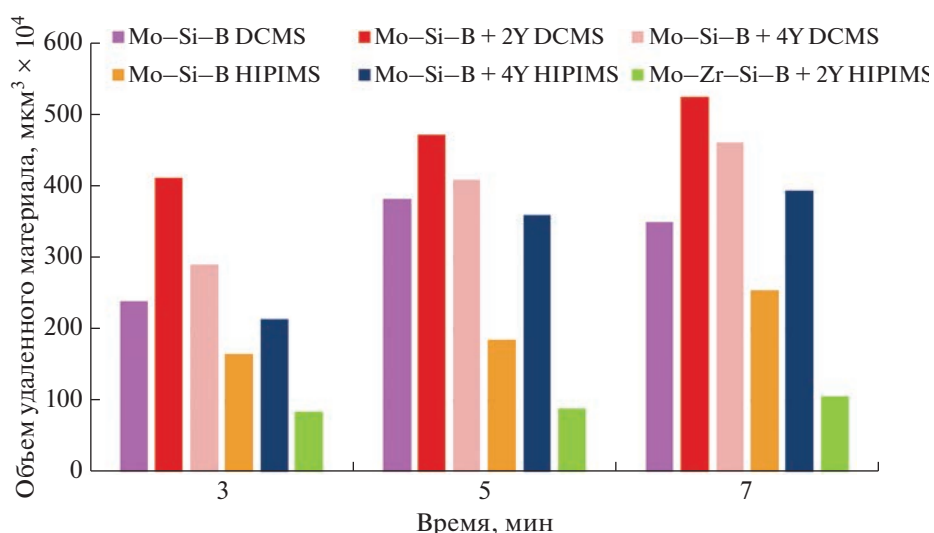


Рис. 10. Объем удаленного материала покрытий при абразивном воздействии в течение 3, 5 и 7 мин.

ющееся формированием и осыпанием рыхлого оксидного слоя MoO_x [2]. Удельная потеря массы $\Delta m/S$ подложки составила 0.66 г/см^2 . Для покрытия Mo-Si-B DCMS эта величина была в 3 раза ниже и составила $\Delta m/S = 0.21 \text{ г/см}^2$. На основной поверхности образца присутствовала плотная пленка, также наблюдались локальные участки разрушения, возникшие в результате диффузии кислорода в месте крепления образца (рис. 11). Покрытия Mo-Zr-Si-B + 2Y, полученные методами DCMS и HIPIMS, сохраняют свою целостность в процессе отжига и успешно защищают подложку от окисления. Значения $\Delta m/S$ для DCMS- и HIPIMS-покрытий Mo-Zr-Si-B + 2Y составили 0.09 и 0.07 г/см^2 , соответственно. Таким образом, комбинированное легирование Y и Zr, позволяет повысить жаростойкость покрытий Mo-Si-B в 2–3 раза и обеспечить рост этого показателя относительно непокрытой молибденовой подложки в 7–9 раз,

Элементные профили отожженных подложки и образца с покрытием Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS представлены на рис. 11б. Перед съемкой элементных профилей с поверхности образцов механически удалялся рыхлый оксид. Согласно данным ОЭСТР для непокрытой подложки Mo глубина окисления превысила 12 мкм . В действительности это значение составило $\sim 1 \text{ мм}$, учитывая разницу в размерах образца до и после отжига (рис. 11а). В случае покрытия Mo-Zr-Si-B + 2Y HIPIMS (рис. 11б), на поверхности после отжига образовался оксидный слой 6 мкм . На глубине $6\text{--}10 \text{ мкм}$ сохранилось равномерное распределение компонентов покрытия. Диффузия материала подложки в покрытие не наблюдалась. В случае непокрытой подложки атомы кислорода диффундируют вглубь материала на значительную глубину (рис. 11б). При нанесении защитного покрытия глубина проникновения кислорода ограничена толщиной оксидной поверхностной пленки.

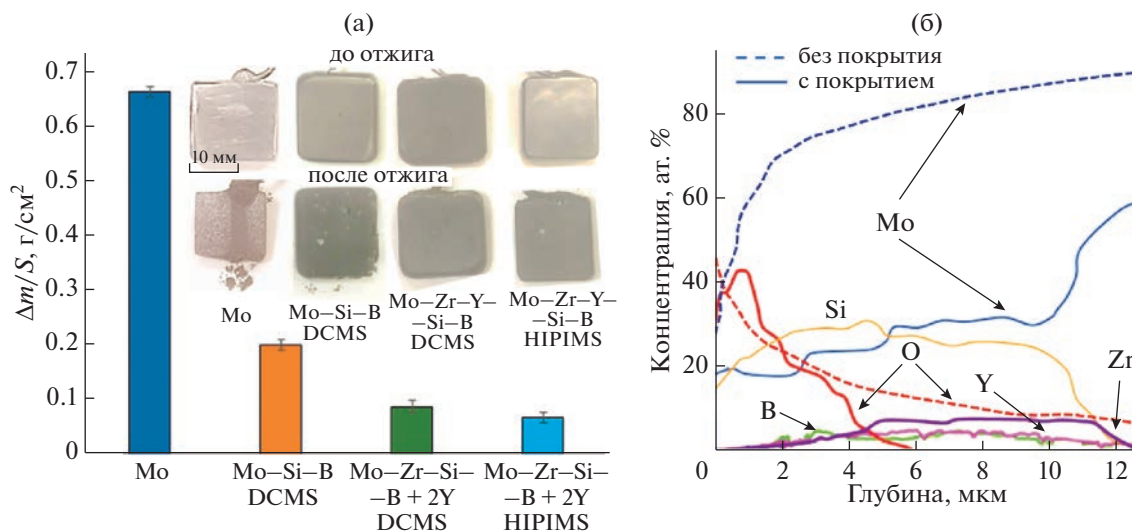


Рис. 11. Удельная потеря массы для непокрытой Мо-подложки и покрытий, внешний вид образцов до и после отжига (верхний и нижний ряд, соответственно) (а), элементные профили непокрытой Мо-подложки и покрытия Мо–Zr–Si–B + 2Y HIPIMS после отжига при 1000°C (пунктирные и сплошные линии, соответственно) (б).

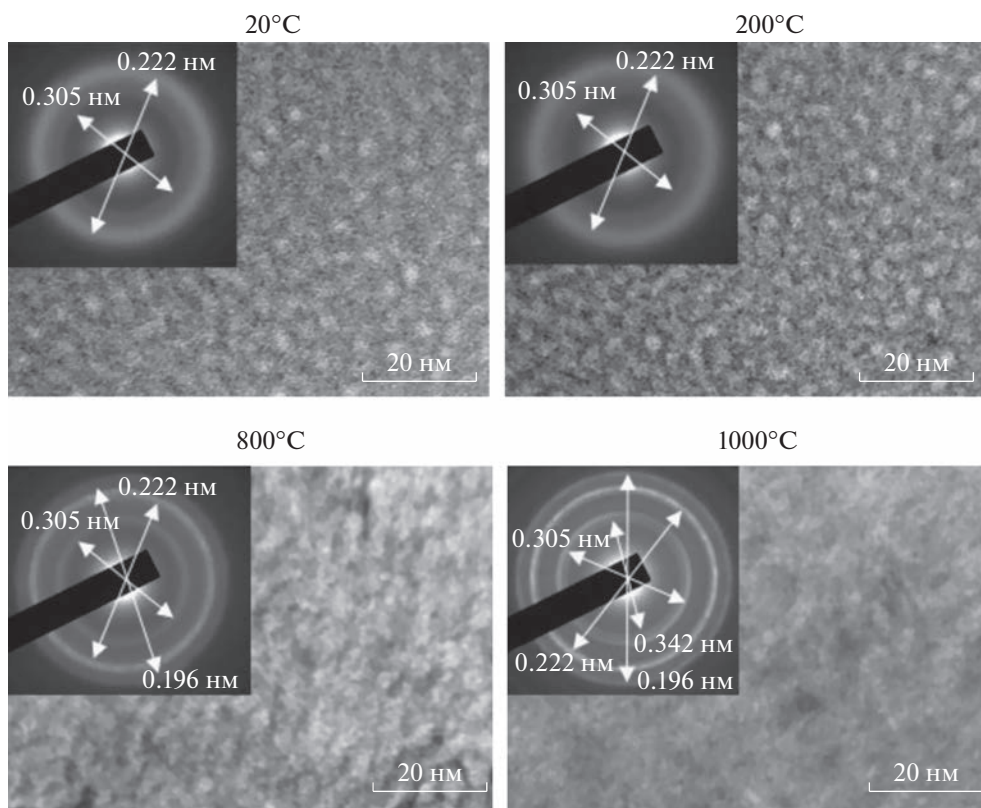


Рис. 12. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия Мо–Si–B + 4Y DCMS при температурах 20–1000°C.

