



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 4, 2024

Физико-химические процессы на межфазных границах

- Формирование микропористых углеродных сорбентов
с применением механической и термохимической активации
для эффективного разделения компонентов природного и техногенных газов
О. В. Горбунова, Т. И. Гуляева, А. Б. Арбузов, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренев 339
- Сорбционная активность пектина, модифицированного ароматическими аминокислотами,
по отношению к ионам марганца (II)
Р. Х. Мударисова, А. Ф. Сагитова, И. В. Новоселов 348
- Сорбция ионов тяжелых металлов биокomпозитом “целлюлоза – углеродные нанотрубки”
Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова 358
- Термокаталитические превращения метанола в диметиловый эфир
на силикагелевых адсорбентах в водо-метанольном отходе очистки природного газа
З. А. Темердашев, А. С. Костина, Э. Г. Рядно 367
- Изучение адсорбционных свойств мезопористых силикагелей,
допированных тербием, диспрозием, лантаном и модифицированных никелем,
методом обращенной газовой хроматографии
А. А. Токранов, Е. О. Токранова, Р. В. Шафигулин, А. В. Буланова 379
- Адсорбция пропана (C_3H_8) на микропористом активном угле,
полученном на основе полимерного прекурсора
А. А. Прибылов, А. Е. Гринченко, А. А. Фомкин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков 389
- О необратимых изменениях структуры при электрохимическом наводороживании
и разводороживании палладия
Б. Ф. Ляхов, В. А. Котенев 396

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- Эффект водорастворимого тетрасульфофталоцианината
на физико-химические и физико-механические свойства пленок и покрытий
полиакрилатов различной эластичности
Т. Р. Асламазова, А. А. Аверин, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская 402
- Получение нанопористого сорбента на основе бентонитовой глины
и комплексов алюминия для применения в процессах водоочистки
С. Ц. Ханхасаева, С. В. Бадмаева 413

Новые вещества, материалы и покрытия

О влиянии воды на механические свойства дентина интактных зубов человека при испытании на срез

Д. В. Зайцев, А. А. Куклина, П. Е. Панфилов

422

Физико-химические проблемы защиты материалов

Наноструктурированные частицы алмаза в разработке защитных антикоррозионных эпоксидных покрытий

*Ю. А. Кондратенко, Н. К. Голубева, А. Г. Иванова, В. Ю. Долматов,
В. Л. Уголков, О. А. Загребельный,
В. А. Алексеев, Chi Văn Nguyễn, Т. А. Кочина*

429

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.54.05

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННЫХ ГАЗОВ

© 2024 г. О. В. Горбунова^{а,*}, Т. И. Гуляева^а, А. Б. Арбузов^а, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренев^а

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт Катализа СО РАН
644040, г. Омск – 40, ул. Нефтезаводская, 54, Омск-40, 644040 Россия

*e-mail: oxana_gorbunova@inbox.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 25.07.2024 г.

Описан способ получения микропористого углеродного сорбента на основе тяжелого остатка нефтепереработки – нефтяного асфальта, который после карбонизации при 500°C смешивали с гидроксидом калия в соотношении 4/1 – 1/1 в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 при центростремительным ускорении мелющих тел 1000 м/с², с последующей высокотемпературной активацией при 800°C в течение 60 мин. Для полученных образцов измерены изотермы адсорбции чистых газов CO₂ и CH₄ при 273, 298 К. Так, для образцов, полученных с соотношением КОН/асфальт = 1 и 2, при 273 К и 1 бар адсорбционная способность по CO₂ и CH₄ составила 5.6–5.9 и 2.2 ммоль/г соответственно. Лучшая адсорбционная емкость CO₂ при 273 К и 1 бар в исследуемой серии образцов – 6.3 ммоль/г была получена для образца КОН/асфальт = 3/1. Установлено, что механическая активация асфальта и КОН способствует формированию углеродных материалов с более развитой пористой структурой, а именно, увеличению текстурных характеристик на 30% в сравнении с образцами, приготовленными без проведения МА. Таким образом, представленный подход применения механической и химической активаций способствует получению пористого углерода, удовлетворяющего требованиям адсорбционного разделения смеси газов метана и углекислого газа.

Ключевые слова: механическая активация, углеродные сорбенты, нефтяной асфальт.

DOI: 10.31857/S0044185624040013, EDN: MANAKZ

ВВЕДЕНИЕ

Разделение газовых смесей CO₂/CH₄/N₂ имеет важное значение в ряде промышленных процессов, например, очистка природного газа, добыча метана из угольных пластов и улавливание CO₂ из техногенных газов [1]. CO₂ вносит основной вклад в глобальное потепление. Известно, что стационарные электростанции сжигающие ископаемое топливо являются основным источником выбросов CO₂

[2]. CH₄ также является парниковым газом, но при этом представляет собой экологически чистый и дешевый источник энергии [3]. Газы содержащие CH₄ (биогаз и природный газ), стали одним из самых быстрорастущих источников энергии в мире [4]. Однако примеси (CO₂, N₂) значительно снижают теплотворную способность CH₄ и должны быть удалены [4]. В связи с этим крайне важно улавливать CO₂ и извлекать CH₄ из смесей CO₂/N₂, CH₄/CO₂ и CH₄/N₂.

По сравнению с традиционными адсорбционными способами, методы адсорбционного разделения привлекают большое внимание из-за их простого технологического оснащения и отсутствия коррозии оборудования [5, 6]. Ключом к реализации промышленного применения адсорбционных методов разделения является разработка высокоэффективных адсорбентов [7]. Идеальный адсорбент должен обладать низкой стоимостью, высокой адсорбционной способностью и селективностью, легкой регенерацией [6]. Пористые углеродные материалы (УМ) с высокой удельной поверхностью, большим объемом пор перспективны в качестве твердых адсорбентов для разделения $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ [1, 8].

Углеродные адсорбенты могут быть синтезированы из углеродсодержащих материалов путем пиролиза и активации при повышенных температурах [9]. Во многих случаях для активации углеродсодержащих предшественников используют избыточное количество щелочи. Гидроксид калия — один из наиболее эффективных активирующих агентов, который позволяет получать микропористые углеродные материалы с площадью удельной поверхности на уровне 2000–3000 $\text{м}^2/\text{г}$ по методу БЭТ [10, 11].

Известны исследования, посвященные получению УМ из недорогого углеродсодержащего предшественника — нефтяного асфальта [12, 13]. Асфальт является побочным продуктом нефтепереработки, его получают из густого тяжелого остатка, который остается после выделения горюче-смазочных материалов. Сегодня, асфальт имеет невысокую стоимость, производится в большом количестве и не находит квалифицированного применения [14]. Асфальт является недооцененным сырьем для приготовления пористых углеродных материалов, при этом содержание углерода в асфальте более 85%. Кроме того входящие в состав асфальта асфальтены образуют наноразмерные сопряженные ароматические структуры, формирующие пористые асфальтеновые агрегаты [15, 16]. В наших ранних работах [17, 18] мы продемонстрировали успешный синтез пористых углеродных материалов из нефтяного асфальта. Полученные материалы обладали развитыми текстурными характеристиками, сравнимыми с гораздо более дорогими углеродными материалами. Синтезированные образцы показали высокую адсорбционную емкость CO_2 3.8–3.1 ммоль/г при 25°C и давлении 1 бар, что соответствует, но не превышает современный уровень адсорбционной емкости для

других известных углей, активированных различными способами [6]. Несмотря на эффективность химической активации развивать текстуру углеродсодержащих предшественников, асфальта в том числе, существует ряд условий, которые следует учитывать. Так необходимость избыточного потребления щелочи, сложность равномерного смешения с углеродным предшественником, проведение стадии отмычки от активирующего агента ограничивают масштаб применения данного способа активации. В последнее время предпринято много усилий для поиска быстрых, экологичных, эффективных и простых технологий получения пористых материалов. В этой области набирает популярность механическая активация (МА), поскольку она позволяет экологически безопасно производить большое разнообразие наноматериалов и становится чрезвычайно мощным и универсальным методом синтеза [19].

Известно, что МА используется для эффективного смешивания предшественника углерода с химическим активатором [20–22], но работ, посвященных исследованию влияния этой стадии на формирование пористой структуры углеродных материалов, обнаружено не было. Соответственно, целью работы стало установление закономерностей между проведением механической и химической активации и формированием пористой структуры углеродных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве сырья использовали нефтяной асфальт производства ООО “Газпромнефть — Смазочные материалы”, г. Омск. Плотность 1.05 $\text{г}/\text{см}^3$ (ГОСТ 3900–85). Элементный анализ: углерод — 86.9% водород — 9.1% , сера — 2.4% , азот — 0.7% , кислород — 0,84% . Содержание асфальтенов 11.5% ASTM D6560.

Синтез углеродных материалов из нефтяного асфальта

Сырой асфальт нагревали в капсуле, установленной в печь в течение 60 мин в потоке Ar для удаления летучих компонентов. Температура обработки 500°C была выбрана из результатов термического анализа [17]. КОН смешивали с термообработанным асфальтом в соотношении 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 в планетарной мельнице АГО-2

производства ЗАО НОВИЦ (г. Новосибирск, Россия) с ускорением мелющих тел 1000 м/с². В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение масс смеси (асфальт и КОН) и мелющих тел – 1:20. Время механической активации 5 мин. Полученные промежуточные смеси асфальт + КОН (в соотношении 4:1, 3:1, 2:1, 1:1) были разделены на две части. Часть образцов сразу после МА обрабатывали 1н НСl, промывали дистиллированной водой и сушили при 110°C до постоянной массы. Далее эти образцы были исследованы для установления влияния МА на процесс дальнейшей активации. Другую часть смеси асфальта и КОН после МА помещали в капсулу, которую устанавливали в печь и нагревали со скоростью 5°C/мин, конечная температура 800°C. Полученные продукты обрабатывали 1н НСl и промывали дистиллированной водой. Образец сушили при 110°C до постоянной массы.

Физико-химические методы исследования

Текстурные характеристики полученных углеродных материалов определяли из анализа изотерм адсорбции и десорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2020, США. Удельная площадь поверхности была получена по уравнению БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), а общий объем пор ($V_{\text{адс.}}$) определен при относительном давлении (P/P_0) 0.99. Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) оценивали, применяя α_s -метод. Распределение пор по размерам получали с использованием методов теории нелокального функционала плотности для гетерогенной поверхности (2Д-НЛДФТ) для адсорбционной ветви изотерм, модель реализована в программном обеспечении SAIEUS (Micromeritics).

Изотермы адсорбции CO₂, CH₄ и N₂ были измерены в диапазоне давлений 0.03–1 бар при температурах 0°C и 25°C с использованием сорбционного анализатора Sorptomatic 1900 (Carlo Erba Instruments, Италия). Перед измерениями образцы дегазировали при 300°C в течение 3 ч. Селективность адсорбции газов CO₂/N₂, CH₄/N₂, CO₂/CH₄ рассчитывали с применением теории идеального адсорбированного раствора (IAST) [23].

Состав поверхностных функциональных групп углеродных образцов после механической активации был исследован на ИК Фурье-спектрометре IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония).

В табл. 1 приведены принятые в статье обозначения образцов.

Таблица 1. Обозначение образцов

Образец	Карбонизация (500°C)	МА	КОН/асфальт	Активация (800°C)
A-500	+	–	–	–
МА-A-500	+	+	–	–
МА-A-500-1	+	+	1	–
МА-A-500-2	+	+	2	–
МА-A-500-3	+	+	3	–
МА-A-500-4	+	+	4	–
МА-A-800-1	+	+	1	+
МА-A-800-2	+	+	2	+
МА-A-800-3	+	+	3	+
МА-A-800-4	+	+	4	+

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты низкотемпературной адсорбции азота

Пористость активированных углей из нефтяного асфальта исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции-десорбции азота на активированных углях серии МА-A-800-х представлены на рис. 1а. Вид изотерм для всех образцов из этой серии характерен для микропористых материалов с петлей гистерезиса типа H4 [24]. По мере увеличения количества КОН происходит формирование углеродного материала с более развитой пористой структурой, способной адсорбировать большее количество азота, что является ожидаемой тенденцией. Протяженный подъем в области P/P_0 0.1–0.2 для образцов МА-A-800–3,4 может быть связан с дополнительным формированием мелких мезопор [25, 26].

Кривые распределения пор по размерам, рассчитанные методом 2Д-НЛДФТ из адсорбционной ветви (рис. 1б), соответствующие образцам МА-A-800–1 и МА-A-800–2, имеют узкое распределение с выраженным максимумом в области ультрамикропор 0.6 нм. При увеличении количества щелочи происходит перераспределение объемов и формирование дополнительного количества супермикропор и мелких мезопор. Так, образец МА-A-800–4 уже имеет широкое распре-

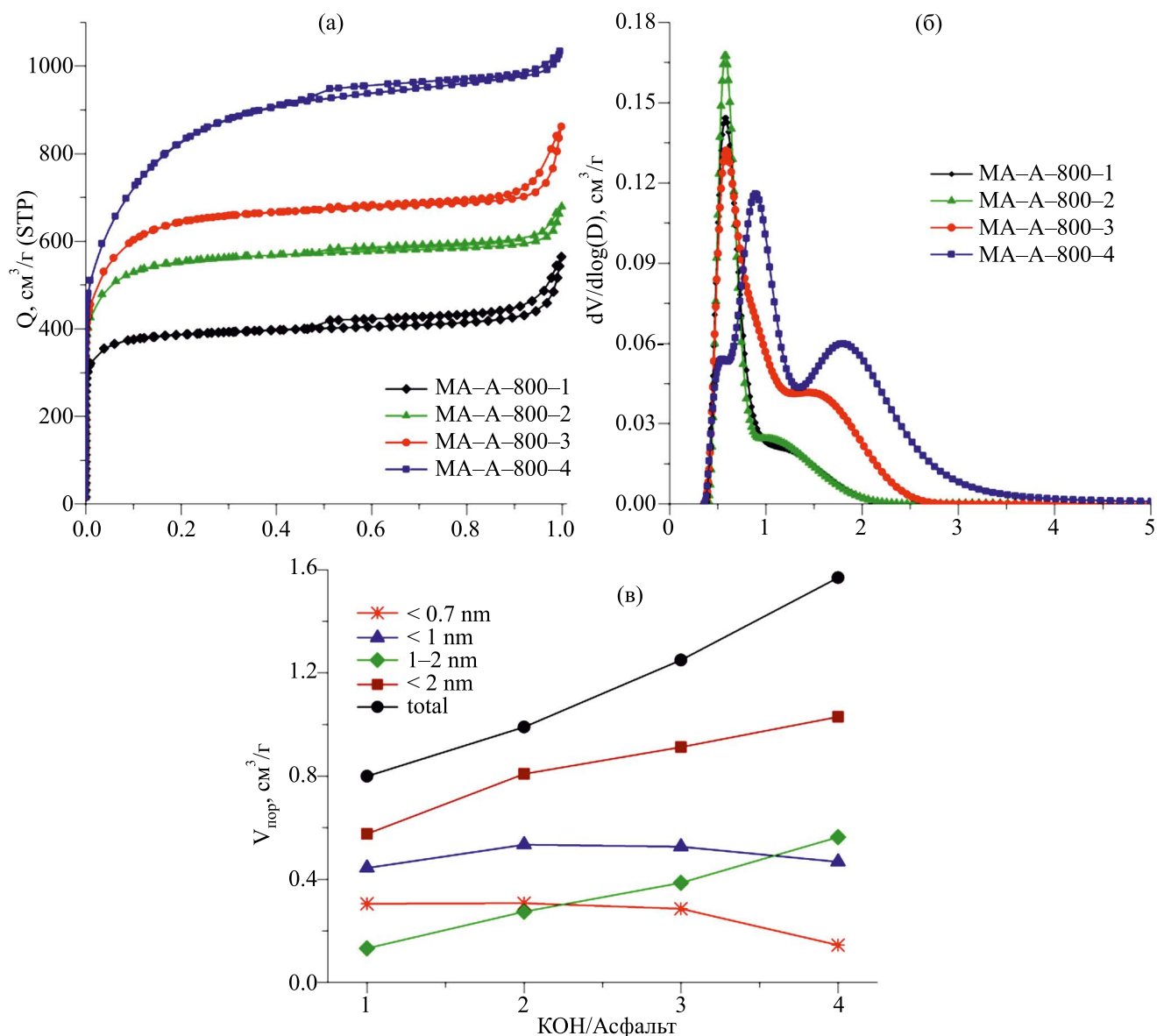


Рис. 1. (а) Изотермы адсорбции-десорбции N_2 при 77 К, (б) 2Д-НЛДФТ распределение пор по размерам углеродных материалов, полученных из асфальта, (в) объемы пор с различным размером пор из расчета методом 2Д-НЛДФТ.