Для иттрий-содержащего покрытия Мо–Si–B + 4Y DCMS было проведено исследование структурно-фазовых превращений, происходящих при нагреве ламели покрытия в колонне

ПЭМ до 1000°C. На рис. 12 приведены светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия при температурах 20–1000°C. Нагрев до 600°C не приводил к изменениям: на-

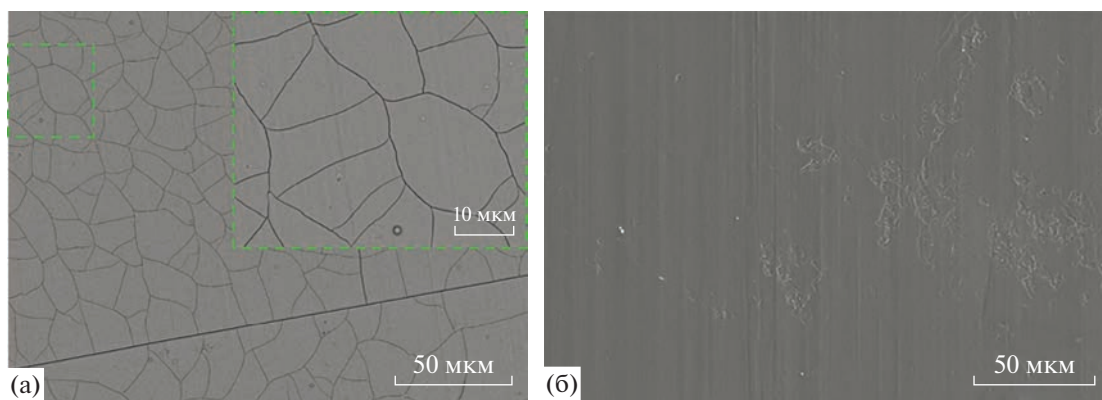


Рис. 13. РЭМ изображения поверхности покрытий Mo–Si–B DCMS и Mo–Si–B + 4Y DCMS после отжигов при температуре 800°C.

нокомпозитная структура покрытия сохранялась, межплоскостные расстояния для фаз t -MoB ($d/n = 0.305$ нм) и h -MoSi₂ ($d/n = 0.222$ нм) были аналогичны исходному состоянию. Средний размер кристаллитов гексагональной фазы h -MoSi₂, определенный по светлопольным изображениям структуры, возрастал с 2.8 до 3.3 нм при увеличении температуры с 20 до 800°C. При 800°C на электронограммах помимо фаз t -MoB и h -MoSi₂ с теми же межплоскостными расстояниями, обнаруживался новый рефлекс, соответствующий тетрагональной фазе t -MoSi₂ ($d/n = 0.196$ нм). Увеличение температуры до 1000°C привело к сужению рефлексов h -MoSi₂ и t -MoSi₂ и появлению новых отражений: от фаз t -Mo₅Si₃ ($d/n = 0.342$ нм) и t -MoB ($d/n = 0.305$ нм). Размер кристаллитов не превышал 20 нм. Таким образом, при нагреве покрытия Mo–Si–B + 4Y DCMS до 800°C наблюдается фазовый переход h -MoSi₂ → t -MoSi₂, при 1000°C дополнительно формируется фаза t -Mo₅Si₃. Важно отметить, что присутствующие в исходном состоянии гексагональная h -MoSi₂ и тетрагональная t -MoB фазы сохраняются при нагреве до 1000°C.

Микрофотографии поверхности покрытий Mo–Si–B DCMS и Mo–Si–B + 4Y DCMS после отжигов при температуре 800°C представлены на рис. 13. Покрытие Mo–Si–B DCMS растрескивается при данной температуре: на поверхности наблюдается сетка трещин, ширина которых составляет около 100 нм. В случае легированного Y покрытия Mo–Si–B + 4Y DCMS трещин и других поверхностных дефектов не обнаружено. При 1000°C выявленная структура покрытий сохранялась. Таким образом, добавка иттрия подавляет образование и распространение трещин при термическом воздействии в результате модификации структуры покрытия Mo–Si–B DCMS по аналогии с [9].

ВЫВОДЫ

Покрытия в системе Mo–Y–Zr–Si–B были получены методом магнетронного напыления в режимах DCMS и HIPIMS с использованием мишеней MoSi₂ + 10% MoB и (MoSi₂ + 10% MoB) + 20% ZrB₂, в зоне эрозии которых располагались сегменты металлического иттрия. Покрытия характеризовались низкой концентрацией дефектов и равномерным распределением элементов по толщине. Основной структурной составляющей покрытий являлась фаза h -MoSi₂. Легирование иттрием и переход от DCMS к режиму HIPIMS способствовали снижению размера кристаллитов основной фазы h -MoSi₂ с 30–100 до 2–4 нм, а также повышению доли аморфной составляющей.

Покрытие Mo–Si–B DCMS обладало твердостью 23 ГПа, модулем упругости 320 ГПа и упругим восстановлением 46%. Легирование иттрием приводит к снижению механических характеристик покрытий Mo–Si–B. В то же время, переход от режима DCMS к HIPIMS способствует росту твердости и модуля упругости на ~10%. Введение иттрия в состав покрытий Mo–Si–B и переход к режиму HIPIMS способствовали повышению адгезионной прочности и трещиностойкости покрытий.

Введение Y в состав покрытий Mo–Si–B приводит к снижению износостойкости в условиях абразивных и циклических ударных воздействий. Однако для иттрий-содержащих образцов переход от режима DCMS к HIPIMS позволил повысить этот показатель на 20 и 60%, соответственно. Наиболее эффективным явилось комбинированное легирование покрытий Zr и Y, обеспечившее двухкратное повышение абразивной стойкости покрытий Mo–Si–B.

Нанесение покрытий Mo–Si–B и Mo–Y–Zr–Si–B позволило повысить жаростойкость молибденового сплава при температуре 1000°C в 3 и 9 раз, соответственно. Отжики в вакуумной печи, а также нагрев ламелей образцов в колонне про-