деление пор по размерам в области до 5 нм с выраженными максимумами 1 и 2 нм. Из рис. 1в видно, что при соотношении КОН/асфальт более 2 происходит снижение доли ультрамикропор размером менее 0.7 нм в результате их схлопывания и формирования более крупных супер- и мезопор (рис. 1в). Эти результаты указывают на то, что более низкое соотношение КОН/асфальт способствует образованию пор меньшего размера.

Текстурные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 2. Для сравнения в таблице представлены опубликованные ранее основные показатели пористой структуры

образцов, полученных без дополнительной стадии механической активации [17]. Изменение соотношения КОН:асфальт от 1 до 4 приводит к постепенному увеличению удельной площади поверхности и объема пор до 50%. Проведение МА асфальта с КОН увеличивает показатели пористой структуры на 30% в сравнении с образцами, приготовленными ранее [17]. Дополнительное стимулирование развития пористости происходит не только за счет тонкого измельчения и однородного смешения реагентов. Можно предположить, что формирование пористой текстуры начинается на стадии механической активации в планетар-

Таблица 2. Показатели пористой структуры активированных углеродных образцов, полученных из асфальта

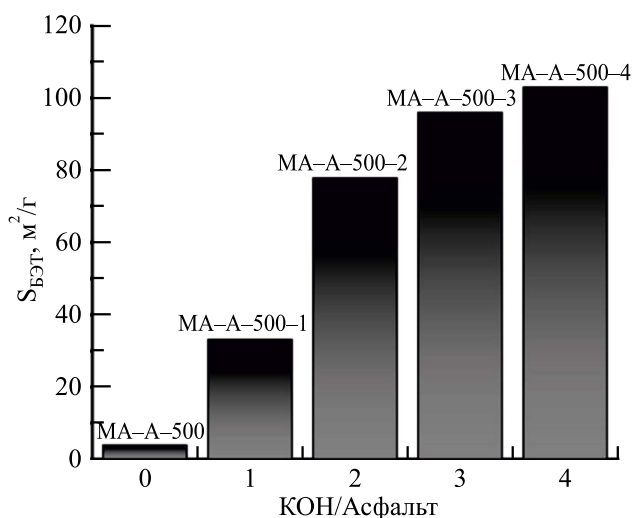
Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{алс}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$
МА-А-800-1	1497	0.80	0.55
МА-А-800-2	2088	0.99	0.80
МА-А-800-3	2407	1.25	0.92
МА-А-800-4	2935	1.57	1.00

1/2 [17]	1444	0.67	0.56
1/3 [17]	1610	0.76	0.62
1/4 [17]	1971	0.97	0.77

ной мельнице. При этом увеличивается число точечных контактов, осуществляется их постоянное обновление, реализуются процессы размножения и миграции дефектов в объеме твердого тела, причем подвижность частиц смеси может быть достаточной для перемешивания вещества на молекулярном уровне. Это может способствовать более эффективному развитию пористой структуры углеродных материалов при последующей высокотемпературной активации. В связи с этим предположением, была исследована пористая структура образцов, полученных сразу после МА асфальта с КОН. Также для сравнения была проанализирована текстура асфальта после МА без добавления КОН. Видно, что при совместной механической активации асфальта и КОН с ростом содержания КОН текстурные характеристики $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{алс}}$ увеличиваются в несколько раз по сравнению с карбонизованным асфальтом после МА без КОН (МА-А-500). На рис. 2. показана зависимость $S_{\text{БЭТ}}$ образцов после механической активации от соотношения КОН/асфальт. Полученные результаты свидетельствуют о формировании первичной пористости после совместной МА асфальта и КОН.

Исследование поверхностных функциональных групп

Методом ИК-спектроскопии был проанализирован состав поверхностных функциональных групп углеродных образцов карбонизованного


Рис. 2. Зависимость удельной площади поверхности по БЭТ образцов после МА в зависимости от соотношения КОН/асфальт.

асфальта до и после механической активации, а также образца после совместной активации асфальта (табл. 3) и КОН (МА-А-500-1). На рис. 3 приведены ИК спектры исследуемых углеродных образцов. Спектры подобны. В ИК-спектрах образцов присутствует полоса поглощения (п.п.) при 1576 см^{-1} характерная для валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец. Регистрируемая п.п. при 3035 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ ароматических колец. Полосы поглощения (п.п.) при 745 ; 803 и 865 см^{-1} , относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ ароматических колец. В ИК спектрах также наблюдали п.п. в спектральных областях $2800-2950$ и $1350-1450 \text{ см}^{-1}$, которые относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3-$ группах. Проявляемые п.п. в спектральной области

Таблица 3. Показатели пористой текстуры карбонизованного асфальта после МА

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{алс}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$
МА-А-500	3.9	0.011	0.001
МА-А-500-1	33.2	0.118	0.004
МА-А-500-2	77.8	0.351	0.008
МА-А-500-3	96	0,312	0,011
МА-А-500-4	103.6	0.369	0.013

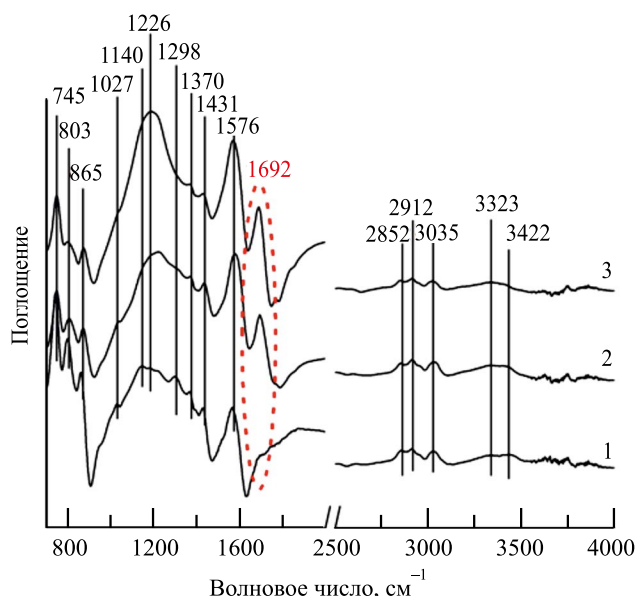


Рис. 3. ИК-спектры образцов: (1) карбонизованный асфальт при 500°C; (2) карбонизованный асфальт после МА; (3) карбонизованный асфальт после механической активации с КОН.

1200–1300 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связей С–С–О в эфирах фенолах и лактонах, характерных для углеродных материалов [27]. Кроме того, в спектральной области 3200–3500 см^{-1} ИК спектров исследуемых образцов были обнаружены широкие мало интенсивные п.п. при 3323 и 3422 см^{-1} , которые характерны для валентных колебаний связей О–Н в спиртах, фенолах и карбоновых кислотах, связанных водородной связью. Регистрируемая п.п. в спектральной области 1000–1200 см^{-1} соответствует валентных колебаний связей С–О. Кроме того, в ИК-спектрах наблюдали п.п. при 1692 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связей С=О в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах. В результате МА асфальта с КОН, а также МА только асфальта происходит существенное увеличение интенсивности данной п.п. при 1692 см^{-1} (рис. 1, спектры 2, 3). Известно, что поверхностные группы играют важную роль в химической активации, т.к. они реагируют с КОН в процессе активации с образованием промежуточных частиц С–О–К, действующих как активные центры. Далее полученные частицы реагируют с углеродом предшественника [28, 29]. Таким образом, механическая активация нефтяного асфальта приводит к окислению поверхности асфальта и появлению дополнитель-

ных активных центров, а, следовательно, способствует более эффективному окислению при дальнейшей активации КОН.

Изотермы адсорбции чистых газов CO_2 , CH_4 , N_2

Были измерены изотермы адсорбции чистых газов CO_2 , CH_4 и N_2 при 273, 298 К, результаты представлены на рис. 4 и в табл. 4. Видно, что поглощение CO_2 и CH_4 увеличивается по мере повышения давления без выхода изотерм на плато, что указывает на возможность адсорбции большего количества CO_2 и CH_4 при более высоком давлении.

Адсорбционная емкость CO_2 , CH_4 и N_2 при 1.0 бар каждого активированного образца уменьшается в ряду: $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$. Максимальное поглощение CO_2 составило 6.3 ммоль/г и 4.1 ммоль/г при 273 К и 298 К, соответственно, у образца МА-А-800–3. Полученный результат соответствует современному уровню адсорбционной емкости большинства известных на сегодняшний день адсорбентов CO_2 . Например, для пористого углеродного материала полученного из стеблей гигантского тростника емкость по CO_2 составляет (6.3 ммоль/г при 273 К) [30], для пористого углерода, из скорлупы водяного каштана легированного азотом – 4.50 ммоль/г (298 К) и 6.04 ммоль/г (273 К) [31], для углеродных адсорбентов из нефтяного кокса – 4.18 и 5.57 ммоль/г при 298 и 273 К, соответственно [32], для легированного азотом углерода на основе хитозана – 6.33 ммоль/г при 273 К [33], для пористого углерода из остатков солодки легированный азотом – 6.43 ммоль/г при 273 К и 1 бар, 3.89 ммоль/г при 298 К [34]. Кроме того, синтезированные активированные угли из нефтяного асфальта продемонстрировали отличные характеристики адсорбции CH_4 с максимальным поглощением 2.2 ммоль/г при 273 К и 1.0 бар, сопоставимые с известными результатами на активированном угле из стеблей пальмы (2.27 ммоль/г) [1], на металлоорганических каркасных структурах ClCTF-1-650 (2.20 ммоль/г) [35], M1273-150 (2.19 ммоль/г) [36] при 1.0 бар до 273 К.

Для исследования силы взаимодействия между молекулами CO_2 и активированными образцами, были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции по уравнению Клапейрона-Клазиуса (рис. 5). Обнаружено, что для образцов МА-А-800–3 и МА-А-800–4 Q_{st} уменьшается с увеличением поглощения газа, а затем выходит

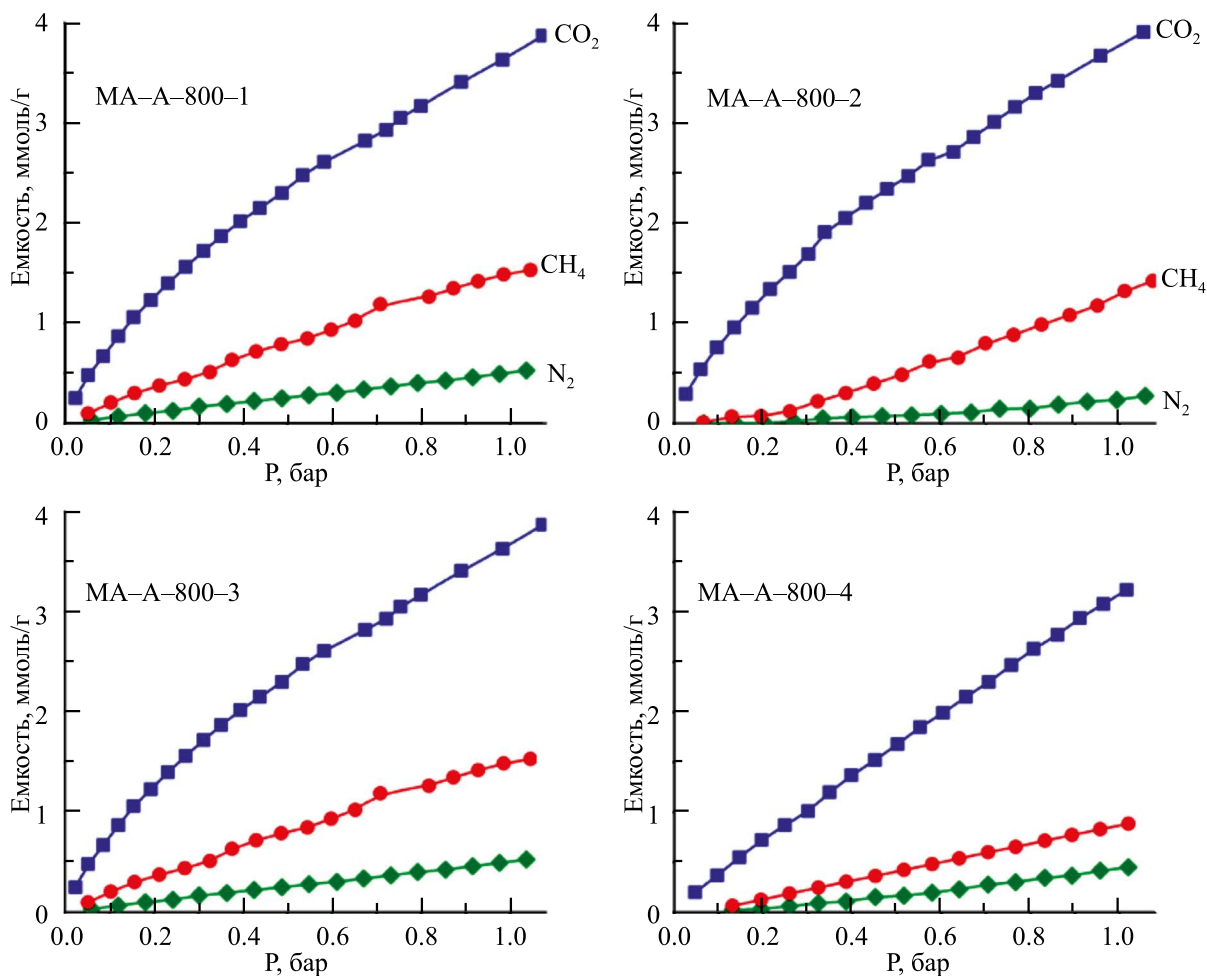


Рис. 4. Изотермы адсорбции CO_2 , CH_4 и N_2 при 298 К.

на плато, рис. 5. Снижение теплоты адсорбции связана с широким распределением пор по размерам 0.5–2.5 нм указанных образцов (рис. 16). Q_{st} образца MA-A-800–1 процессе адсорбции CO_2 существенно не изменяется с увеличением адсорбированного газа.

Разделение $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ очень важно с точки зрения защиты окружающей среды и использования энергии. Как видно из результатов (рис. 5, табл. 4), образцы показали высокую емкость по CO_2 и CH_4 , а также низкое поглощение N_2 в условиях окружающей среды. Кроме того, теорией идеальных адсорбированных растворов (IAST) предсказана высокая селективность полученных углеродных образцов по отношению к бинарным смесям: CO_2/N_2 в соотношении 15/85 (дымовый газ), $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 10/90$ (природный газ) и $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 50/50$ (газ угольных пластов) (табл. 4). Наилучшие селективности по IAST при 298 К и 1 бар 73 и 4.3 получены на MA-A-800–1

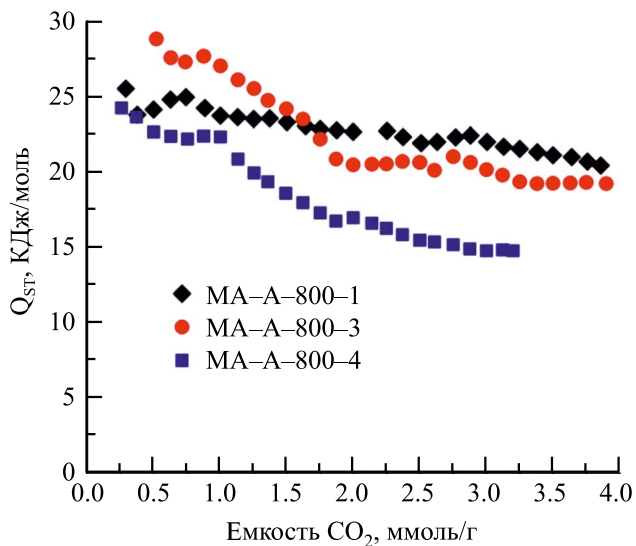


Рис. 5. Изостерические теплоты адсорбции CO_2 на активированных углеродных образцах.

Таблица 4. Адсорбционные характеристики углеродных образцов, полученных из асфальта

Образец	CO ₂ , ммоль/г		CH ₄ , ммоль/г		N ₂ , ммоль/г 25°C	Селективность IAST (при 25°C и 1 бар)		
	0°C	25°C	0°C	25°C		CO ₂ /N ₂ (15/85)	CH ₄ /N ₂ (50/50)	CO ₂ /CH ₄ (10/90)
МА-А-800-1	5.6	3.7	2.2	1.5	0.49	42	3.1	22
МА-А-800-2	5.9	3.9	2.2	1.1	0.30	73	4.3	27
МА-А-800-3	6.3	4.1	1.9	1.2	0.50	44	2.2	31
МА-А-800-4	4.9	3.2	2.0	0.9	0.45	40	2.0	32

для смесей CO₂/N₂ и CH₄/N₂ соответственно, и наибольшая селективность IAST равная 32 получена на МА-А-800—4 для CO₂/CH₄.

Таким образом, в этой работе представлен простой способ получения пористого углеродного материала удовлетворяющего требованиям адсорбционного разделения дымовых и энергетических газов. Кроме того, мы показали, что благодаря механической активации можно снижать необходимое для эффективного окисления количество КОН и при этом получать пористые углеродные материалы с высокими значениями текстурных и адсорбционных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние механической активации на формирование пористой структуры углеродных материалов. Показано, что стадия МА асфальта с КОН приводит к формированию углеродных образцов с более развитой пористой структурой. Обнаружено, что в результате МА в барабанах за счет локального повышения температуры в местах контакта трущихся тел происходит измельчение и однородное смешивание реагентов, а также развитие первичной пористости. Показано, что с ростом соотношения КОН/асфальт с 1 до 4 текстурные характеристики S_{БЭТ} и V_{алс} закономерно увеличиваются, однако, благодаря механической активации можно снижать необходимое для эффективной активации углеродного предшественника количество КОН до 1—2 и получать микропористые углеродные материалы с высокими значениями текстурных и адсорбционных характеристик. Кроме того, установлено, что с уменьшением соотношения КОН/асфальт с 4 до 1—2 происходит снижение среднего размера пор и формирование преимущественно ультрамикропористых образцов, для которых при 273 К и 1 бар адсорбционная способность по CO₂

и CH₄ составила 5.6—5.9 и 2.2 ммоль/г соответственно. Лучшая адсорбционная емкость CO₂ при 273 К и 1 бар в исследуемой серии образцов — 6.3 ммоль/г была получена для образца КОН/асфальт = 3. Приведенные выше результаты демонстрируют высокую адсорбционную способность пористых углей из нефтяного асфальта. Исходя из вышеизложенного, полученные результаты имеют прямое отношение к проблеме загрязнения окружающей среды и открывают новое направление исследований в поисках новых материалов для хранения энергии на основе углерода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Коллектив авторов выражает благодарность Г.Г. Савельевой из Центра новых химических технологий ИК СО РАН за ценный вклад в исследование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024—0039). Физико-химические методы исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu F., Zhang Y., Zhang P. et al. // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 399. P. 125812.
2. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. // Chem. Sus. Chem. 2009. V. 2. P. 796.
3. Mudoi M.P., Sharma P., Khichi A.S. // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2022. V. 217. P. 10897.

4. Li Y., Wang S., Wang B. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 174.
5. Ooi Z.L., Tan P.Y., Tan L.S. et al. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2020. V. 28. P. 1357.
6. Abd A.A., Naji S.Z., Barifcani A. // *J. Environ. Chem Eng.* 2020. V. 8. P. 104142.
7. Qin S. // *Fuel Chem. Technol.* 2021. V. 49(10). P. 1531.
8. Liu F., Zhang, Zhang P., et al. // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 399. P. 25812
9. Marsh H., Reinoso F.R. *Activated Carbon* / 1st Ed., Elsevier, 2006.
10. Blankenship T. S., Mokaya R. // *Energy Environ. Sci.* 2017. V. 10. P. 2552
11. Kiełbasa K., Bayar S., Varol E.A. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27(21). P. 7467
12. Javed H., Luong D.X., Lee C.-G. et al. // *Carbon*. 2018. V. 140. P. 441.
13. Liang W., Zhang Y., Wang X. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 162. P. 192.
14. Liu J., Liu Y., Li P. et al // *Carbon*. 2018. V. 126. P. 1.
15. Strausz O.P., Peng P., Murgich J. // *Energy Fuels*. 2002. V. 16. P. 809.
16. Groenzin H., Mullins O.C., Eser S. et al. // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. P. 498.
17. Gorbunova O.V., Baklanova O.N., Gulyaeva T. I. et al. // *Journal of Materials Science*. 2022. V. 57. P. 7239.
18. Gorbunova O.V., Baklanova O.N., Gulyaeva T.I. et al. // *AIP Conference Proceedings*. 2023. V.2784. P. 020008.
19. Szczyński B., Borysiuk S., Choma J. et al. // *Mater. Horiz.* 2020. V.7. P. 1457.
20. Schneidermann C., Jäckel N., Oswald S. // *Chem. Sus. Chem.* 2017. V. 10. V. 2416.
21. Rajendiran R., Nallal M., Park K.H. et al. // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 317. P. 1.
22. Rambau K.M., Musyoka N.M., Manyala N. et al. // *Materials Today: Proceedings*. 2018. V. 5. P. 10505.
23. Ismail M., Bustam M.A., Kari N.E.F. et al. // *Molecules*. 2023. V. 28. P. 3016.
24. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // *Pure Appl Chem*. 2016. V. 87. P.1051.
25. Bernasconi S., Bokhoven J.A., Krumeich F. et al. // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2003. V. 66. P. 21.
26. Gorbunova O.V., Baklanova O.N., Gulyaeva T.I. // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2020. V. 307. P.110468.
27. Burg, P., Cagniant, D. // *Chemistry and Physics of Carbon*. 2008. V.30. P.129.
28. Ehrburger P., Addoun A., Addoun F. et al. // *Fuel*. 1986. V. 65. № 10. P. 1447.
29. L. Chunlan et al. // *Carbon* 43. 2005. P. 2295–2301.
30. Singh G., Kim I.Y., Lakhi K.S. et al. // *Carbon*. 2017. V.116. P. 448.
31. Rao L., Liu S., Wang L. et al. // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 359. P. 428.
32. Bai J., Huang J., Yu Q. et al. // *Fuel Processing Technology*. 2023. V. 244. P. 107700.
33. Yang C., Zhao T., Pan H. et al. // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 432. P. 134347.
34. Zhou Y., Tan P., He Z. // *Fuel*. 2022. V. 311. P. 122507.
35. Wang J., Yang J., Krishna R., et al. // *J. Mater. Chem.* 2016. V. A 4. P.19095.
36. Li Y., Li D., Rao Y., et al. // *Carbon*. 2016. V. 145. P. 54.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081.2:547.458.88

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ, ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МАРГАНЦА (II)¹

© 2024 г. Р. Х. Мударисова^{a,*}, А. Ф. Сагитова^b, И. В. Новоселов^c

^aУфимский институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

^bУфимский университет науки и технологий, ул. Мингажева, 100, Уфа, 450076 Россия

^cУфимский государственный нефтяной технический университет,

ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450006 Россия

*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После переработки 15.02.2024 г.

Принята в печать 23.08.2024 г.

Изучено влияние химического модифицирования на сорбционные свойства яблочного пектина по отношению к ионам Mn^{2+} . Модификация пектина проводилась ароматическими аминокислотами (*L*-гистидин, *L*-триптофан, *L*-фенилаланин) в водной среде при $pH = 7$. Обнаружено увеличение эффективности извлечения (на 12.6–21.4%) ионов Mn^{2+} модифицированными пектиновыми сорбентами по сравнению с исходным полисахаридом, что обусловлено изменением их физико-химических характеристик и появлением в структуре новых сорбционных центров. Значения термодинамических параметров указывают на протекание процесса химической адсорбции ($\Delta H^\circ = -42.6 \div -24.3$ кДж/моль). Показано, что сорбция на модифицированных пектинах наилучшим образом описывается изотермой Ленгмюра.

Ключевые слова: пектин, ароматические аминокислоты, ионы марганца (II), сорбция, изотермы.

DOI: 10.31857/S0044185624040028, EDN: MAMWSQ

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами стало одной из глобальных проблем, обусловленной их поступлением в окружающую среду как с промышленными сточными водами, так и с рассеиванием с газовыми выбросами. Тяжелые металлы способны концентрироваться в растениях, водоемах, в почве, а затем с продуктами питания, питьевой водой и воздухом поступать в организм человека [1, 2]. В сточных водах, а также в природных подземных водах, как правило, содержатся соединения марганца [3]. Избыточ-

ное поступление марганца в основном вредит центральной нервной системе, печени и почкам человеческого организма [4, 5]. В связи с этим как никогда актуальна проблема разработки сорбентов, способных эффективно извлекать ионы тяжелых металлов, в частности, ионов марганца из водных сред. Перспективным направлением в области адсорбционных технологий является разработка сорбирующих материалов на основе полисахаридов, модифицированных биологически активными агентами, с оптимальным комплексом адсорбционных, фильтрационных и конструкционных свойств [6–12]. Сорбенты на основе полисахаридов являются экологически чистыми и биологически инертными и могут быть получены из доступного дешевого и возобновляемого природного сырья. Среди поли-

¹ Статья подготовлена в рамках выполнения программы
ФНИ государственных академий на 2022–2024 г.г.
Гос. задание № 1021062311391-0-1.4.4.

сахаридов можно выделить пектин (ПК), обладающий своими уникальными сорбирующими свойствами [13–16]. Полифункциональная природа ПК определяет его одну из самых высоких в ряду природных полисахаридов комплексообразующую способность, что позволяет использовать его в качестве эффективного сорбента не только для извлечения, разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов, но и в качестве противомикробных и других медицинских препаратов [17–23]. Вместе с тем, нативный ПК не удовлетворяет всему широкому спектру требований, предъявляемых сегодня к полимерам полифункционального назначения, что ограничивает возможности его применения в ряде перспективных областей. Направленная химическая модификация является наиболее эффективным инструментом, позволяющим тонко регулировать хелатирующую способность ПК не только за счет введения функциональных групп, но и за счет формирования пространственных структур определенного строения [24–33]. Одним из эффективных способов химической модификации является комплексообразование ПК путем введения в полимерную матрицу биологически активных органических агентов, имеющих сорбционно-активные функциональные группы. При этом наблюдается изменение гидрофильности, заряда макромолекулы полимера, комплексообразующей способности, морфологических и структурных характеристик ПК, что может отражаться на его сорбционных свойствах [34–37].

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств яблочного пектина, модифицированного ароматическими аминокислотами (*L*-триптофан, *L*-гистидин,

L-фенилаланин) по отношению к ионам Mn^{2+} и установление взаимосвязи структуры биосорбентов с его сорбционной активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Яблочный пектин товарной марки Unipeptine XPP 240 с молекулярной массой 26000 Da и степенью этерифицирования 66%. Ароматические аминокислоты (АК): *L*-фенилаланин (Phe), *L*-гистидин (His), *L*-триптофан (Trp) марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки и высушивали в вакуумном шкафу перед взятием навесок до постоянной массы при 343 К. В качестве источников ионов Mn^{2+} использовали хлористый марганец – $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ марки “ч.д.а.”. В ходе исследования использовалась деионизированная вода.

Пектиновые сорбенты получали согласно [37, 38] комплексообразованием ПК с вышеуказанными аминокислотами в водных растворах при pH ~ 7.0 с образованием модифицированных пектинов (МП) следующих структур, представленных на рис. 1.

Полученные МП анализировали на содержание углерода, водорода и азота на анализаторе марки EUKOEА-3000. Структурно-адсорбционные характеристики МП представлены в табл. 1.

УФ-спектры растворов снимали в кварцевых кюветах на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 при толщине поглощающего слоя 1 см в области 200–900 нм. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (3600–700 cm^{-1} , таблетки KBr). Диаметры частиц (D) образцов определяли в вазелиновом масле методом лазер-

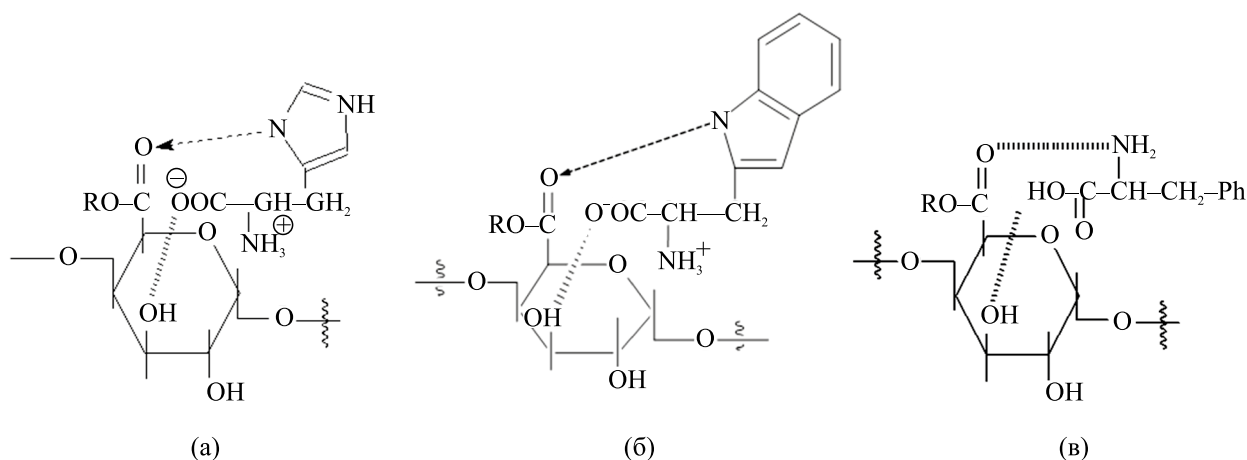


Рис. 1. Структуры перспективных звеньев модифицированных пектинов: ПК-His (А), ПК-Trp (Б), ПК-Phe (В).

Таблица 1. Физико-химические характеристики модифицированных пектинов

Показатель	Полисахаридная матрица			
	ПК	ПК–His	ПК–Trp	ПК–Phe
$C_{\text{эксп.}}/C_{\text{теор.}}, \%$	40.25/42.11	42.83/44.38	51.43/53.68	52.13/53.45
$H_{\text{эксп.}}/H_{\text{теор.}}, \%$	5.49/4.86	5.23/5.33	4.91/5.26	5.81/5.75
$N_{\text{эксп.}}/N_{\text{теор.}}, \%$	–	11.25/11.40	7.29/7.37	5.01/4.02
$S_{\text{уд (теор.)}}, \text{м}^2/\text{г}$	210.8	278.2	249.2	251.3
Влажность, %	2.3	4.1	3.3	2.1
Свободные COOH-группы, %	7.7	11.7	3.7	4.1
pKa	4.50 ± 0.10	4.46 ± 0.10	4.14 ± 0.10	3.89 ± 0.10
$\alpha^{20}_{\text{D}}, (\text{град}\cdot\text{см}^3)/(\text{дм}\cdot\text{г})$	$+180 \pm 2$	$+99 \pm 1$	$+44 \pm 1$	$+144 \pm 2$
D, мкм	1.79	0.16	3.46	4.57
$\lg\beta_{\text{к}}$	–	4.0	3.8	2.3
$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}, \text{H}_2\text{O}$	210	206	218, 278	249, 254, 260, 266

ного рассеяния на приборе Sald 7101 (Shimadzu). Величину удельного вращения (α^{20}_{D}) водных растворов соединений ($C = 0.1 \text{ г/100 мл}$) измеряли на поляриметре “Perkin-Elmer” (модель 141). Содержание свободных карбоксильных групп и влажность образцов определяли согласно методике [39]. Площадь удельной поверхности рассчитывали согласно [40].

Константу устойчивости ($\beta_{\text{к}}$) ПК–АК определяли спектрофотометрическим методом молярных отношений при $\text{pH} \sim 7.0$ [41]. Молярные отношения [ПК]:[АК] варьировали от 50:1 до 1:20. В сериях растворов с постоянной концентрацией АК, равной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрацию ПК изменяли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной, равной 0.1 моль/л (NaCl, х.ч.).