свечивающего электронного микроскопа показали, что введение Y в состав покрытий Mo–Si–B подавляет образование трещин при высокотемпературном нагреве и способствует повышению термической стабильности покрытий до 1000°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-49-00141). P. Feng выражает благодарность за финансовую поддержку фонду NSFC (проект № 5221101774).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perepezko J.H.* // Science. 2009. V. 326. P. 1068–1069.
2. *Su Ranran, Liu Longfei, Perepezko John H.* // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2023. V. 113. P. 106199.
3. *Zhu L., Zhu Y., Ren X., Zhang P., Qiao J., Feng P.* // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 375. P. 773–781.
4. *Fu T., Zhang Y., Shen F., Cui K., Chen L.* // Materials Characterization. 2022. V. 192. P. 112192.
5. *Wei Li, Jinglian Fan, Yan Fan, Lairong Xiao, Huichao Cheng* // J. Alloys and Compounds. 2018. V. 740. P. 711–718.
6. *Yanagihara K., Przybylski K., Maruyama T.* // Oxidation of Metals. 1997. V. 47. P. 277–293.
7. *Kiryukhantsev-Korneev P.V. et al.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. V. 55 № 6. P. 645–651. <https://doi.org/10.3103/S106782121406011X>
8. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A., Shtansky D.V.* // Corrosion Science. 2017. V. 123. P. 319–327.
9. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčak J., Levashov E.A.* // Surface and Coatings Technology. 2022. V. 442. P. 128141.
10. *Won June Choi et al.* // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. V. 80. P. 238–242.
11. *Zilong Wu, Kanglu Feng, Jiangbo Sha, Chungeng Zhou* // Progress in Natural Science: Materials International. 2022. V. 32. № 6. P. 752–757.
12. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sytchenko A.D., Vakhru-shev R.A. et al.* // Phys. Atom. Nuclei. 2022. V. 85. P. 2088–2091.
13. *Zhestkova B.E., Terent'eva V.S.* // Russian Metallurgy (Metally). 2010. V. 1. P. 33–40.
14. *Pang J., Blackwood D.J.* // Corr. Sci. 2016. V. 105. P. 17–24.
15. *Totemeier T.C., Wright R.N., Swank W.D.* // Intermetal-lics. 2004. V. 12. № 12. P. 1335–1344.
16. *Zhang Y., Li H., Ren J., Li K.* // Corr. Sci. 2013. V. 72. P. 150–155.
17. *Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Mies M.J.M., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 971–978.
18. *Kudryashov A.E et al.* // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 335. P. 104–117.
19. *Zhu L., Chen P., Cai Z., Feng P., Kang X., Akhtar F., Wang X.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2022. V. 32. № 3. P. 935–946.
20. *Lange A., Heilmaier M., Sossamann T.A., Perepezko J.H.* // Surface and Coatings Technology. 2015. V. 266. P. 57–63.
21. *Perepezko J.H., Sossaman T.A., Taylor M.* // J. Them. Spray Tech. 2017. V. 26. P. 929–940.
22. *Ritt P., Sakidja R., Perepezko J.H.* // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 4166–4172.
23. *Shtansky D.V. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2012. V. 208. P. 14–23.
24. *Kukla R.* // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 93. № 1. P. 1–6.
25. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Horwat D., Pierson J.F., Levashov E.A.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. P. 614–617.
26. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Vorotilo S.A., Levashov E.A.* // Ceramics International. 2020. V. 46. № 2. P. 1775–1783.
27. *Helmersson U., Lattemann M., Bohlmark J., Ehiasarian A.P., Gudmundsson J.T.* // Thin Solid Films. 2006. V. 513. P. 1–24.
28. *Xie Dong, Wei L.J., Liu H.Y., Zhang K., Leng Y.X., Matthews D.T.A., Ganesan R., Su Y.Y.* // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. 128192.
29. *Lattemann M., Ehiasarian A.P., Bohlmark J., Persson P.Å.O., Helmersson U.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6495–6499.
30. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2014. V. 55. P. 494–504. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
31. *Veprek S. et al.* // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 1–29.
32. *Fischer-Cripps A.C. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 200. P. 5645–5654.
33. *Zawischa M., Azri M.M., Supian B.M., Makowski S., Schaller F., Weihnacht V.* // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 415. P. 127118.
34. *Musil J.* // Research signpost. 2008. P. 1–35.
35. *Shtansky D.V. et al.* // Phys. Solid State. 2006. V. 48. P. 1301–1308.
36. *Tayebi N., Polycarpou A.A., Conry T.F.* // J. Materials Research. 2004. V. 19. P. 1791–1802. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0233>
37. *Li J., Beres W.* // Canadian Metallurgical Quarterly. 2007. V. 46:2. P. 155–173. <https://doi.org/10.1179/cm.2007.46.2.155>
38. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I.* // Prot Met Phys Chem Surf. 2019. V. 55. P. 502–510.
39. *Schwarzer N., Duong Q.-H., Bierwisch N., Favaro G., Fuchs M., Kempe P., Widrig B., Ramm J.* // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206(6). P. 1327–1335. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.051>
40. *Leyland A., Matthews A.* // Wear. 2000. V. 246. P. 1.
41. *Mustafa M.M.B., Umehara N., Tokoroyama T., Murashima M., Shibata A., Utsumi Y., Moriguchi H.* // Tribology Online. 2019. V. 14. № 5. P. 388–397.
42. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y. et al.* // Tribol. Lett. 2016. V. 63. P. 44.
43. *Chen J., Bull S.* // J. Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44(3). P. 34001.
44. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Yu., Vorotilo S.A., Levashov E.A.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 403. P. 126373.
45. *Beake B.D.* // Surface and Coatings Technology. 2022. V. 442. P. 128272. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128272>
46. *McMaster S.J., Kosarieh S., Liskiewicz T.W., Neville A., Beake B.D.* // Tribology International. 2023. V. 185. P. 108524. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108524>

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР ФТАЛОЦИАНИНА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В СТРУКТУРЕ ЛАТЕКСНОГО ПОЛИМЕРА

© 2023 г. Т. Р. Асламазова^a, *, В. А. Котенев^a, А. Ю. Цивадзе^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: sovet1@phyc.che.ac.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Проведен анализ морфологии наноструктуры ионного карбоксилсодержащего фталоцианина и тетранатриевой соли Cu(II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты в структуре латексных полимеров с привлечением оптических и квазиоптических методов: оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), флуоресцентной и Раман-спектроскопии. Проанализировано многообразие форм и размеров наноструктур фталоцианинов, локализованных в межчастичном пространстве латексных полимеров, что обуславливает различие в их фотохимических свойствах.

Ключевые слова: морфология, агрегация, водорастворимые фталоцианины, латексный полимер, наноструктура, наночастица

DOI: 10.31857/S0044185623700699, **EDN:** PPQMOE

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к наноматериалам и особенно наночастицам обусловлен их улучшенными физическими и химическими свойствами по сравнению с традиционными материалами. Эти необычные свойства создали множество инновационных применений в областях медицины и фармацевтики, электроники, сельского хозяйства, химического катализа, пищевой промышленности и др. [1–6].

Новые механические, тепловые, магнитные, электронные, оптические и каталитические и др. свойства [1, 2] наноматериалов основаны на отличии их поведения от материалов больших размеров благодаря поверхностным и квантовым эффектам.

Поверхностные эффекты обусловлены главным образом очень большой площадью поверхности и большим количеством частиц на единицу массы; увеличению доли атомов на поверхности в наноматериалах; меньшим контактом атомов, расположенных на поверхности в наноматериалах. В результате каждого из этих различий химические и физические свойства наноматериалов меняются по сравнению с их аналогами большего размера.

Большие площади поверхности и большее отношение поверхности к объему обычно повышают реакционную способность наноматериалов из-за большей реакционной поверхности, а также

приводят к значительному влиянию свойств поверхности на их структуру [1–4]. Дисперсность наноматериалов является ключевым фактором для поверхностных эффектов.

Наноматериалы проявляют различные свойства, зависящие от размера, в диапазоне 1–100 нм, где задействованы квантовые явления. Когда радиус материала приближается к асимптотическому экситонному радиусу Бора (расстояние между электроном и дыркой), влияние квантового ограничения становится очевидным [5].

Другими словами, при уменьшении размера материала квантовые эффекты становятся более выраженными, а наноматериалы – квантовыми. Эти квантовые структуры представляют собой физические структуры, в которых все носители заряда (электроны и дырки) ограничены физическими размерами.

Морфологические и топографические особенности наночастиц представляют особый интерес, поскольку они влияют на большинство свойств наночастиц, описанных выше. Эти характеристики включают размер, форму, дисперсность, локализацию, агломерацию/агрегацию, морфологию поверхности, площадь поверхности и пористость наночастиц [7].

Интерес к формированию наночастиц водорастворимых фталоцианинов, как в водной фазе, так и в полимерном объеме, вызван возможно-

стью модификации латексных акриловых пленкообразующих полимеров уже на стадии приготовления композиционного полимера, а также преимуществами самих водоразбавляемых полимеров по сравнению органорастворимыми аналогами [8, 9].

Известно о возможности получения наноматериалов для лакокрасочных материалов (ЛКМ) двумя способами: введением заранее полученных наночастиц [10, 11] или синтезом наночастиц непосредственно в ЛКМ. Это определяет при приготовлении наноЛКМ затруднения равномерного распределения наночастиц в объеме ЛКМ [7]: сложностью сохранения размеров наночастиц, поскольку из-за высокой поверхностной энергии они интенсивно агрегируются; высокой стоимостью, обусловленной энергозатратами на получение наночастиц. Несмотря на перечисленные недостатки, большую часть наноЛКМ ныне изготавливают именно так. Второй способ получения наноЛКМ — “золь–гель технология” — лишен описанных пороков. Эта технология заключается в синтезе наночастиц непосредственно в ЛКМ путем превращения молекул неких веществ, называемых прекурсорами и вводимых в ЛКМ, сначала в “золь”, а затем в “гель”. Наночастицы, образующиеся при использовании золь–гель технологии, дешевле тех, которые получают измельчением твердых тел.

В отличие от перечисленных выше способов формирования нано-ЛКМ посредством введения водорастворимых фталоцианиновых соединений в водно-полимерную дисперсию позволяет исключить какие-либо отрицательные эффекты. Как показано в работе, посвященной модификации латексных акриловых полимеров водорастворимыми фталоцианинами, при этом имеется возможность придания им уникальных оптических и фотохимических свойств, что создает предпосылки для их широкого практического применения [12, 13].

Следует отметить, что фталоцианины представляют собой макрогетероциклические ароматические соединения, структурно родственные порфиринам, которые способны образовывать прочные комплексы с большинством металлов Периодической системы [14–16].

Введение заместителей в бензольные кольца лигандов позволяет разнообразить свойства получаемых комплексов. Так, введение карбокси- или сульфо-заместителей в молекулы фталоцианинов позволяет получать водорастворимые соединения и применять их в качестве сенситизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [15, 16]. Такие разработки возможны благодаря способности некоторых производных фталоцианинов избирательно накапливаться в раковых клетках, а также люминесцировать с вы-

сокими квантовыми выходами и большими временами жизни возбужденного состояния и способствовать генерации синглетного кислорода [15].

Известно [17–20], что сульфированные фталоцианиновые комплексы с металлами часто образуют димеры или более высокие агрегаты в растворах. Агрегацию в этих комплексах характеризовали с привлечением данных ЭСП-спектроскопии. Фталоцианины агрегируют благодаря электронному π – π взаимодействию между макрокольцами двух или более молекул с образованием *H*- и *J*-агрегатов. Образование *H*-агрегатов приводит к снижению времени возбужденного состояния комплексов МФт, главным образом, благодаря диссипации необлученного возбужденного состояния [15] и поэтому более низкому квантовому выходу возбужденных состояний и образования синглетного кислорода. Степень сульфирования, изомерное состояние и природа центрального иона металла влияет на степень агрегации.

Известно, что фталоцианиновые соединения в растворе агрегируют благодаря электронному взаимодействию между кольцами двух и более молекул. Образующиеся при этом *J*-агрегаты, для которых электронное возбуждение при поглощении фотона оказывается делокализованным на десятки упорядоченных мономерных звеньев, отвечают за люминесцентные свойства системы и описываются сдвинутой в красную область полосу около 750 нм, тогда как сдвинутая в голубую область полоса 630 нм приписывается *H*-агрегатам [20].

В настоящей работе с учетом результатов ранее проведенных исследований анализируется морфология наноструктуры агрегатов ионного 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксо)-фенокси]фталоцианина и тетранатриевой соли медь (II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты при локализации в латексных акриловых пленкообразующих полимерах. Исследование предпринято с целью выяснения и сопоставления особенностей образующихся наноструктур, которые могут проявляться в размере, форме, дисперсности, локализации, агрегации, морфологии поверхности, площади поверхности и пористости наночастиц, что определяет обнаруживаемое различие в оптической активности исследованных фталоцианинов и материалов с их участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали водорастворимые фталоцианины: карбоксилсодержащий 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксо)-фенокси]фталоцианин $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$ (ВДФ) и тетранатриевая соль медь(II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты (тетранатриевая соль медь-фталоцианин-3,4',4'',4'''-тетрасульфониевой кислоты) (Cu ВДФ).

ВДФ синтезировали по методике, описанной в работе [21]. CuВДФ является готовым продуктом, выпускаемым фирмой Sigma-Aldrich.

В качестве пленкообразующих латексных сополимеров, различающихся мономерным составом (метилметакрилат ММА, бутилакрилат БА, метакрилат МА, метакриловая кислота МАК/акриловая кислота АК и стирол), использовали: A_1 (Ст–БА–МАК), A_2 (ММА–БА–МАК), A_3 (микрогетерогенный латексный полимер Ст–ММА–МА–АК), характеризующиеся температурой стеклования 16, 5, 18°C и концентрацией полимера 45, 45, 42 мас. %, соответственно.

В качестве полимерной матрицы готовили пленки и покрытия на основе водно-полимерных дисперсий, характеризующихся температурой стеклования до 25°C, и водорастворимых фталоцианинов. Использовали также микрогетерогенный латекс, синтезированный по методике затравочной эмульсионной полимеризации Ст–ММА–МА–АК.

Модификацию латексных дисперсий и полимеров осуществляли фталоцианинами при концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л дисперсионной фазы.

Для характеристики морфологических и топографических особенностей наночастиц использовали следующие методы.

Для характеристики оптических свойств использовали данные люминесцентной спектроскопии [22]. Люминесценцию изучали на люминесцентном спектрометре LS55 (Perkin–Elmer), а также спектрометре Fluorolog TCSPC Horiba Emission Mono в области полос возбуждения 300...350 нм.

УФ спектры поглощения фталоцианина в водном растворе изучали с использованием электронного спектрометра Lamb32 UV/VIS (Perkin–Elmer).

Микрофотографии агрегатов фталоцианинов, локализованных в полимерных латексных пленках получены на оптическом микроскопе на отражение Olympus SZX16 (коэффициент увеличения 300, кантеливер $35 \times 100 \mu$).

С привлечением Раман спектроскопии изучены спектры ионного фталоцианина и модифицированных им полимерных пленок микрогетерогенного (затравочного) латекса A_3 (Ст–БА–ММА–АК).

Топографию полимерной поверхности исследовали с привлечением зондового микроскопа Enviroscope (ЗМ) с контролером Nanoscope V.

Термическая устойчивость немодифицированного и модифицированного фталоцианином латексного полимера была исследована на воздухе при скорости 5°/мин в интервале температур от 20 до 150°C с привлечением термогравиметрического и калориметрического методов анализа фа-

зовых переходов на приборе Q600 СДТ (совмещение ТГА и ДСК).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено схематическое изображение ионного ВДФ и натриевой соли медь-сульфатированного фталоцианинов, а также их спектры поглощения и флуоресценции.

На электронных спектрах поглощения фталоцианинов в видимой области проявляется характерная для них полоса поглощения при 616 нм, которая указывает на возможность образования *H*-агрегатов.

Видно также, что фталоцианины проявляют эксимерную флуоресценцию в области от 300 до 600 нм.

Сопоставление абсорбционных спектров ВДФ со спектрами ионных сульфонированных металлосодержащих фталоцианинов, характеризующихся различными ионными группами (SO_3^- и COO^-), представленное в работах [23, 24], указывает на то, что наиболее выраженные максимумы проявляются при 350 и 620 нм, как и в случае ВДФ.

При сопоставлении карбоксилсодержащих фталоцианинов ВДФ и Ме-Фт- COO^- обнаруживается более сложная химическая структура последнего, содержащего **шестнадцать** различных функциональных групп (натрий-карбоксилатные и гидроксильные группы, соотношение которых зависит от pH водной среды [24]). Обращает внимание отличное от ВДФ положение карбоксильных групп в бензольных кольцах Ме-Фт- COO^- , что может явиться причиной различия в интенсивности характерного пика абсорбции при 687 нм. В случае Ме-Фт- COO^- пик хорошо выражен в отличие от ВДФ, для которого он проявляется как плечо на пике 627 нм.

Нельзя не упомянуть о влиянии pH среды на состояние карбоксилсодержащего фталоцианина Ме-Фт- COO^- в воде, которое анализируется в работе [24]. Ионные натрий-карбоксилатные группы ведут к увеличению внутрикольцевого расстояния между двумя соседними макроциклами и, тем самым, значительно снижают тенденцию к агрегации и увеличивают растворимость. На это указывает его УФ-спектры в воде при pH выше 7: на них хорошо видны разрешаемые пики, приписываемые фталоцианину в мономерном состоянии, которое сопровождается двумя переходами в состояние возмущенного колебания при 613 и 650 нм. Это подтверждает его ЯМР-спектр в деионированной воде при pH выше 7, на котором обнаружены пики всех макроциклических протонов. Поэтому фталоцианин проявляет линию флуоресцентной эмиссии при 685 нм (возбуждение при 350