По методу молярных отношений [41] спектральные изменения для раствора ПК–АК описываются уравнением:

$[AK]_0/(A-A_0)=1/(\varepsilon-\varepsilon_0)+1/((\varepsilon-\varepsilon_0)\cdot\beta_{\text{к}} [PK]), \quad (1)$

где A и A₀ – оптические плотности растворов в присутствии и отсутствии ПК; [АК]₀ – начальная концентрация соответствующей аминокислоты; ε и ε_0 – молярные экстинкции соответствующего состава; $\beta_{\text{к}}$ – константа устойчивости; [ПК] – концентрация пектина. Из графика зависимости $[AK]_0/(A-A_0)$ от $1/[PK]$ по тангенсу угла наклона находили константу устойчивости модифицированных пектинов.

Константы кислотной диссоциации pK_a (табл. 1) определяли методом потенциометри-

ческого титрования при 25°С раствором 0.5 М NaOH [42]. На титрование брали 2.5 мл 0.01М раствора МП, добавляли 0.5 мл 1н HCl для снижения кислотности среды, ионную силу создавали с помощью 1–2 мл 2М раствора NaCl. Конечный объем титруемой смеси составлял 25 мл раствора. Концентрацию [НА] находили из того, что на титрование брали 2.5 мл 0.01М МП на V = 25 мл. Первоначальная концентрация перед процессом титрования [МП] = 0.001М. В процессе титрования добавляли кратные соотношения щелочи, т.е. 0.05 мл 0.5М NaOH, в результате чего нейтрализуется 0.1 часть исследуемого раствора. Расчет значений констант кислотной диссоциации функциональных групп МП проводили с использованием уравнения Гендерсона–Гассельбаха:

$pKa = pH + \lg[HA]/[A^-], \quad (2)$

где [НА] – концентрация МП, оставшаяся после добавления каждой кратной порции раствора 0.5 М NaOH; [A[–]] – концентрация иона пектата после нейтрализации ОН-группы в результате титрования добавлением 0.1 части раствора 0.5 М NaOH.

Изучение процесса сорбции ионов Mn²⁺ модифицированными пектинами осуществляли в статических условиях при перемешивании и термостатировании при 298 К и при оптимальном значении pH. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок (V = 20 мл) помещали навески сорбента массой

(м) 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора хлорида марганца (II) с начальной концентрацией 0.1 моль/л, доводили объем до 20 мл дистиллированной водой и выдерживали от 15 до 240 минут. Начальная концентрация (C_0) ионов Mn^{2+} составляла 0.01 моль/л. Через каждые 15 минут раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию (C_t) ионов Mn^{2+} спектрофотометрическим методом [43].

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в момент времени t рассчитывали по формуле:

$$A_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m. \quad (3)$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов Mn^{2+} в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость (A_p):

$$A_p = (C_0 - C_p) \cdot V/m. \quad (4)$$

Степень извлечения (α) ионов марганца (II) определяли по формуле:

$$\alpha = (C_0 - C_p) \cdot 100\% / C_0. \quad (5)$$

Сорбционное равновесие в системах “МП – ион Mn^{2+} ” изучали при температуре 298 К в статических условиях методом переменных концентраций. Экспериментально полученные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами промоделированы с использованием простых адсорбционных уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра используется для описания равновесной изотермы сорбции, которая справедлива для однослойной сорбции с ограниченным количеством идентичных участков и представляется в виде формулы:

$$A = \frac{A^\infty \cdot K_D \cdot C}{1 + K_D \cdot C}, \quad (6)$$

где A^∞ – максимальная сорбционная емкость сорбента (ммоль/г); C – конечная равновесная концентрация Mn^{2+} (ммоль/мл); A – сорбционная емкость сорбента при конечной равновесной концентрации (ммоль/г); K_D – константа распределения, связанная с аффинностью участков связывания (мл/ммоль) и рассматривается как химическое сродство между сорбентом и сорбатом.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха используется для описания сорбции молекул на гетерогенной поверхности:

$$\log A = \log K + \frac{1}{n} \log C, \quad (7)$$

где K и n – константы Фрейндлиха, указывающие на сорбционную способность (ммоль/г) и интенсивность, соответственно. K и n можно определить с помощью линейного графика $\log A$ от $\log C$.

Сродство между ионами металлов (II) и сорбентами оценено с использованием параметра уравнения Ленгмюра K_D по величине безразмерного коэффициента разделения R_L [44]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_D \cdot C_0}, \quad (8)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла (II) в растворе (ммоль/л).

Исследование влияния температуры на сорбционные свойства МП осуществляли при температурах от 273 К до 333 К и при оптимальном значении pH для каждой сорбционной системы.

Термодинамические параметры сорбции рассчитывали по уравнениям:

$$K_D = \frac{A_{равн}}{C_{равн}}, \quad (9)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}, \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ. \quad (11)$$

Уравнение (10) показывает, что в графической форме температурная зависимость $\ln K_D = f(1/T)$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой позволяет найти $\Delta H^\circ/R$, а отсечение на графике дает $\Delta S^\circ/R$. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG° вычисляли по уравнению (11).

Для исследования влияния pH среды на эффективность извлечения ионов Mn^{2+} в серию пробирок помещали навески сорбента по 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ($C = 10^{-1}$ моль/л) с заданным значением pH в области 1–12 и выдерживали в течение 1 часа при перемешивании и при температуре 298 К. Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы. Необходимую величину pH

создавали 0.1М HCl и 0.1М NaOH и контролировали по рН-метру “АНИОН 4100”.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов. Погрешность эксперимента не превышала 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура адсорбционного слоя на твердых сорбентах косвенно выражается в форме изотермы сорбции. Экспериментально полученные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами приведены на рис. 2.

Экспериментальные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами

обработаны в рамках двух уравнений адсорбции (6, 7) Ленгмюра и Фрейндлиха, наиболее часто используемых исследователями при описании полученных изотерм сорбции ионов различных металлов пектинсодержащими материалами [45].

Значения констант уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для всех сорбционных систем приведены в табл. 2.

Сорбционный процесс оценивали по коэффициенту R_L (табл. 2). Известно, что при $R_L > 1$ условия для процесса сорбции неблагоприятны, при $R_L = 1$ наблюдается линейная зависимость, при $0 < R_L < 1$ условия для сорбции благоприятны, а при $R_L = 0$ процесс сорбции будет протекать необратимо [44]. Из табличных значений R_L видно, что условия проведения сорбционного процесса для всех МП благоприятны. Константа

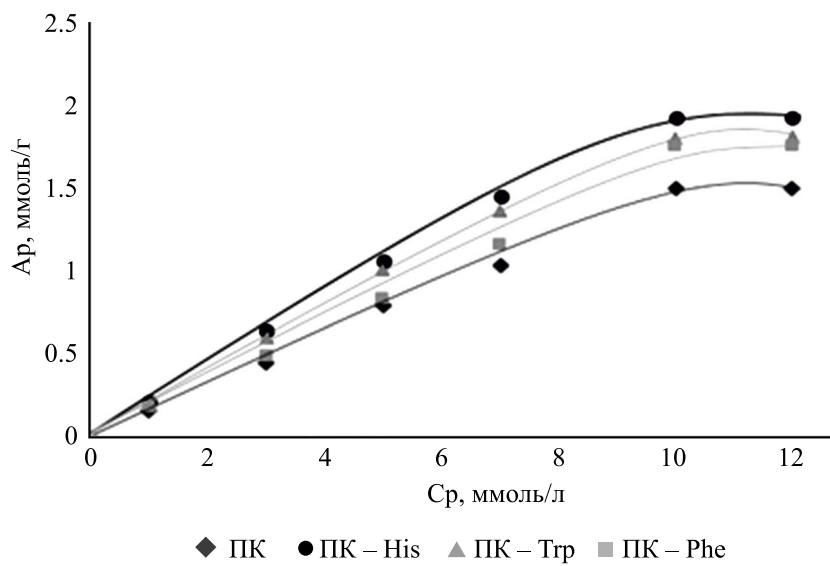


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами из водного раствора хлорида марганца (II).

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами по уравнению Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	Обработка изотерм по уравнению Ленгмюра				Обработка изотерм по уравнению Фрейндлиха		
	A_{∞} , ммоль/г	K_D , л/ммоль	R_L	R^2	K , ммоль/г	n	R^2
ПК	1.49	0.38	0.995	0.994	0.55	1.02	0.969
ПК–Phe	1.74	0.57	0.994	0.973	0.84	1.44	0.947
ПК–Trp	1.79	0.76	0.992	0.999	0.67	1.58	0.990
ПК–His	1.92	0.88	0.997	0.992	0.69	2.10	0.711

сорбционного равновесия K_D в уравнении Ленгмюра характеризует химическое сродство сорбата к сорбенту. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа сорбционного равновесия и тем сильнее выражено сродство. Сродство сорбата к сорбенту определяется их свойствами и, следовательно, степень влияния сорбента на величину сорбционной емкости определяется химической природой его поверхности и размером пор. Из полученных результатов видно, что наибольшим сродством к катионам Mn^{2+} обладает система ПК–His, что закономерно для данной системы, обладающей самой большой удельной площадью поверхности, самым меньшим размером частиц и самой большой константой устойчивости (табл. 1).

В уравнении Фрейндлиха количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента служит параметр K , который отражает относительную сорбционную способность сорбента. Его значения подтверждают, что модификация ПК аминокислотами приводит к увеличению сродства ионов Mn^{2+} к поверхности МП. Значение константы n в уравнении Фрейндлиха больше 1, что свидетельствует о благоприятных условиях, связанных с уменьшением энергии связи сорбент–сорбат по мере заполнения поверхности [46].

Таким образом, как свидетельствуют коэффициенты корреляции (R^2), при 298 К процесс адсорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами наиболее адекватно описывается моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

На рис. 3 приведены интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами. Установлено, что природа сорбента оказывает существенное влияние как на время установления сорбционного равновесия, так и на эффективность сорбции. Быстрее всего (60 мин) сорбционное равновесие устанавливается на системе ПК–Trp, а степень извлечения ионов Mn^{2+} увеличивается в ряду: ПК–His > ПК–Trp > ПК–Phe, который коррелирует со значениями удельной площади поверхности, размерами частиц и константами устойчивости (β_k) МП (табл. 1). При этом величины сорбционной емкости модифицированных пектинов в зависимости от природы аминокислоты составляют 1.74–1.92 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 87.0–95.8%. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении хороших равновесно-кинетических свойств модифицированных биосорбентов.

Известно, что для представления полной картины механизма поглощения в системе “раствор сорбата – фаза сорбента” также необходимо рассматривать ее при различных условиях, оценка влияния которых позволяет раскрыть особенности равновесия и кинетики всего процесса. Одними из таких факторов являются кислотность среды и температура.

Зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от кислотности водной фазы имеет экстремальный характер с максимумом сорбции в интервале pH 4.0–6.0 в зависимости от структуры введенной в пектин

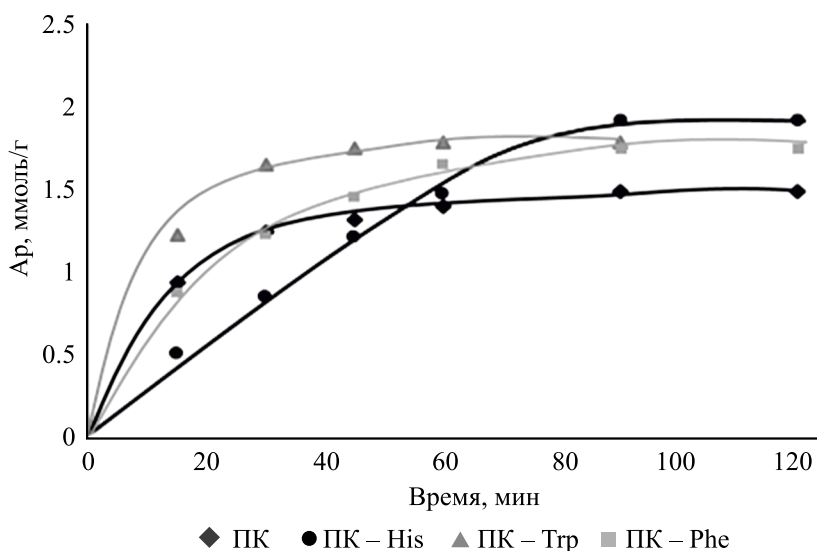


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами из водного раствора хлорида марганца (II).

аминокислоты (рис.). Подавление диссоциации кислотных функциональных групп биосорбентов с увеличением кислотности водной фазы ($\text{pH} < 3.0$) препятствует их взаимодействию с катионами Mn^{2+} . Снижение сорбционной емкости при увеличении $\text{pH} > 7.0$ может быть связано с образованием частично гидролизovaných форм в водной фазе и снижением содержания свободных карбоксильных групп в фазе сорбента по мере насыщения его ионами Mn^{2+} .

При увеличении температуры проведения сорбционного процесса в системах “пектиновый сорбент-ион Mn^{2+} ” в интервале от 273 К до 333 К степень извлечения снижается на 63.3–82.9% в зависимости от структуры МП (табл. 3), что может быть обусловлено ослаблением взаимодействия между ионами Mn^{2+} и поверхностью сорбента. Термодинамические параметры сорбции представлены в табл. 3.

В процессе адсорбции молекулы сорбата теряют определенное число степеней свободы и образуют более упорядоченную конфигурацию внутри сорбента, о чем свидетельствуют отрицательные значения ΔS° . Сорбция протекает с понижением свободной энергии, соответственно, изменение энтальпии также должно быть отрицательным, так как энтропия системы уменьшается. Значения ΔH° имеют отрицательные величины, что свидетельствует об экзотермичности процесса сорбции. $\Delta G^\circ < 0$ свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов Mn^{2+} из водной фазы в фазу твердого сорбента.

ИК-спектральный анализ использовали для получения информации о возможном взаимодействии между функциональными группами адсорбента с ионами Mn^{2+} . Можно выделить три спектральные области, в которых наиболее заметно наблюдаются различия в характере и интенсивности полос поглощения (ПП) ис-

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами

Сорбент	T, K	α , %	ΔH° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ моль·К	ΔG°_{298} , кДж/ моль
ПК	273	91.8	–24.3	–26.8	–16.4
	293	74.4			
	313	68.3			
	333	60.2			
ПК–His	273	94.9	–42.6	–84.4	–17.0
	293	95.8			
	313	60.1			
	333	31.6			
ПК–Trp	273	90.7	–38.5	–76.2	–15.4
	293	89.3			
	313	21.6			
	333	7.8			
ПК–Phe	273	90.1	–40.1	–79.8	–15.9
	293	87.0			
	313	49.5			
	333	20.9			

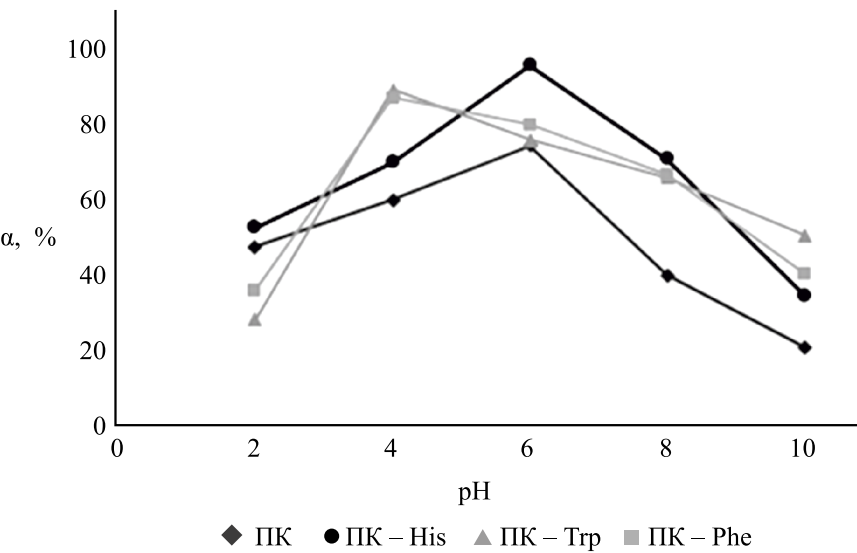


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами от pH водного раствора.

ходных МП по сравнению с МП после сорбции ионов Mn^{2+} (табл. 4).

Первая область изменений относится к ПП $\nu(-OH)$, ассоциированных водородной связью ($3400-3200\text{ см}^{-1}$). Значительный сдвиг ПП в низкочастотную область в присутствии катионов Mn^{2+} (~ на $10-20\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о разрыве или ослаблении водородных связей в результате координации катионов Mn^{2+} с гидроксильными группами МП. Так, известно, что кислородные атомы гидроксигрупп углеводов в области нейтрального и щелочного pH способны связывать металлы с образованием прочных хелатных комплексов [47].

Во второй области ИК-спектров наблюдается уменьшение интенсивности ПП $\nu(C=O)$ в области $1740-1700\text{ см}^{-1}$ и появление асимметричных ($1562-1615\text{ см}^{-1}$) и симметричных

($1409-1494\text{ см}^{-1}$) колебаний ионизированных карбоксилатов.

В третьей из наблюдаемых областей в ИК-спектрах МП- Mn^{2+} происходит изменение ПП $\nu(C-O-C)$ пиранозного цикла ($1008-1103\text{ см}^{-1}$), наблюдается высокочастотный сдвиг, обусловленный образованием связи ионов Mn^{2+} с кислородным атомом пиранозного цикла.

Данные ИК-спектров свидетельствуют о координационном взаимодействии МП с катионами Mn^{2+} не только за счет карбоксильных групп, но и посредством OH - и $C-O-C$ групп полимерной матрицы. Предполагаемые структурные фрагменты систем МП- Mn^{2+} представлены на рис. 5. Следовательно, можно предположить, что основным механизмом процесса сорбции является ионный обмен, сопровождающийся образованием комплексных соединений.

Таблица 4. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения систем МП- Mn^{2+}

Комплекс	$\nu(OH)$	$\nu(CH)$	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta(COO^-)$	$\nu(C-O-C)$
ПК- Mn^{2+}	3396	2934	1604	1409	195	1020, 1099
ПК-Phe- Mn^{2+}	3372	2930	1602	1417	185	1018, 1095
ПК-His- Mn^{2+}	3138	2930	1600	1411	189	1012, 1099
ПК-Trp- Mn^{2+}	3195	2923	1606	1415	191	1009, 1098

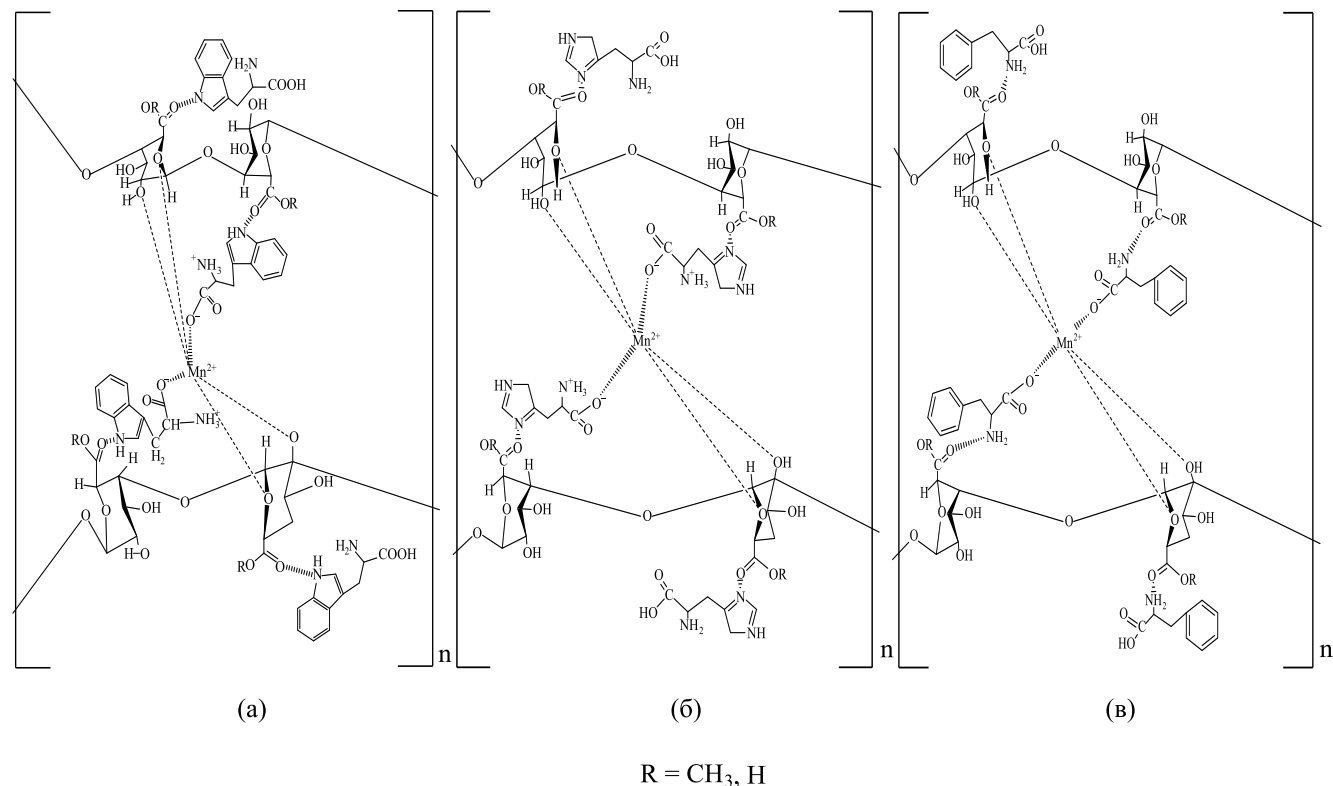


Рис. 5. Структурные фрагменты металлокомплексов ПК-Trp- Mn^{2+} (А), ПК-His- Mn^{2+} (Б), ПК-Phe- Mn^{2+} (В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, путем модифицирования яблочного пектина ароматическими аминокислотами (*L*-гистидин, *L*-триптофан, *L*-фенилаланин) получены новые биосорбенты, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к ионам Mn^{2+} по сравнению с нативным пектином. Обнаружено, что модифицированные пектины превосходят нативный пектин по сорбционной емкости на 12–20%. Сорбционная активность модифицированных пектинов по отношению к ионам Mn^{2+} увеличивается в ряду: ПК–His > ПК–Trp > ПК–Phe, что коррелирует с изменением удельной площади поверхности, размером частиц и констант устойчивости. Показано, что зависимость величины сорбционной емкости от равновесной концентрации ионов Mn^{2+} подчиняется уравнению Ленгмюра ($R^2 = 0.973–0.999$), что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя на поверхности МП. Подобранные оптимальные условия проведения процесса сорбции ионов Mn^{2+} исследуемыми сорбентами, при которых достигаются высокие показатели сорбционной активности (время 60 мин, pH ~4.0–6.0, T = 273 K). Согласно рассчитанным термодинамическим параметрам процесса сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами установлено, что сорбция представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как химическую адсорбцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saravanan A., Kumar P.S., Jeevanantham S., et al. // *Chemosphere*. 2021. V. 280. P. 130595.
2. Saha N., Rahman M.S., Ahmed M.B., et al. // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 185. P. 70–78.
3. Калюкова Е.Н., Письменко В.Т., Иванская Н.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 194–200.; Kalyukova E.N., Pismenko V.T., Ivanskaya N.N. // *Sorption and chromatographic processes*. 2010. V. 10. № 2. P. 194–200.
4. Huang C.C. // *Chang Gung Med. J.* 2007. V. 30. P. 385–395.
5. De Bie R.M.A., Gladstone R.M., Strafella A.P., et al. // *Arch. Neurology*. 2007. V. 64. P. 886–889.
6. Vandenbossche M., Jimenez M., Casetta M., et al. // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015. V. 45. № 15. P. 1644–1704.
7. Li H., Wang Y., Ye M., et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 600. P. 752–763.
8. Cataldo S., Villaescusa I. // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. V. 73. P. 207–217.
9. O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F. // *Bio-resource Technology*. 2008. V. 99. P. 6709–6724.
10. Shao Z., Lu J., Ding J., et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. V. 176. P. 217–225.
11. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. // *Journal of Environmental Management*. 2010. V. 91. P. 798–806.
12. Hastuti B., Siswanta D. // *International Conference on Chemistry and Material Science*. 2017. V. 299.
13. Li J., Yang Z., Ding T., et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2022. V. 276. P. 118789.
14. Arachchige M.P.M., Mu T., Ma M. // *Chemosphere*. 2021. V. 262. P. 128102.
15. Zhu W., Yang J., Hu D., et al. // *Food Function*. 2021. V. 12. № 6. P. 2418–2427.
16. Zhang W., Song J., He Q., et al. // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. V. 384. P. 121445.
17. Bok-Badura J., Jakóbi-Kolon A. // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 213. P. 105937.
18. Li D., Li J., Dong H., et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. V. 185. P. 49–65.
19. Kadir W.M., Deresa E.M., Diriba T.F. // *Heliyon*. 2022. V. 8. P. 10654.
20. Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D. // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2021. V. 2. P. 100164.
21. Maria C., Freitas P., Jane S., et al. // *Coatings*. 2021. V. 11. P. 922.
22. Chen J., Liu W., Liu C., et al. // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2015. V. 55. № 12. P. 1684–1698.
23. Singhal S., Hulle N. // *Applied Food Research*. 2022. V. 2. P. 100215.
24. Bhuyan M., Okabe H., Hidaka Y., et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. V. 45906.
25. Yamada M., Shiiba S. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. № 24. P. 42056.
26. Zauro S., Vashalakshi B. // *Separation Science and Technology*. 2018. V. 53. № 14. P. 2170–2185.
27. Sivagangi Reddy N., Madhusudana R., Sudha Vani T., et al. // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 14. P. 1–12.
28. Guo J.J., Zhang J.Y., Yue Y., et al. // *Bulgarian Chemical Communications*. 2014. V. 46. № 4. P. 801–805.
29. Chen J., Liu W., Liu C.-M., et al. // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2015. V. 55. № 12. P. 1684–1698.
30. Wang X., Li Y., Dai T., et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 260. P. 117811.
31. Reddy N. S., Rao K. M., Vani T. J. S., et al. // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. № 14. P. 6503–6514.

32. *Kupchik L.A., Kartel' N.T., Bogdanov E.S., et al.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. № 3. P. 457–460.
33. *Ruihong L., Ya Li, Li Huang, et al.* // Carbohydrate Polymers. 2020. V. 234. P. 115911.
34. *Mudarisova R.Kh., Sagitova A.F., Kukovinets O.S.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 5. P. 927–934.
35. *Diao J., Bai F., Wang Y. et al.* // Journal of Inorganic Biochemistry. 2019. V. 191. P. 135–142.
36. *Bayon B., Castro V., Guillermo R.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 226. P. 71–78.
37. *Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S., Kolesov S.V., et al.* // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 9. P. 1827–1832.
38. *Мударисова Р.Х., Вакульская А.А., Куковинец О.С., и др.* // Вестник Башкирского университета. 2022. Т. 27. №1. С. 51–56.; *Mudarisova R.Kh., Vakulskaya A.A., Kukovinets O.S., et al.* // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2022. V. 27. № 1. P. 51–56.
39. *Донченко Л.В.* Технология пектинов и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.; *Donchenko L.V.* *Technologiya pectinov i pectinoproductov* (Technology of pectins and pectin products), Moscow: DeLi, 2000. 256 p.
40. *Улитин М.В., Филиппов Д.В., Федорова А.А.* Поверхностные явления. Адсорбция: Учебное пособие. / ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново. 2014. 206 с.; *Ulitin M.V., Filippov D.V., Fedorova A.A.* Surface phenomena. Adsorption: Textbook. / Ivanovo State University of Chemical Technology. Ivanovo. 2014. 206 p.
41. *Булатов И.П., Калинин М.И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.; *Bulatov I.P., Kalinkin M.I.* A Practical Guide to Photometric Methods of Analysis. L.: Chemistry, 1986. 432 p.
42. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. Москва, Ленинград.: Химия, 1964. 380 с.; *Albert A., Sergeant E.* Konstanty ionizacii kislot i osnovanii (Ionization constants of acids and bases), Moscow, Leningrad: Chemistry, 1964. 380 p.
43. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.; *Zolotov Yu.A.* *Osnovy analiticheskoy khimii.* *Practicheskoe rukovodstvo* (Fundamentals of analytical chemistry. Practical guide), Moscow: Higher School, 2001. 463 p.
44. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елкин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.; *Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., Elkin G.E.* Theoretical foundations of ion exchange: Complex and on-exchange systems. L.: Chemistry, 1986. 280 p.
45. *Hubbe. M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J.* // BioResources. 2011. V. 6. № 2. P. 2161–2287.
46. *Пимнева Л.А., Лебедева А.А.* // Фундаментальные исследования. 2016. № 12-2. С. 329–333.; *Pimneva L.A., Lebedeva A.A.* // Fundamental research. 2016. №. 12-2. P. 329–333.
47. *Alekseev Yu.E., Garnovskii A.D., ZhdanovYu.A* // Russian Chemical Reviews. 1998. V. 67. № 8. P. 649–669.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 544.723.54

**СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ БИОКОМПОЗИТОМ
“ЦЕЛЛЮЛОЗА – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ”**

© 2024 г. Т. Е. Никифорова^{а,*}, Д. А. Вокурова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: tatianaenik@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2024 г.

После переработки 17.05.2024 г.

Принята в печать 24.08.2024 г.

В работе представлены результаты разработки композиционного сорбента на основе целлюлозы и углеродных нанотрубок и исследования его сорбционных свойств по отношению к ионам Cu(II). Углеродные нанотрубки были последовательно модифицированы концентрированной серной кислотой, тионилхлоридом и этилендиамином и затем присоединены к целлюлозе, обработанной лимонной кислотой. Образование новых функциональных групп на поверхности композиционного целлюлозного сорбента подтверждается данными ИК- спектроскопии. Микроскопические исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, демонстрируют различия поверхностной структуры сорбентов на основе целлюлозы до и после модификации. Исследованы кинетика и равновесие сорбции ионов меди (II) в гетерофазной системе “водный раствор – модифицированный сорбент”. Результаты кинетических исследований более корректно описываются с использованием модели кинетики псевдо-второго порядка. Обработка экспериментальных изотерм сорбции согласно уравнению Ленгмюра позволила определить предельную сорбционную емкость исходного сорбента и композита на его основе. Обнаружено, что сорбционная емкость композиционного сорбента превышает таковую для исходной целлюлозы примерно в шесть раз.

Ключевые слова: целлюлоза, углеродные нанотрубки, модификация, сорбция, ионы меди (II)

DOI: 10.31857/S0044185624040032, **EDN:** MAHRKI

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы рост промышленного производства привел к серьезному загрязнению окружающей среды ионами различных тяжелых металлов. В связи с быстрым развитием ряда отраслей, таких как горнодобывающая, металлургическая, металлообрабатывающая, а также транспорта, сельского хозяйства, ростом городов и т.д. происходит существенное увеличение концентрации тяжелых металлов в объектах гидросферы [1, 2]. Тяжелые металлы вызывают серьезное беспокойство из-за их токсичного воздействия на человека и водные экосистемы

[3, 4]. Накопление тяжелых металлов в водной среде наносит серьезный ущерб экосистеме вследствие их фитотоксичности, канцерогенных свойств, а также биоаккумуляции и биомагнификации (биологического усиления) при продвижении по пищевой цепи [5, 6]. Среди токсичных для здоровья человека элементов наиболее часто в водоемах встречаются хром (Cr), медь (Cu), ртуть (Hg), никель (Ni), кадмий (Cd), мышьяк (As), свинец (Pb), цинк (Zn) и кобальт (Co). Тяжелые металлы считаются высокотоксичными даже в низких концентрациях, поскольку могут накапливаться в организме животных и человека и вызывать различные

заболевания [7]. Так, источником загрязнения медью окружающей среды являются сточные воды промышленных предприятий, особенно цветной металлургии; Cu-содержащие удобрения и пестициды [8]. Несмотря на то, что медь является биомикроэлементом, в концентрациях, превышающих суточную потребность организма, как и ионы других тяжелых металлов, ионы меди способны приводить к ряду проблем со здоровьем, таким как головная боль, инактивация некоторых ферментов, негативное влияние на работу ЦНС вплоть до развития болезни Альцгеймера [9]. Таким образом, загрязнение водных экосистем тяжелыми металлами является серьезной проблемой, для решения которой требуется разработка современных эффективных, экономически выгодных и экологически безопасных способов очистки.

Для удаления тяжелых металлов из сточных вод применяются различные методы, включая химическое осаждение, флотацию, электрокоагуляцию, мембранное разделение, адсорбцию, ионный обмен и др. Благодаря высокой эффективности очистки, селективности, простоте аппаратного оформления, низких эксплуатационных затратах, адсорбция получила широкое распространение для извлечения тяжелых металлов. В настоящее время в качестве сорбентов используются материалы различной природы, включая глины, цеолиты, оксиды железа, активированный оксид алюминия, активированный уголь, а также неорганические наноматериалы [10–12]. Традиционные неорганические адсорбенты имеют ряд недостатков, в том числе сложность и трудоемкость процессов получения и использования, а также высокая стоимость [12].