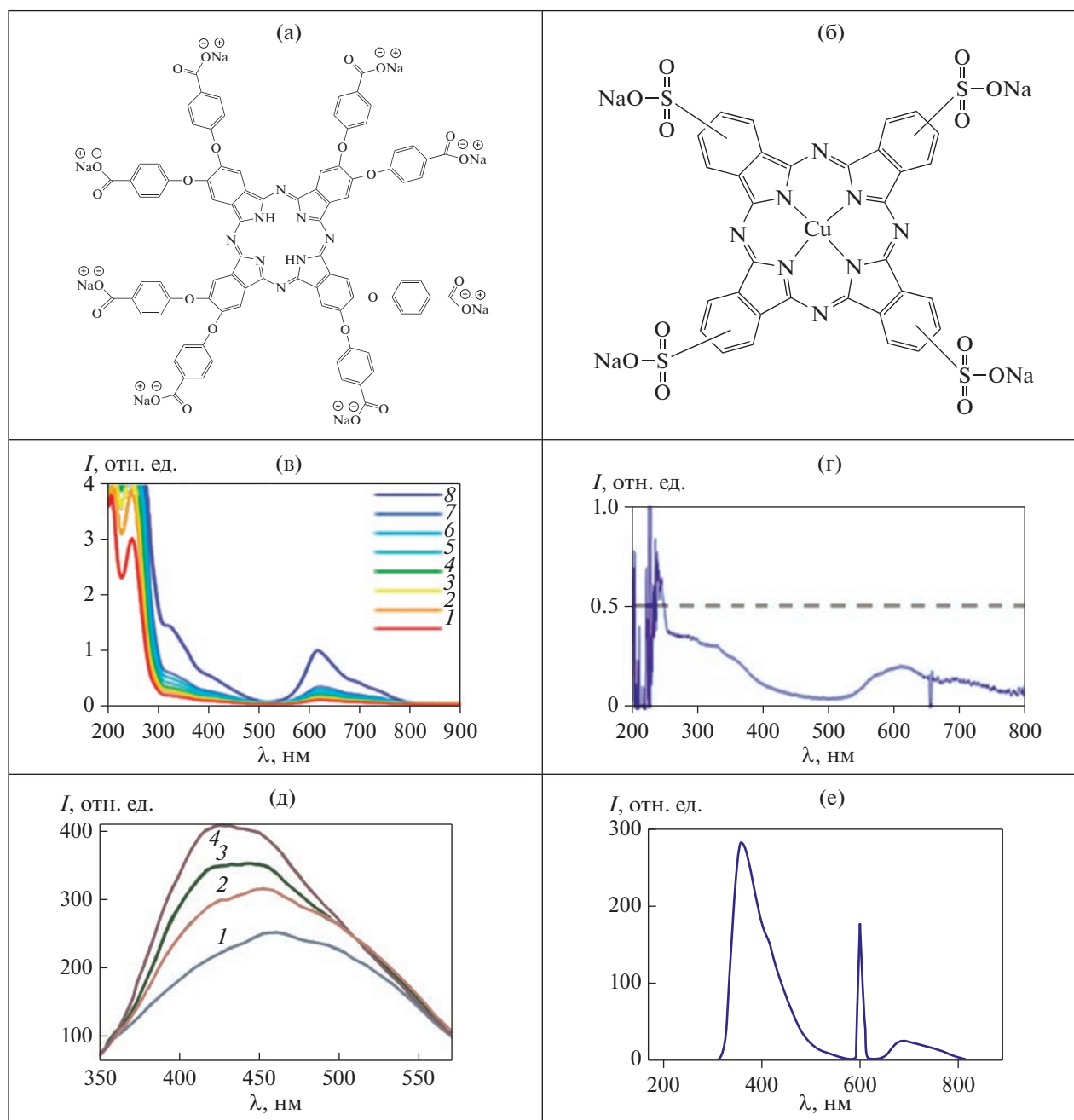


Рис. 1. Схематическое изображение (а) ионного фталоцианина и (б) натриевой соли медь-сульфатированного фталоцианинов, а также их УФ-спектры поглощения (в, г) и эксимерной флуоресценции водных растворов (д, е): (а) при концентрации ВДФ 10^3 , μM : 1 – 1.5; 2 – 1.2; 3 – 1.0; 4 – 0.8; 5 – 0.6; 6 – 0.5; 7 – 0.4; 8 – 0.3. (д) при длинах возбуждения: 1 – 300, 2 – 310, 3 – 320, 4 – 330 нм.

или 610 нм), хотя флуоресценция редко наблюдается для фталоцианинов в водной среде [25, 26].

Различие химического строения карбоксилсодержащих фталоцианинов ВДФ и Фт-Ме-Фт-СОО[–] влияет на их люминесцентные свойства. Действительно, при полосе возбуждения 350 нм спектры существенно различаются. Эксимерная флуоресценция ВДФ проявляется в виде двух максимумов испускания при 416...420 и 434...446 нм,

тогда как в случае фталоцианина Ме-Фт-СОО[–] был обнаружен четко выраженный максимум при 350 нм, а в области 600...800 нм – два максимума при 630 и 685 нм. Максимум 685 нм авторы [23] отмечают, как линию флуоресцентной эмиссии.

Перед тем, как перейти к анализу данных по морфологии наноструктур фталоцианинов, на рис. 2 представлены изображения и структуры

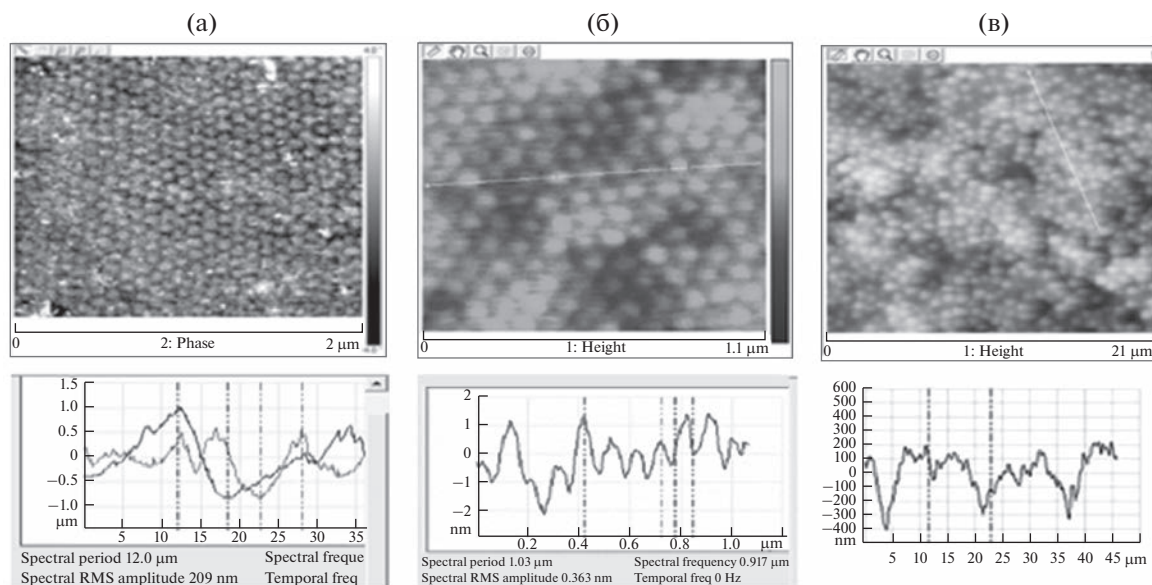


Рис. 2. Микроструктура и шероховатость поверхности латексных пленок, полученных с привлечением метода АСМ: (а) A_1 ; (б) A_2 ; (в) A_3 .

исследованных латексных пленок полиакрилатов различного состава.

Видно, что для всех исследованных полимеров характерна упорядоченная гексоганальная упаковка латексных частиц в полимерной пленке. Равномерное распределение фталоцианина в уже готовом гидрофобном полимере можно связать с тем, что в процессе пленкообразования его молекулы, скорее всего, локализуется в межчастичном пространстве пленок на поверхности латексных частиц. Это основывается на данных Фурье-ИК-спектроскопии о взаимодействии ионного ВДФ с поверхностью карбоксилсодержащего полимера [27]. Взаимодействие фталоцианин-полимер подтверждается также данными Раман-спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния) (КР), свидетельствующими об изменении спектра полимера в его присутствии [27].

Кроме данных КР- и Фурье-ИК-спектроскопии о химическом взаимодействии фталоцианина с полимером, методом эмиссионной спектроскопии в работе [28] была показана возможность фотохимического взаимодействия эксимеробразующих центров при их внешнем возбуждении.

В работе [29] с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния проведена оценка характера распределения ионного фталоцианина на поверхности полимерных частиц и также показано, что он локализуется в виде дискообразных образований толщиной 13–14 нм.