В связи с этим существует необходимость разработки экологически чистых, биоразлагаемых и недорогих адсорбирующих материалов, эффективных при очистке воды от тяжелых металлов, которые могли бы избежать этих проблем. Не случайно во всем мире все больше внимания уделяется биосорбентам, представляющим собой перспективный материал для очистки воды, в том числе, сточных вод, от ионов тяжелых металлов. В литературе сообщается об использовании с этой целью широкого ряда биосорбентов, включая побочные продукты сельского хозяйства, биоугли, бактерии, грибы, дрожжи, водоросли, а также выделенные из природных источников полисахариды (целлюлоза, хитин, альгинат и хитозан) [13–15]. Ряд исследований в этой области

посвящен изучению сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащими сорбентами, представляющими собой побочные продукты агропромышленного комплекса — короткое льняное волокно, рисовая шелуха и др. [16–17].

Материалы на основе целлюлозы привлекли значительное внимание научного сообщества из-за их способности адсорбировать ионы металлов. Целлюлоза является одним из наиболее распространенных природных полимеров, построенных из звеньев D-глюкопиранозы, линейно связанных β -(1→4) гликозидными связями. Наличие большого количества гидроксильных групп позволяет целлюлозе образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи. Однако сорбционная емкость целлюлозы не высока, поэтому ее модифицируют различными методами — химическими [18], физико-химическими [19], биохимическими [20]. Введение функциональных групп в результате модификации, а также получение композитов является эффективным способом изменения свойств материалов на основе целлюлозы и позволяет существенно повысить их сорбционную способность по отношению к ионам металлов [21, 22].

Перспективным направлением разработки биосорбентов является модифицирование целлюлозы путем нанесения на нее углеродных нанотрубок (УНТ). Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндры из графитовых листов, построенных из атомов углерода, периодической шестиугольной конфигурации, диаметром порядка нанометра. В зависимости от количества графитовых листов различают одностенные и многостенные углеродные нанотрубки. УНТ имеют широкие перспективы использования в целом ряде областей науки и техники, таких как химия, электроника, материаловедение, биология, энергетика, медицина и экология, благодаря широкому спектру уникальных свойств: химических, механических, оптических, электрических, термических, а также их высокой пористости и развитой удельной поверхности [23].

Для очистки водных растворов от загрязняющих веществ различной природы применяются композиты, полученные путем нанесения УНТ на металлоорганические каркасы [24], оксиды металлов [25] и полимерные материалы [26, 27]. Благодаря сочетанию доступности, безопасности, биосовместимости и механической прочности целлюлозы с хорошими ме-

ханическими, оптическими, электрическими свойствами и высокой стабильностью углеродных нанотрубок (УНТ), композиты “целлюлоза-УНТ” находят применение в качестве разнообразных гибких функциональных материалов. Эти материалы могут использоваться в различных устройствах, таких как гибкие накопители энергии, запоминающие устройства, датчики влажности и деформации, устройства магнитного экранирования и др. [28]. Для получения композитов “целлюлоза/ УНТ” используются целлюлозные волокна из натурального хлопка, конопли и др., а также наноцеллюлоза (нановолокна, нанокристаллы, наноллисты) и растворы целлюлозы. В последнее время интерес вызывают биополимерные композиционные материалы на основе целлюлозы и УНТ, используемые для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов в связи с высокой сорбционной активностью таких нанокомпозитов и возможностью их применения в качестве эффективных и недорогих сорбентов [29].

Нанесение УНТ на поверхность биополимеров может происходить с помощью сил Ван-дер-Ваальса, а также за счет водородных связей, ионных или ковалентных связей. Для закрепления ковалентными связями углеродные нанотрубки модифицируют различными функциональными группами — карбоксильными, сульфоновыми или аминогруппами, с помощью которых они прививаются на поверхность целлюлозных материалов непосредственно или с использованием сшивающего агента.

Применение композитов “целлюлоза-УНТ” для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов представлено в работах [30, 31]. В [30] сообщается о разработке аэрогеля на основе целлюлозы, содержащего танины и функционализированного углеродными нанотрубками (УНТ), для связывания урана. В кинетическом эксперименте была достигнута сорбционная емкость 14.18 мг/г U. Композит, содержащий волокна целлюлозы, поливиниловый спирт, сшитый глутаровым альдегидом и содержащий УНТ, показал высокую эффективность при удалении ионов кадмия и меди, соответственно, 129.37 мг/г Cd(II) и 114.94 мг/г Cu(II) [31].

Целью настоящей работы является разработка нового эффективного композиционного сорбента “целлюлоза — углеродные нанотрубки” и исследование его сорбционных свойств по отношению к ионам меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595—79) и углеродные нанотрубки “Таунит — М”, полученные в лаборатории ООО “Нано ТехЦентр” (Тамбовская обл., г. Тамбов, ул. Советская, 51), — одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита длиной более 2 мкм с наружными диаметрами от 15 до 40 нм в виде сыпучего порошка черного цвета.

В работе при получении композиционного сорбента были использованы: этилендиамин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), лимонная кислота ($\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{COOH}$), H_2SO_4 , NaHCO_3 , NaOH, толуол; в качестве источника ионов меди был выбран сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; для снятия ИК-спектров были получены таблетки с KBr; все реактивы имели степень чистоты “х.ч.”.

Получение композиционного сорбента на основе целлюлозы и углеродных нанотрубок проводили следующим образом. Целлюлозу, предварительно очищенную от примесей в 18% растворе NaOH, обрабатывали раствором лимонной кислоты концентрацией 0,5 моль/л (модуль раствор лимонной кислоты/целлюлоза — 20). Реакцию проводили при температуре 120°C в течение 2 ч.

УНТ окисляли концентрированной серной кислотой при модуле 100 при температуре 20°—25°C в течение 2 ч. Затем окисленные УНТ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянной массы. Далее окисленные УНТ последовательно обрабатывали тионилхлоридом (модуль тионилхлорид/ УНТ = 50) при комнатной температуре в течение 4 ч и этилендиамином при модуле 10 при температуре 70°C в течение 3 ч. Затем модифицированные УНТ промывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали до постоянной массы.

Далее модифицированные УНТ растворяли в толуоле при модуле 500, в колбе с притертой пробкой, в которую затем вносили целлюлозу, обработанную лимонной кислотой (модуль раствор УНТ/целлюлоза равен 20). Реакцию модифицированных УНТ с обработанной целлюлозой проводили при комнатной температуре в течение 2 ч. Полученный композиционный сорбент извлекали из колбы, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы.

Для обнаружения изменений в структуре поверхности композиционного сорбента в сравнении с хлопковой целлюлозой, использовали сканирующий электронный микроскоп “VEGA3 SB”; для выявления изменений, связанных с появлением новых функциональных групп, был использован ИК-Фурье спектрометр Avatar 360 FT-IR E.S.P.

Кинетика и равновесие сорбции. Кинетику сорбции ионов меди исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора [32]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента массой (m) 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273 К. Начальная концентрация (C_0) ионов меди составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию (C_t) ионов меди (II) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “210 VGP”.

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента массой (m) 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (C_0) $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “210VGP”.

Степень извлечения α определяли следующим образом:

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

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V. \quad (2)$$

В условиях установившегося равновесия в системе “водный раствор – сорбент” определяли равновесную концентрацию ионов Cu(II) в растворе (C) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов (A):

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V. \quad (3)$$

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [33]. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация целлюлозы

Предварительная обработка хлопковой целлюлозы 18% раствором NaOH была использована для очистки ее от примесей, а также для активации, что облегчает диффузию реагентов внутрь целлюлозных волокон и обуславливает повышенную реакционную способность целлюлозы. Затем хлопковую целлюлозу обрабатывали лимонной кислотой для создания на ее поверхности карбоксильных групп. Лимонная кислота одновременно выступает как модифицирующий агент, приводящий к появлению COOH-групп, и как сшивающий агент для целлюлозы. Предполагаемый механизм опосредованного взаимодействия лимонной кислоты (через образование ангидрида) с целлюлозой, приводящий к сшиванию целлюлозной цепи и ее поверхностной модификации (карбоксилированию), а также условия проведения процесса подробно описаны в [34, 35]. Согласно приведенным данным, ангидрид лимонной кислоты может реагировать с каждой из трех гидроксильных групп ангидроглюкозных звеньев молекулы целлюлозы, что приводит к образованию моно-, ди- и/или триэфиров.

Модификация УНТ

Модификация УНТ включала 3 этапа: окисление УНТ концентрированной серной кислотой и последовательную обработку окисленных УНТ тионилхлоридом и этилендиамином. В процессе окисления углеродных нанотрубок концентрированной серной кислотой на их поверхности происходит образование многочисленных SO₃OH-групп, в первую очередь, на боковой поверхности УНТ в местах дефектов. Кроме того, происходит разрыв углерод-углеродных связей ароматического кольца УНТ с одновременным формированием на концах карбоксильных групп. Длина УНТ при этом уменьшается. Условия окисления УНТ были выбраны, согласно [36]. При взаимодействии окисленных УНТ с тионилхлоридом образуется хлорангидрид УНТ, а в результате последующей обработки хлорангидрида УНТ

этилендиамином образуется производное УНТ, содержащее аминогруппы.

Образование композита “целлюлоза – УНТ”

Модифицированные УНТ растворяли в толуоле и наносили на целлюлозу, предварительно обработанную лимонной кислотой. В результате был получен композит “целлюлоза – УНТ”, имеющий равномерную серо-голубую окраску.

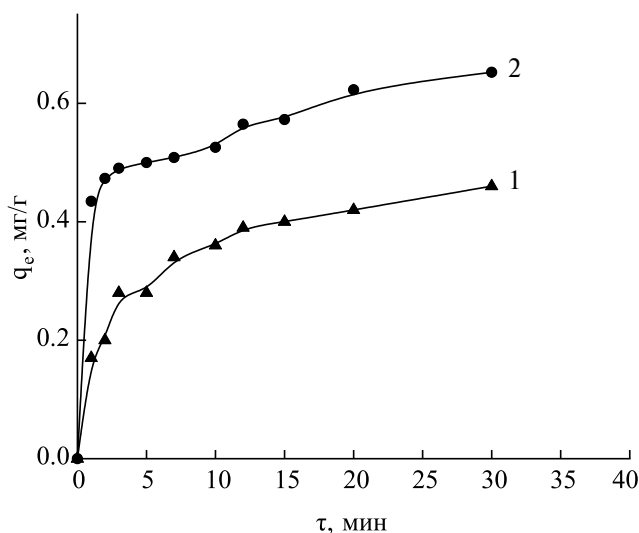
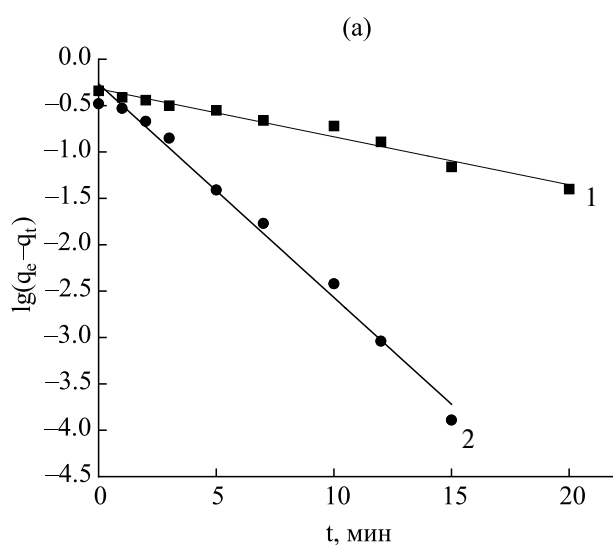


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) из водных растворов CuSO_4 хлопковой целлюлозой: 1 – исходной; 2 – модифицированной УНТ.



Сорбционные свойства целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками

Для определения времени достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе “водный раствор сульфата меди – целлюлозо-содержащий сорбент” были получены кривые сорбции ионов Cu(II) (рис. 1).

Согласно полученным данным, модифицированный углеродными нанотрубками сорбент на основе целлюлозы достаточно эффективно сорбирует ионы меди. Время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе “водный раствор сульфата меди – целлюлозосодержащий сорбент” составляет 30 минут.

Экспериментальные данные, полученные в кинетическом эксперименте, были обработаны согласно моделям кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков:

модель кинетики псевдо-первого порядка:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t; \quad (4)$$

модель кинетики псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (5)$$

где q_e и q_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в условиях равновесия и в момент времени t , соответственно, мг/г; k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин^{-1} ; k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка, $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$

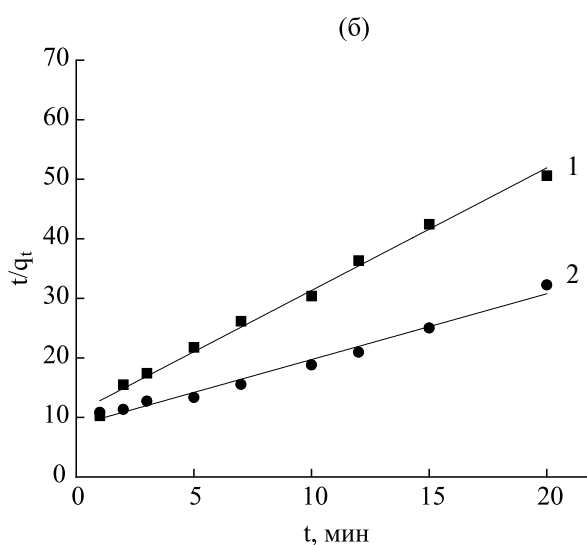


Рис. 2. Кинетика псевдо-первого порядка (а) и псевдо-второго порядка (б) сорбции ионов Cu(II) хлопковой целлюлозой: 1 – исходной; 2 – модифицированной.

Таблица 1. Константы и коэффициенты корреляции моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядка сорбции ионов меди сорбентами на основе целлюлозы из водных растворов

Экспериментальные значения			Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
Сорбент	q_e , мг/г	α , %	q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	k_2 , г/(мг*мин)	R^2
Целлюлоза	0,46	66,57	$0,48 \pm 0,03$	$0,052 \pm 0,003$	0,97	$0,49 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,076$	0,99
Композит	0,62	97,07	$0,64 \pm 0,07$	$0,023 \pm 0,009$	0,98	$0,63 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,058$	0,99

R^2 – коэффициент корреляции.

$C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов меди из водных растворов сульфатов меди исходной и модифицированной углеродными нанотрубками целлюлозы в рамках моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Согласно [37], в большинстве литературных источников сообщается, что кинетическая модель псевдо-второго порядка наилучшим образом описывает процессы сорбции на целлюлозо-содержащих материалах из водных растворов различных сорбатов, таких как ионы металлов, красители и др. Исследования показывают, что кинетика сорбции на целлюлозных материалах, которая описывается моделью псевдо-второго порядка, лимитируется диффузионными процессами. Это обусловлено неоднородным распределением размеров пор и подвижным состоянием равновесия растворенных веществ между раствором сорбентом.

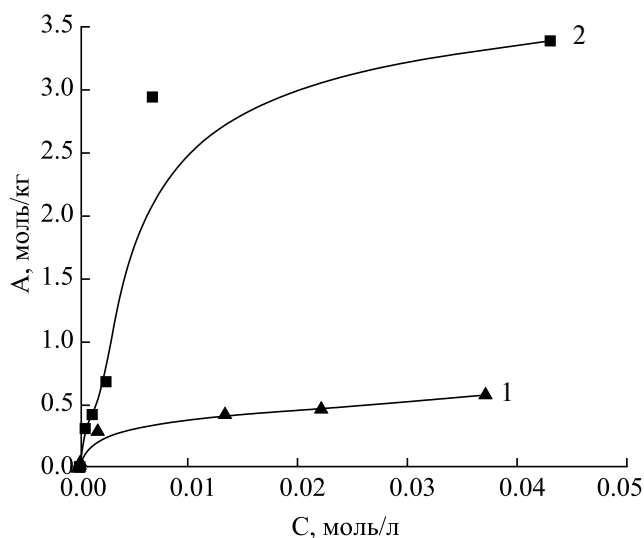


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO_4 исходной хлопковой целлюлозой (1) и модифицированным сорбентом (2).