На рис. 2 приведены также данные по поверхностной шероховатости немодифицированных пленок, которая свидетельствует о высокой гладкости поверхности. Шероховатость пленок со-

ставляет 1–5 нм, что обусловлено высокоэластичностью латексных полимеров. Большая шероховатость поверхности микрогетерогенного полимера, помимо более высокой температуры стеклования (20°C), можно связать с особенностями его получения, процесс которого является достаточно сложным и осуществляется на уже сформированных латексных частицах затравочного полимера.

Модификация полимерных частиц фталоцианином, который локализован в межчастичном пространстве полимерной пленки, может сопровождаться тем, что его молекулы создают барьер для плотного контакта между поверхностями наночастиц. Снижение интенсивности люминесценции модифицированного полимера было обнаружено в работе [27] и связано с эффектом фталоцианина на хромофорные группы сополимера, с одной стороны, а с другой, возможностью начала агрегации молекул фталоцианина в межчастичном пространстве в пленке и ее дальнейшее развитие [26–29].

Далее была исследована морфология наноструктур фталоцианинов ВДФ, локализованных в латексных пленках, с привлечением АСМ [30]. Удалось получить микрофотографии агрегатов, которые сформированы в межчастичном пространстве трех исследованных пленок при их высыхании на воздухе (рис. 3). Видно, что их геометрические размеры, форма и строение в значительной степени определяется природой полимера.

Для сравнения с данными рис. 2б на рис. 4 представлены данные о шероховатости поверхности латексной пленки полимера A_2 после его мо-

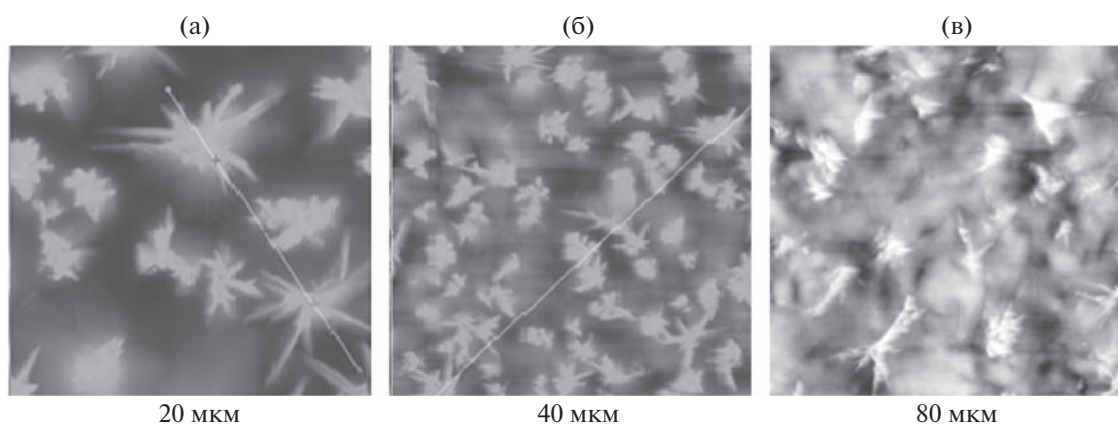


Рис. 3. Морфология наноструктуры ионного фталоцианина, локализованного в латексных полимерах: (а, б) A_1 (Ст-БА-МАК); (в) A_2 (БА-ММА-МАК) (по данным АСМ).

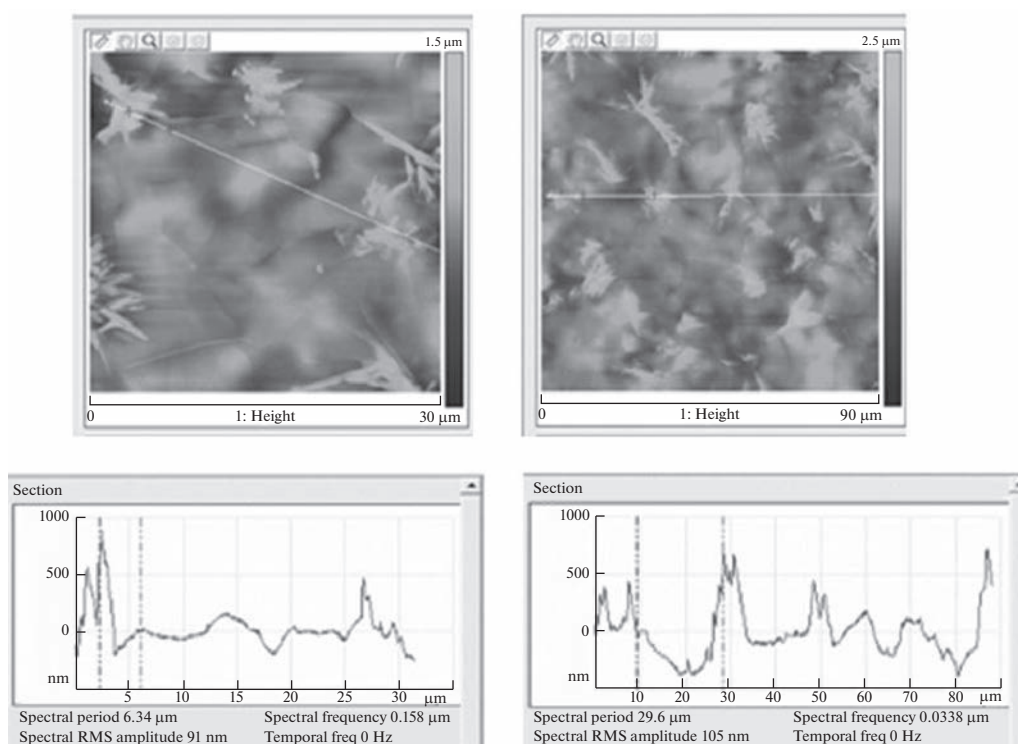


Рис. 4. Шероховатость поверхности пленок полимера A_2 (БА-ММА-МАК) после его модификации фталоцианином ВДФ (по данным АСМ).

дификации фталоцианином ВДФ. Видно, что ее величина возрастает от $(-...+2 \text{ нм})$ до более, чем $(-500...+500 \text{ нм})$.

С целью выяснения влияния фталоцианина на протекание фазовых переходов в латексных полимерах были сняты термографические кривые изотермического превращения в их образцах A_1 при различном содержании фталоцианина СиВДФ с привлечением метода термографического анализа, позволяющего определить темпе-

ратурный интервал, в котором фазовые превращения протекают наиболее интенсивно и сопровождаются тепловым эффектом. При этом фиксируется изменение массы образца в начальном состоянии, на промежуточных стадиях нагрева и ее остаточное состояние. В случае исследованных латексных пленок (рис. 2), характеризующихся наличием межчастичных областей, термограмма изотермического превращения при нагреве анализируется с позиции изменения мас-

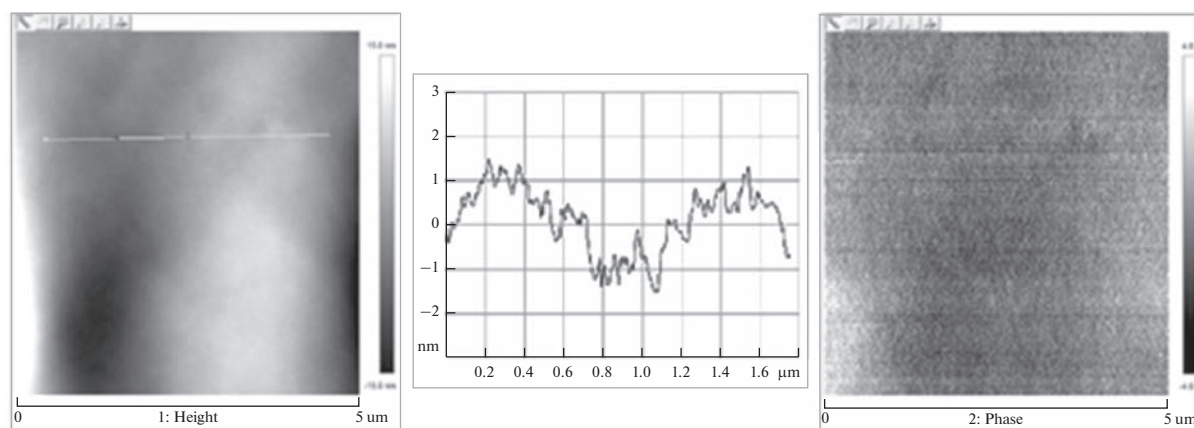


Рис. 5. Микрофотография, шероховатость и топография пленки A_1 после термообработки при 60°C .

сы образцов с ростом температуры в результате коалесценции частиц и потери “закупоренной” в этих областях воды.

На рис. 5 представлен микрофотография и топографическая картина, а также шероховатость поверхности латексного полимера A_1 после термообработки при 60°C в течение 30 мин. При сопоставлении с данными рис. 2а видно, что термообработка полимера вызывает полную коалесценцию частиц, при которой шероховатость поверхности снижается до $-1...+1$ нм.

В табл. 1 представлены данные термогравиметрии и калориметрии акрилового полимера A_1 , не модифицированного и модифицированного фталоцианином CuВДФ, свидетельствующие о том, что все три образца выделяют воду в результате термического воздействия

Видно, что локализованный в межчастичных областях латексной пленки фталоцианин влияет на процесс фазового перехода, имеющего место при температурах в интервале 30° , выше температуры стеклования полимера, при которых протекает процесс коалесценции полимерных частиц. При этом обнаруживается, что чем выше концентрация модификатора, тем больше возрастает тепловой эффект этого процесса, в результате чего общая потеря массы полимерной пленки оказывается наименьшей.

Далее изучено влияние отрицательных температур на морфологию наноструктур агрегатов исследованных фталоцианинов на примере CuВДФ с привлечением метода АСМ, для чего модифицированные полимерные пленки выдерживали при температуре -30°C в течение 60 мин. На рис. 6 представлены морфология наноструктур, их топография и шероховатость поверхности модифицированных полимерных пленок A_1 , наблюдаемых на различных участках и увеличением. Видно, что в отличие от рис. 3 и 4 морфология наноструктур фталоцианина, локализованного в полимерной пленке, после воздействия отрицательных температур изменяется и сопровождается агрегацией его ноначастиц. Обнаруживаемая низкая шероховатость образцов позволяет думать о размещении агрегатов в одной плоскости.

На рис. 7 представлены полученные с привлечением Раман-спектроскопии микрофотографии агрегатов ВДФ разнообразных игольчатых и звездчатых форм, образованных в латексной пленке микрогетерогенного сополимера A_3 (Ст–БА–ММА–АК).

С учетом полученных и литературных данных представляется возможным соотнести максимумы, обнаруживаемые на спектрах поглощения и эксимерной флуоресценции, с различными структурными формами ВДФ и его агрегатов, сформировавшихся в латексной пленке.

Таблица 1. Термография латексного полимера A_1 (Ст–БА–МАК) до и после модификации фталоцианином CuВДФ

Концентрация CuВДФ $\times 10^3$, моль/л	Тепловой эффект, Дж/г	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ реализации теплового эффекта	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$ в ΔT	Общая потеря массы, %
0	2.171	31.56	38.74	0.68
0.05	2.662	34.03	41.03	0.60
0.10	4.217	31.38	40.24	0.45

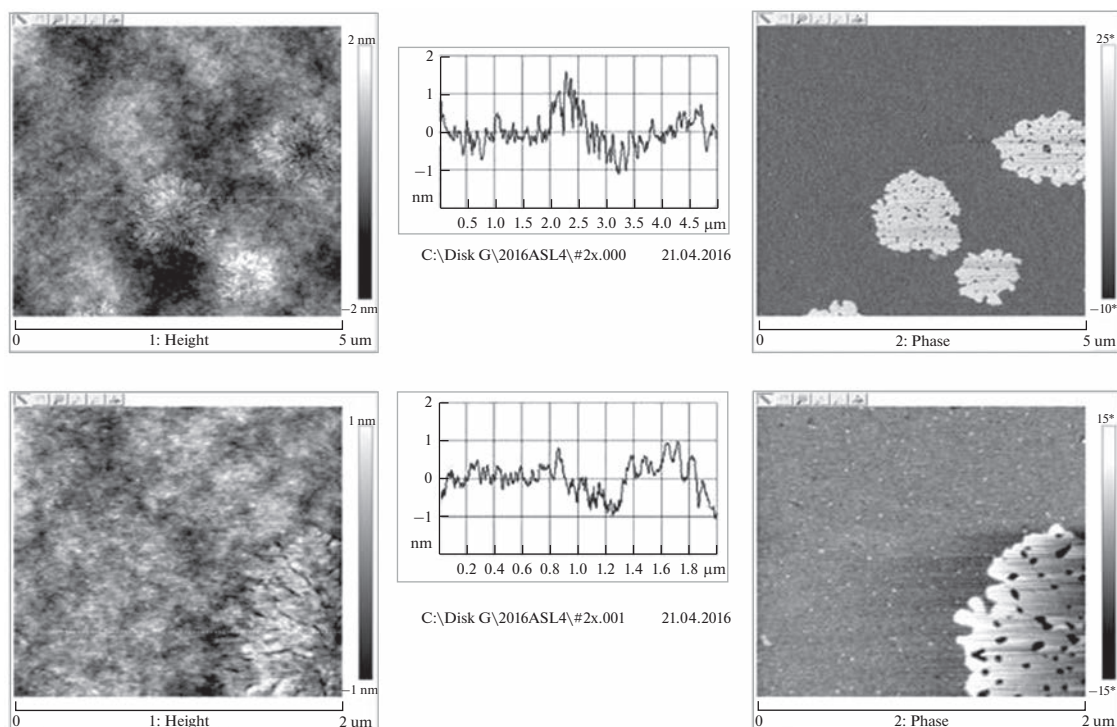


Рис. 6. Морфология наноструктур фталоцианина, локализованного в полимере A_1 , после воздействия отрицательных температур.

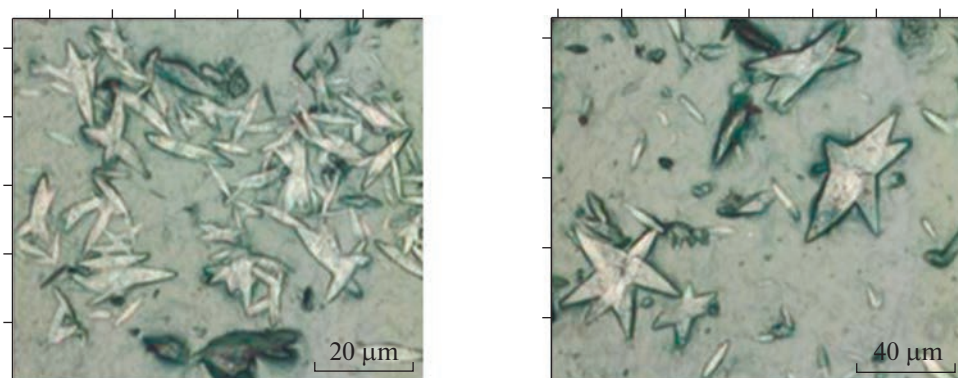


Рис. 7. Морфология наноструктуры сульфатированного фталоцианина, локализованного в микрогетерогенном сополимере A_3 (Ст-БА-ММА-АК); по данным Раман спектроскопии (1 деление = 1 μм; пленки на предметном стекле).

рованных еще в водной фазе, ответственными за его электронную и эмиссионную активность.

На рис. 8 представлены данные о влиянии фталоцианина на эксимерную флуоресценцию модифицированного латексного сополимера A_1 (Ст-БА-МАК).

Как отмечается в работе [26, 31] в отсутствие фталоцианина флуоресценция определяется наличием флуоресцентно-образующих центров с участием полистирола, а также гексоганальной упаковкой монодисперсных полимерных частиц.