При исследовании равновесия сорбции были получены экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора сульфата меди образцами исходной целлюлозы и целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками (рис. 3).

Для описания полученных экспериментальных данных было использовано уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)}, \quad (6)$$

где A_{∞} – предельная, или максимальная, сорбционная емкость полимера по данному металлу, моль/кг; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль; C_e – равновесная концентрация сорбата, моль/л.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) образцами исходной и модифицированной целлюлозы в линейных координатах уравнения Ленгмюра (7)

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (7)$$

представлены в таблице 2.

Результаты, полученные при обработке изотерм сорбции с использованием модели Ленгмюра, свидетельствуют, что максимальная сорбционная емкость модифицированного сорбента составляет 3,38 моль/кг, что почти в 6 раз превышает значение для исходной целлюлозы. Такой рост A_{∞} для композита по сравнению с исходной целлюлозой обусловлен появлением на его поверхности новых сорбционно-активных групп, что, согласно [38], оказывает на сорбционную емкость определяющее влияние.

Анализ ИК-Фурье спектров исходной целлюлозы и модифицированного сорбента на ее основе. В процессе обработки хлопковой цел-

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

Сорбент	$1/A_{\infty} \times K$	$1/A_{\infty}$	R^2	A_{∞} , моль/кг
Модифицированная целлюлоза	$0,09 \pm 0,0001$	$0,296 \pm 0,0001$	0,99	3,38
Исходная	$2,46 \pm 0,86$	$1,724 \pm 0,002$	0,99	0,58

R^2 – коэффициент корреляции.

люлозы модифицирующими реагентами был получен сорбент, имеющий различные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные и аминогруппы и др.), которые способны связывать ионы Cu(II) . Для выявления изменений в модифицированном сорбенте были получены ИК- спектры хлопковой целлюлозы, обработанной в растворе NaOH , и композита “целлюлоза – углеродные нанотрубки”, которые представлены на рис. 4. При их сравнении можно заметить различия в спектре модифицированного сорбента по сравнению со спектром целлюлозы, обработанной щелочью. В области $1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ наблюдается смещение полосы при 1634 см^{-1} для целлюлозы в положение 1647 см^{-1} для модифицированного образца. В этой области спектра проявляются валентные колебания групп C=O в сложных эфирах, а также деформационные колебания связи N-H в аминах и амидах [38]. Наблюдаемый сдвиг полосы поглощения в спектре исходной целлюлозы обусловлен появлением карбонильных (C=O)

групп в составе сложноэфирных групп и карбоксильных (COOH) групп в результате модификации целлюлозы лимонной кислотой, а также появлением в составе модифицированного образца аминогрупп (NH_2 и NH) в результате проведенной последующей модификации целлюлозы. Полосы средней интенсивности в области $1400\text{--}1421\text{ см}^{-1}$ в модифицированном сорбенте могут быть обусловлены валентными колебаниями связи C-N . Сдвиг полос 1166 см^{-1} и 1122 см^{-1} в спектре целлюлозы в положения 1162 см^{-1} и 1109 см^{-1} , соответственно, в спектре композиционного сорбента обусловлен деформационными и валентными колебаниями связи C-O в спиртах, простых и сложных эфирах, а также валентными колебаниями связи C-N в аминах и амидах. Наблюдаемые изменения в спектре композиционного сорбента по сравнению со спектром целлюлозы свидетельствуют о появлении в структуре модифицированного сорбента групп C=O в составе сложноэфирных и карбоксильных, а также amino- и амидных групп.

Таким образом, полученные ИК- спектры свидетельствуют о взаимодействии углеродных нанотрубок с активными группами целлюлозы в процессе модифицирования с образованием нового типа связи в молекуле целлюлозы.

Исследование структуры сорбентов методом СЭМ. В результате модифицирования целлюлозы УНТ были получены материалы, характеризующиеся повышенными сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов. На рис. 5 представлены СЭМ- изображения поверхности углеродных нанотрубок, целлюлозы, обработанной щелочью, а также композиционного сорбента “целлюлоза – УНТ”. На рис. 5(в) можно видеть волокна целлюлозы с нанесенными на их поверхность углеродными нанотрубками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый композиционный сорбент на основе хлопковой целлюлозы и УНТ, получаемый путем модификации целлюлозы

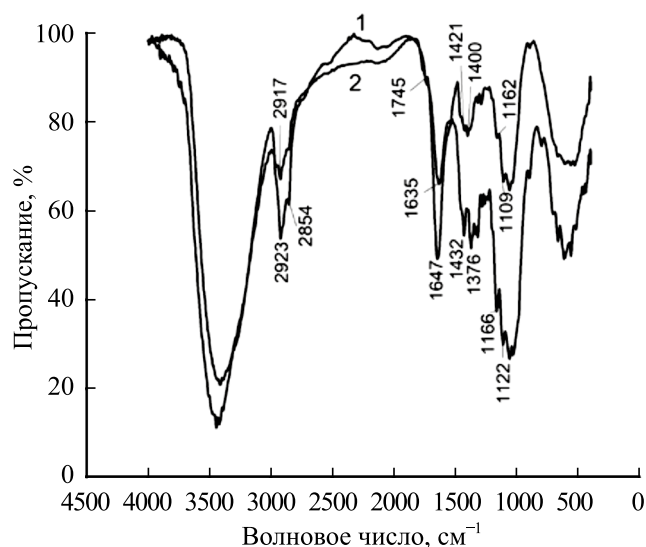


Рис. 4. ИК-спектры хлопковой целлюлозы (1) и модифицированного сорбента (2).

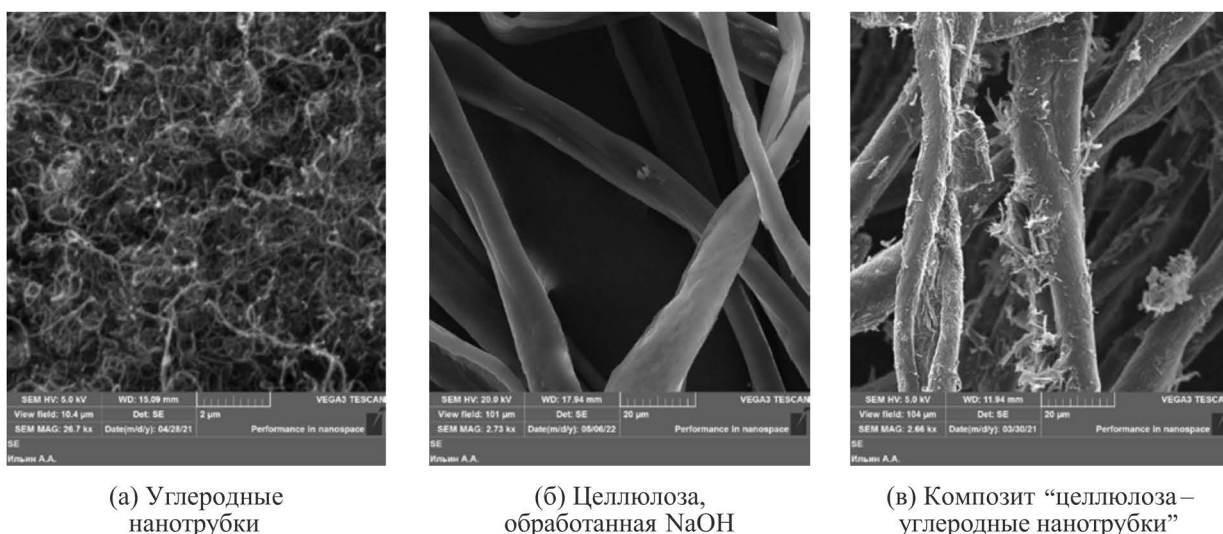


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности УНТ, целлюлозы и композита “целлюлоза – УНТ”.

углеродными нанотрубками. Результаты исследований композита, выполненных с использованием методов ИК- спектроскопии и СЭМ, свидетельствуют о появлении в его структуре сорбционно-активных групп и отражают изменение поверхности в процессе модифицирования. Полученный сорбент обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам меди, не уступающей промышленным катионитам, и может быть использован для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024–0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aldaz B., Figueroa F., Bravo I. // *Rev. Bionatura*. 2020. V. 5. P. 1150–1155.
<https://doi.org/10.21931/RB/2020.05.02.13>.
2. Sall M.L., Diaw A.K.D., Gningue-Sall D., Efremova Aaron, S., Aaron, J.J. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. P. 29927–29942.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>.
3. Hasanpour, M., Hatami, M. // *Adv. Colloid Interf. Sci.* 2020. V. 284. P. 102247.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102247>.
4. Syeda H.I., Yap P.-S. // *Science of the Total Environment*. 2022. V. 807. P. 150606.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150606>
5. Wang G., Xiao H., Liang G., Zhu J., He C., Ma S., Shuai Z., Komarneni S. // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 344. P. 131041.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131041>
6. Deng, S., Long, J., Dai, X., Wang, G., Zhou, L. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. V. 6. P. 1817–1827.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04768>
7. Li Q., Song H., Han R., Wang G., Li A. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 366. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.070>
8. Yang H.-R., Li S.-S., Yang C., An Q.-D., Zhai S.-R., Xiao Z.-Y. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022. V. 607. P. 556–567.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.197>
9. Jung K.-W., Lee S.Y., Choi J.-W., Lee Y.J. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 369 P. 529–541.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.102>
10. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. № 3. С. 360–366.
Prokofev V.Yu., Gordina N.E. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. V. 86. № 3. S. 332–338.
<https://doi.org/10.1134/S1070427213030075>
11. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2011. Т. 54. № 12. С. 77–80.
11. Prokofev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2011. V. 54. № 12. S. 77–80.

12. Rocky M.M.H., Rahman I.M.M., Biswas F.B., Rahman S., Endo M., Wong K.H., Mashio A.S., Hasegawa H. // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 472. P. 144677. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144677>
13. Jiang H., Wu S., Zhou J. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 236. P. 123916.
14. Никифорова Т.Е., Габрин В.А., Разговоров П.Б. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2023. Т. 59. № 3. С. 231–243. DOI: 10.31857/S0044185623700298
15. El-Zawahry M.M., Hassabo A.G., Mohamed A.L. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 248. P. 125940. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125940>
16. Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. № 11. С. 118–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408
16. Meretin R.N., Nikiforova T.E. // *ChemChem-Tech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. № 11. P. 147–155. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408
17. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2015. Т. LIX. №4. С. 76–84.
17. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Odintsova O.I. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. V. 87. № 9. P. 2204–2211. Original Russian Text © T.E. Nikiforova, V.A. Kozlov, O.I. Odintsova, 2015, published in *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2015. V. 59. № 4, pp. 76–84.
18. Thakur V., Sharma E., Guleria A., Sangar S., Singh K. // *Materials Today: Proceedings* 2020. V. 32. P. 608–619. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.756>
19. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Натарева С.В. // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 7. С. 1096–1101.
20. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. // *Журнал Прикладной Химии*. 2007. Т. 80. №. 2. С. 236–241.
21. Rahaman Md.H. Islam Md.A. Islam Md.M. Rahman Md.A., Alam S.M.N. // *Curr. Opin. Green. Sustain. Chem*. 2021. V. 4. P. 100119. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100119>
22. Gomathi T., Susi S., Alam M.M., Al-Sehemi A.G., Radha E., Pazhanisamy P., Vijayakumar S. // *Polymer Testing* 2024. V. 130. P. 108321. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108321>
23. Wang X., Tarahomi M., Sheibani R., Xia C., Wan W. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. V. 241. P. 124472. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124472>
24. Guo Y., He X., Huang C., Chen H., Lu Q., Zhang L. // *Anal. Chim. Acta* V. 2020. V. 1095. P. 99–108.
25. Arsalani N., Bazazi S., Abuali M., Jodeyri S. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 2020. V. 389. P. 112207.
26. Jiang R., Zhu H., Fu Y., Zong E., Jiang S., Li J., Zhu J., Zhu Y. // *Carbohydr. Polym*. 2021. V. 252. P. 117158. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117158>
27. Zhao G., Huang X., Tang Z., Huang Q., Niu F., Wang X. // *Polym. Chem*. 2018. V. 9. № 26. P. 3562–3582. <https://doi.org/10.1039/C8PY00484F>
28. Heng W., Weihua L., Bachagha K. // *Carbohydrate Polymers*. 2023. V. 321. P. 121306. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121306>
29. Birtane H., Urucu O.A., Yildiz N., Çiğil A.B., Kahraman M.V. // *Materials Today Communications*. 2022. V. 30. P. 103144. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103144>
30. Luo X., Zhang J., Tao J., Wang X., Zhao S., Chen Z., Liu S., Li J., Li S. // *Chem. Eng. J*. 2021. V. 416. P. 129486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129486>
31. Ameenur R.S.M., Neerazhagan B.T., Thandapani G., Narayanan S.P., Sheriff I.S.A.K. // *Biomass Conv. Bioref*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02075-8>.
32. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. *Равновесие и кинетика ионного обмена*. / Л.: Химия. 1970. 336 с.
33. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. *Методы оптимизации эксперимента в химической технологии*. / М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
34. Kokol V., Vivod V. *Carbohydrate Polymers*. 2023. V. 318. P. 121134. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121134>
35. Gauss C., Kadivar M., Harries K.A., Savastano H. // *Journal of Cleaner Production* 2021. V. 279. P. 123871 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123871>
36. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. *Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок*. М.: Издательский дом “Спектр”. 2013. 152 с.
37. Hubbe M.A., Azizian S., Douven S. // *BioResources*. 2019. V. 14. № 3. P. 7582–7626.
38. Rocky M.M.H., Rahman I.M.M., Biswas F.B., Rahman S., Endo M., Wong K.H., Mashio A.S., Hasegawa H. // *Chemical Engineering Journal*. 2023. T. 472. P. 144677. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144677>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.422

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР НА СИЛИКАГЕЛЕВЫХ АДСОРБЕНТАХ В ВОДО-МЕТАНОЛЬНОМ ОТХОДЕ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2024 г. З. А. Темердашев^{а,*}, А. С. Костина^а, Э. Г. Рядно^а

^аКубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия
*e-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 28.08.2024 г.

Изучена кинетика термokatалитических превращений метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) в водо-метанольном отходе очистки природного газа на применяемых силикагелевых адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС. Физико-химические характеристики адсорбентов изучили методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопией. Кинетическая реакция термokatалитического превращения метанола в диметиловый эфир на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS имела первый порядок по метанолу, а на адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП-АОС – второй. Оценены значения энергии активации конверсии метанола в ДМЭ на наиболее эффективном силикагелевом адсорбенте АСМ 1 в температурном диапазоне 160°–290°С при скорости потока газа 400 мл/мин, которые составили по Аррениусовской зависимости 27.8 кДж/моль и соотношению Si/Al 50.5 кДж/моль.

Ключевые слова: природный газ, водо-метанольный отход, силикагелевый адсорбент, конверсия метанола, диметиловый эфир, скорость реакции, энергия активации

DOI: 10.31857/S0044185624040042, EDN: LZKKNH

ВВЕДЕНИЕ

При транспортировке природного газа по магистральным газопроводам в условиях низких температур и высокого давления образуются газовые гидраты, приводящие к проблемам эксплуатации магистралей, безопасности и экономичности [1, 2]. В России с целью ингибирования фазового перехода конденсированных паров воды в твердое агрегатное состояние в поток природного газа вводят метанол, который обладает высокой эффективностью и имеет низкую стоимость [1, 3]. Однако по причине токсичности и пожароопасности метанола на стационарных установках термического обезвреживания

(СУТО) осуществляется утилизация водо-метанольных отходов, образованных на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) [3]. Сокращение количества метанола на УПГТ в результате его конверсии в диметиловый эфир (ДМЭ) в присутствии алюминия (катализатора) в составе адсорбентов при 280°–290°С обеспечивает экономию энергозатрат при работе СУТО, а также повышает экологичность технологических процессов [3].

На промышленных УПГТ до содержания капельной влаги ниже 1 ppm природный газ очищают адсорбентами защитного слоя – силикагелевым микропористым влагостойким АСМ ВС, силикагелевым водостойким BASF

КС-Trockenperlen WS и адсорбентом на основе оксида алюминия НИАП-АОС, а пары воды и тяжелых углеводородов C₅₊ удаляют адсорбентами основного слоя – силикагелевым микропористым АСМ и силикагелевым BASF КС-Trockenperlen Н [4].