Как следует из рис. 8, с введением в систему ВДФ интенсивность флуоресценции карбоксил-содержащего полимера снижается более чем в 6 раз, что, по-видимому, обусловлено его взаимодействием с ВДФ. Снижение интенсивности можно связать с нарушением сопряжения полимерных стирол-содержащих частиц или частиц в гексоганальной упаковке в присутствии активного фталоцианина, с одной стороны, и с другой, со следами воды, возможно полностью не удаляющейся при высыхании пленки и вызывающей агрегацию его молекул. При этом наблюдается воз-

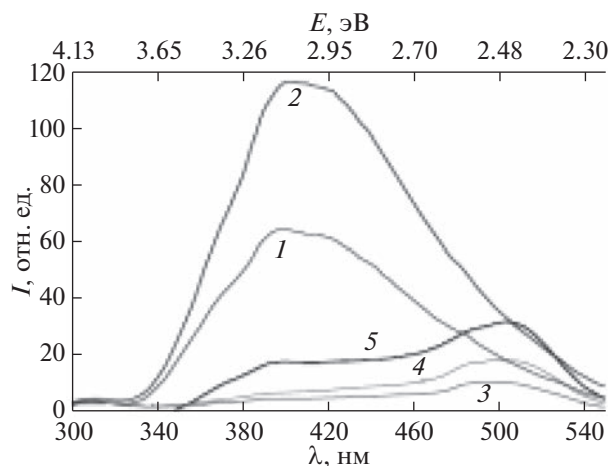


Рис. 8. Эксимерная флуоресценция на модифицированном и немодифицированном латексном полимере A_1 (Ст–БА–МАК). Полоса возбуждения, нм: 1 – 260, 2 – 280 (без); 3 – 260, 4 – 280, 5 – 320 (с ВДФ).

возможность повышения интенсивности эксимерной флуоресценции посредством увеличения интенсивности полосы возбуждения.

Неоднозначное влияние агрегатообразования на фотохимические свойства диеновых соединений, в том числе фталоцианинов, рассматривалось в работах [31], в которых сообщается о том, что оно может обуславливаться возможностью образования наноразмерных агрегатов, способных выступать в качестве центров свечения. Для выяснения этого вопроса с привлечением метода АСМ исследована морфология наноагрегатов фталоцианина ВДФ, их форма и геометрические размеры в зависимости от места, где они формируются. Проведен анализ морфологии наноструктуры агрегатов ВДФ, высаженных на поверхности слюды из свежеприготовленного водного раствора и после выдержки раствора в течение 6 месяцев.

АСМ-микроснимки наноструктур агрегатов приведены на рис. 9. Агрегация молекул фталоцианина в свежеприготовленном водном растворе (рис. 9а, 9б) имеет место и приводит к разнообразным причудливым формам и размерам, удерживаемых друг с другом, по-видимому, за счет водородных связей. При расчете размера частиц по одной и двум точкам привел к размеру наночастиц от 1 до 7 нм. Вытянутые нитеобразные обра-

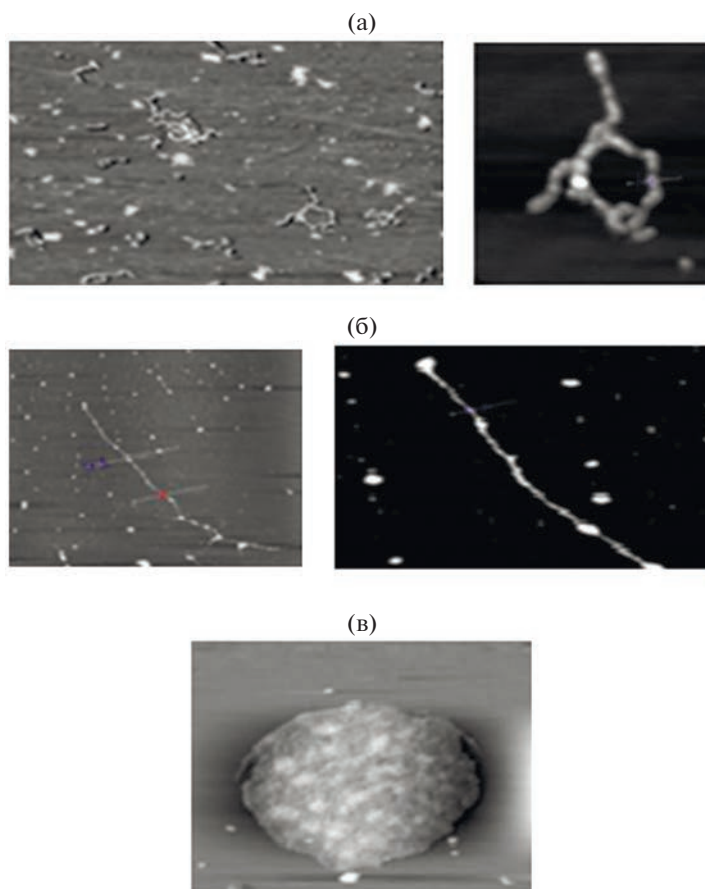


Рис. 9. Разнообразие форм наноструктуры агрегатов ВДФ после высушивания нанесенного на стекло свежеприготовленного водного раствора (а, б) и раствора длительного выдерживания (в) (по данным АСМ).

зования состоят из отдельных агрегатов, выстроенных с достаточной упорядоченностью и характеризующихся наноразмерностью. Полагаем, что именно эти агрегаты ответственны за проявление его фотохимических свойств.

Как следует из рис. 9в, длительное выдерживание фталоцианина в воде (в течение 6 мес.) сопровождается настолько сильным взаимодействием его молекул, что имеет место значительная агрегация его частиц. Конгломераты могут достигать значительных размеров (около 1 μM , рис. 1г), по периметру которых хорошо идентифицируются мелкие частицы фталоцианина. Расчет по двум близко расположенным частицам не самых крупных конгломератов показывает размер составляет 25 нм.

Таким образом, морфология и геометрические размеры наноструктур водорастворимых фталоцианинов разнообразны и зависят от условий и продолжительности формирования их агрегатов: в водном растворе или на подложках различной природы. Морфология наноструктур, форма и размер наноагрегатов фталоцианинов определяет их электронные и эмиссионные свойства и фотохимические свойства полимерных композиций с их участием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 6. С. 39–67.
2. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Матвеев В.В., Гудилин Е.А., Петрова О.В., Третьяков Ю.Д., Чуев М.А. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 7–8. С. 102–108.
3. Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А., Каргин Н.И., Михнев Л.В., Климонский С.О., Третьяков Ю.Д. // Известия ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Серия: Естеств. Науки. 2009. № 1. С. 38–41.
4. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 1. С. 3–10.
5. Борисенко В. Нанoeлектроника: Учеб. пособие / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, А.Л. Данилюк, Е.А. Уткина. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 366 с.
6. Бабаев А.А., Саадуева А.О., Теруков Е.И., Ткачев А.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 262–276.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 5. С. 521–525.
8. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия. 1980.
9. Асламазова Т.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 640–649.
10. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 284–294.
11. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424.
12. Лобковский В.П. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №5. С. 44.
13. Крылов А.В., Толмачев И.А., Васильев В.К. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 14.
14. Leznoff C.C., Lever A.B.P. Phthalocyanines, Properties and Applications. VCH: New York, 1989–1996. V. 1–4.
15. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook; Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Academic Press, San Diego. 2000. V. 1–20.
16. Успехи химии порфиринов // Под ред. Голубчикова О.А. НИИ Химии СПбГУ. 1997. 1999. 2001. Т. 1–3.
17. Nyokong T. // Coordination Chemistry Reviews. 2007. V. 251. P. 1707–1722.
18. Kobayashi N. (Ed.). J-Aggregates. World Scientific. Singapore. 1996.
19. Darwent J.R., Douglas P., Harriman A. et al. // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 44. P. 83.
20. Ogunside A., Chen J.-Y., Nyokong T. // New J. Chem. 2004. V. 28. P. 822.
21. Rozenthal I. // Photochemistry and Photobiology. 1991. V. 53. № 6. P. 859.
22. Leznoff C.C., Lever A.B.P. Phthalocyanines, Properties and Applications; VCH: New York, 1989–1996. V. 1–4.
23. Howe L., Zhang J.Z. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 8. P. 3207.
24. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. // J. Med. Chem. 2005. V. 48. P. 1033.
25. Kobayashi N. Synthesis and spectroscopic properties of phthalocyanine analogues. In Phthalocyanines: Properties and Applications; Leznoff C.C., Lever A.B.P., Eds. VCH: Weinheim. 1993. V. 2. P. 97.
26. Ferraudi G. Photochemical properties of metallophthalocyanines in homogeneous solution. In Phthalocyanines-properties and Applications; Leznoff C.C., Lever A.B.P. Eds. VCH: New York. 1989. V. 1. P. 291.
27. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. № 4. С. 398.
28. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Плачев Ю.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
29. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 264.
30. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468.
31. Prokhorov V.V., Pozin S.I., Lypenko D.A., Pereylygina O.M., Maltsev E.I., Vannikov A.V. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4–5. P. 371.