Каталитическая активность γ-Al₂O₃ обусловлена условиями формирования свойств его поверхностной гидрофобности/гидрофильности в процессе синтеза, которая связана с количеством тетраэдрических центров алюминия и поверхностной кислотностью катализатора [5]. В частности, высокая кислотность алюмосиликатных катализаторов по Бренстеду приводит к увеличению дегидратационной активности

спиртов [6–9]. С другой стороны, высокая кислотность по Бренстеду и Льюису может приводить к образованию большого количества кокса и, следовательно, к быстрой дезактивации катализатора [10].

Для описания кинетики образования ДМЭ в термокаталитических превращениях метанола на цеолитах используют основанные на общем уравнении химического реактора модели [11–13]. Модели расчета скорости конверсии метанола в диметиловый эфир на γ-Al₂O₃ и их математическое описание проводятся по уравнению G. Vergic, которое дает удовлетворительное согласование с экспериментальными данными [14–16] (табл. 1). Кинетическая модель

Таблица 1. Модели расчета скорости конверсии метанола в диметиловый эфир на цеолитах и γ-Al₂O₃ и их математическое описание

Катализатор	Скорость реакции	Модель	Механизм	Ссылка
Н-MFI	$-r_M(T) = k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ (1)	Ленгмюра-Хиншельвуда	Ассоциативный	[11]
ZSM-5	$-r_M = k \left(\frac{K_M C_M}{1 + K_M C_M + K_B C_B + K_D C_D} \right)^2$ (2)	Ленгмюра-Хиншельвуда	Ассоциативный	[12, 13]
	$-r_M = k \frac{K_M C_M}{(1 + K_M C_M + K_B C_B + K_D C_D)^2}$ (3)		Диссоциативный	
	$-r_M = k \frac{K_M C_M^2}{(1 + K_M C_M + K_B C_B + K_D C_D)^2}$ (4)	Ридила-Или	—	
γ-Al ₂ O ₃	$-r_M = \frac{k C_{M0}^2 (X_{Me} - X_M)(X_{Me} - (2X_{Me} - 1)X_M)}{X_{Me}}$ (5)	Ленгмюра-Хиншельвуда	Ассоциативный	[14]
	$-r_M = k \frac{K_M^2 \left(C_M^2 - \frac{C_D - C_M}{K} \right)}{(1 + 2\sqrt{K_M C_M + K_B C_B})^4}$ (6)			[15]
	$-r_M = \frac{k K_M^2 C_M^2}{\left(1 + 2(K_M C_M)^{2/3} + K_B C_B \right)^3}$ (7)			[16]

где k – константа скорости конверсии метанола в ДМЭ;
E_a – энергия активации конверсии метанола в ДМЭ, кДж/моль;
R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);
K_M, K_B и K_D – константа равновесия метанола, воды и ДМЭ соответственно;
C_M, C_B и C_D – концентрация метанола, воды и ДМЭ соответственно;
C_{M0} – концентрация метанола на входе в реактор;
X_{Me} – равновесная конверсия метанола.

Ленгмюра-Хиншельвуда предусматривает ассоциативный и диссоциативный механизмы конверсии (табл. 1). Ассоциативный механизм предполагает адсорбцию метанола на поверхности катализатора за счет водородных связей с кислотными центрами Бренстеда с образованием промежуточных веществ – интермедиатов, при последующем взаимодействии с молекулами метанола из газовой фазы переходящие в ДМЭ [12, 13]. Диссоциативный механизм схож с моделью Или-Ридила [12] и предполагает дегидратацию адсорбированного метанола с образованием поверхностной метоксигруппы, а также ее взаимодействие с молекулой спирта из газовой фазы. В диссоциативном механизме модели Ленгмюра-Хиншельвуда, наряду с образованием ДМЭ, допускается одновременное взаимодействие различных промежуточных веществ, которое в модели Или-Ридила отсутствует [12]. Напрямую выделить конкретный механизм конверсии метанола в ДМЭ (ассоциативный или диссоциативный) в рамках кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда невозможно, поскольку рассчитанные по экспериментальным данным кинетические параметры в обоих случаях обоснованы и удовлетворяют возможным физическим ограничениям [12]. Кроме того, в большинстве исследований для описания кинетики конверсии метанола в ДМЭ применяют модели, основанные на лучшей корреляции экспериментальных и теоретических данных, а также отличающиеся различными допущениями для упрощения реальной термодинамической системы [12, 15, 17].

Основная модель расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ на цеолитах и Al_2O_3 , базирующаяся на общем уравнении химического реактора [11, 18, 19], предусматривает два подхода определения энергии активации: по соотношению Si/Al [11], а также по Аррениусовским зависимостям логарифма константы скорости реакции от обратной температуры [11, 19]. Вану И. с соавторами [18] предложили обобщенную кинетическую модель термодинамических превращений метанола на $\text{H-ZSM-5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая может быть использована для алюмосиликатных катализаторов – модифицированных и немодифицированных цеолитов H-ZSM-5 , мезопористых структурированных материалов MCM-41 , Al-MCM-41 , силикоалюмофосфатов SAPO-34 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2). Рассчитанные значения энергии активации по обобщенной кинетической модели термодинамических превращений [18] удовлетворительно согласуются с опубликованными ранее авторами [15–19, 20–22] (табл. 2).

Наличие воды в УПГТ может существенно влиять на скорость конверсии метанола, что затрудняет установление механизма реакции выбором конкретной кинетической модели [13]. Описанные выше модели расчета скорости конверсии метанола в ДМЭ и их математическая интерпретация относятся к кристаллическим цеолитам и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, возможность их применения для описания термодинамических процессов на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах не очевидна.

Таблица 2. Экспериментальные значения энергии активации конверсии метанола в диметилэфир, рассчитанные с применением различных моделей

Катализатор	E_a , кДж/моль	Условия конверсии метанола в ДМЭ			Si/Al	Ссылка
		T , °C	Скорость, мл/мин	Давление, бар		
H-MFI	49–68	170–250	60–99	1	10–25	[11]
H-ZSM-5/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	104	170–270	3–110	1	40	[18]
H-ZSM-5	69	160–400	13–76	1	10	[19]
Na-ZSM-5 K-ZSM-5	52–55	220–345	80–115	10	20	[20]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ MCM-41 Al-MCM-41	96 55–56 80 110	50–450	10	1	н/д	[21]
SAPO-34/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	100–250	н/д	1–10	н/д	[22]

н/д – нет данных.

Цель настоящей работы — исследование кинетики термokatалитического превращения метанола в ДМЭ на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS и НИАП-АОС, применяемым при очистке природного газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования, вспомогательные материалы и реактивы

Образцы силикагелевых адсорбентов из различных партий следующих марок: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ, СТО 61182334–004–2011 (ООО “Салаватский катализаторный завод”, Россия); адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334–012–2012 (ООО “Салаватский катализаторный завод”, Россия); адсорбент силикагелевый BASF KC-Trockenperlen Н (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия); адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH, Германия); адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС (ООО “Верхневолжский катализаторный завод “РЕАЛ СОРБ”, Россия), ТУ-2163–006–66684193–2013.

Для проведения исследований использовали азот газообразный, ос.ч., метанол, х.ч., ГОСТ 6995–77 (АО “ВЕКТОН”, Россия), серную кислоту, х.ч., ГОСТ 4204–77 (ООО “Сигма Тек”, Россия), аммиак водный, ч.д.а., ГОСТ 3760–79 (ООО “Сигма Тек”, Россия), борную кислоту, ос.ч., ТУ 6–09–597–87 (АО “ЛенРеактив”, Россия), органическое связующее вещество Wax (BGL Lab, Германия).

Подачу модельной смеси азота и метанола при изучении кинетики термokatалитических превращений метанола осуществляли при комнатной температуре генератором азота LCMS 30–1 (Domnick Hunter, Великобритания), обеспечивавшим постоянную концентрацию метанола в подаваемой смеси во времени при различных скоростях потока газа.

Методы анализа исследуемых адсорбентов

Удельную поверхность и удельный объем пор исследуемых адсорбентов определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр-М” (ЗАО “КАТАКОН”, Россия).

Анализ морфологии поверхности адсорбентов проводили методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) на рентгеновском спектрометре с энергетической дисперсией INCA X-Sight (Oxford Instruments Analytical Limited, Великобритания).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом с ускоряющим напряжением 40 кВ, силой тока 30 мА, никелевым фильтром. Диапазон сканирования исследуемых образцов составил 3.00°–70.00° по 2 θ с шагом съемки 0.02°, щель расходимости — D1, рассеивающая щель — S1, приемная щель — 0.3, скорость съемки — 1°/мин.

Элементный состав исследуемых адсорбентов устанавливали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония). Для определения содержания алюминия в образцах формировали таблетки, полученные прессованием измельченного адсорбента с борной кислотой (АО “ЛенРеактив”, Россия) в соотношении 1 : 1. Определение серы в адсорбентах проводили методом добавок. Измельченный порошок адсорбента (1.000 г) сушили до постоянной массы при 105°C, затем смешивали с органическим связующим веществом Wax (BGL Lab, Германия) (0.500 г). После этого в полученную смесь вносили 0.10, 0.20 и 0.80 мл раствора сульфата аммония с концентрацией серы 1.07 мг/мл в образцы адсорбентов марки АСМ, отработавших на УПГТ 9, 21 и 33 месяцев, соответственно. Смесь сушили, гомогенизировали и готовили таблетку. Аналогично готовили образец без добавки сульфата аммония. Условия анализа: атмосфера — вакуум, рентгеновская трубка с родиевым анодом, охлаждаемый жидким азотом, полупроводниковый детектор Si(Li), каналы детектирования — Al-U, S.

Кинетика конверсии метанола

Термokatалитические превращения метанола на силикагелевых образцах проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении в температурном интервале 120°–290°C. Более подробно описание такой установки изложено в [23]. Высушенные до постоянной массы адсорбенты помещали в трубчатый кварцевый реактор, в который из поглотителя Рихтера подавали насыщенный метанолом поток азота со скоростями 400–2000 мл/мин. Для обеспечения контроля протекающих процессов пробы газовой среды отбирались до и после реактора, остатки метанола улавливались в поглотительный сосуд.

Анализ полученных в условиях конверсии метанола продуктов проводили на газовом хроматографе “Кристалл-2000 М” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм с привитой фазой FFAP. Условия хроматографического разделения: температура колонки – 70°C, температура детектора – 230°C, температура испарителя – 200°C, скорость газа-носителя (азота) – 20 см/с, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин. По результатам хроматографического анализа рассчитывали степень конверсии метанола, K , как отношение разности масс метанола, поступившего в реактор m_1 , и на выходе из реактора m_2 , к исходной массе метанола m_1 :

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100. \quad (1)$$

Выход ДМЭ, B , определяли как отношение массы ДМЭ, полученного в эксперименте $m_{\text{пр}}$, к его массе по стехиометрическим расчетам $m_{\text{теор}}$:

$$B = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \times 100 \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ теоретических и экспериментальных исследований различных авторов по конверсии

метанола [11–20] позволяет заключить, что кинетика исследуемых каталитических превращений будет зависеть от структурных свойств адсорбентов, мольного соотношения оксидов кремния и алюминия, температуры конверсии, а также скорости подачи реагентов. В данной работе нами изучены взаимосвязи между значениями вышеперечисленных показателей, а также оценены кинетические характеристики конверсии метанола. Принципиальное отличие изучаемых превращений от описанных ранее процессов заключается в том, что катализирующие процесс конверсии адсорбенты не относятся к алюмосиликатным цеолитам, а являются модифицированными, преимущественно, аморфным оксидом алюминия силикагелями [23]. Поэтому применить напрямую общие уравнения химического реактора модели [11–13] для описания кинетики образования ДМЭ в термодинамических превращениях метанола на цеолитах весьма проблематично.

Рассчитанные структурные свойства образцов по адсорбционным кривым данные удельной поверхности и удельного объема показали, что все они обладают развитой удельной поверхностью 594–752 м²/г и близкими значениями удельного объема пор 0.28–0.35 см³/г за исключением образца на основе оксида алюминия НИАП-АОС (табл. 3). С учетом того, что гетерогенные катализаторы с большой удельной поверхностью используются для достижения максимальной конверсии метанола и выхода ДМЭ,

Таблица 3. Данные по структурным характеристикам, содержанию оксида алюминия и силикатным модулям исследуемых адсорбентов

Марка адсорбента	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	C _{Al₂O₃} , %	Силикатный модуль SiO ₂ /Al ₂ O ₃
АСМ 1	624	0.35	4.6 ± 1.0	35
АСМ 2	660	0.35	4.3 ± 0.3	38
АСМ 3	697	0.33	4.2 ± 0.4	39
АСМ 4	646	0.34	3.9 ± 0.3	42
АСМ 5	654	0.33	3.6 ± 0.9	45
АСМ ВС	752	0.34	13.2 ± 0.4	11
BASF KC-Trockenperlen H 1	681	0.34	3.2 ± 0.2	52
BASF KC-Trockenperlen H 2	684	0.34	3.1 ± 0.6	53
BASF KC-Trockenperlen H 3	687	0.33	3.1 ± 0.5	53
BASF KC-Trockenperlen WS	594	0.28	3.5 ± 0.9	47
НИАП-АОС	328	0.07	98 ± 1	0

а сам процесс протекает на их поверхностях [24], мы предположили, что термокаталитические превращения метанола на исследуемых адсорбентах обусловлены взаимодействием метанола со связанными с алюминием поверхностными ОН-группами. Для проведения такого анализа в табл. 3 сведены структурные характеристики исследуемых адсорбентов, концентрация в них оксида алюминия и рассчитанные значения силикатных модулей образцов.

Силикатный модуль катализатора, рассчитываемый как мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, значительно влияет на скорость конверсии метанола [25]. Значения силикатных модулей для используемых при очистке газа адсорбентов ACM, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS (табл. 3) оказались соизмеримыми с данными высокоэффективных кристаллических цеолитных катализаторов, применяемых при конверсии метанола в углеводороды и ДМЭ [24]. С другой стороны, по своим структурным характеристикам образцы ACM BC и НИАП-АОС представляли фазы бемита, а адсорбенты ACM, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS являются рентгеноаморфными [23]. Можно полагать, что каталитическая

активность изучаемых адсорбентов в данном конверсионном процессе в значительной мере зависит от наличия алюминия с поверхностными ОН-группами.

Лимитирующим показателем каталитической активности адсорбентов в конверсии метанола в ДМЭ является также температура. Проведенные исследования каталитической активности адсорбентов при атмосферном давлении и скорости потока азота 400 мл/мин, насыщенного метанолом, с концентрацией 102 ± 2 мг/л, показали, что продукты конверсии метанола до 150°C не образуются, а выше 160°C наблюдали определенный выход ДМЭ (табл. 4). Из исследуемых адсорбентов наибольшую катализирующую активность проявил силикагелевый образец ACM 1 с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия 4.6%. При 290°C с этим же адсорбентом выход ДМЭ оказался максимальным и составил 40% масс., а данные с кристаллическими образцами ACM BC и НИАП-АОС – ниже (табл. 3 и 4). Необходимо отметить, что исследованные кристаллические адсорбенты используются в процессах газопереработки и были созданы разработчиками для адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа [26].

Таблица 4. Выход диметилового эфира в конверсии метанола при различных температурах на адсорбентах различных марок, % масс.

Марка адсорбента / концентрация Al_2O_3 , %	Температура, $^\circ\text{C}$				
	120	160	200	240	290
ACM 1 / 4.6 ± 1.0	0	9	19	26	40
ACM 2 / 4.3 ± 0.3	0	8	15	32	33
ACM 3 / 4.2 ± 0.4	0	9	14	31	33
ACM 4 / 3.9 ± 0.3	0	10	14	31	32
ACM 5 / 3.6 ± 0.9	0	8	12	28	29
ACM BC / 13.2 ± 0.4	0	5	9	13	14
BASF KC-Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0	7	10	20	21
BASF KC-Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0	6	11	21	21
BASF KC-Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0	7	10	20	20
BASF KC-Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0	5	9	16	17
НИАП-АОС / 98 ± 1	0	2	4	9	10

В проведенных ранее исследованиях нами установлено, что выход ДМЭ в термokatалитических превращениях метанола зависит от скорости насыщенного метанолом потока азота [23]. Максимальную конверсию метанола (90% масс.) и выход ДМЭ (48% масс.) наблюдали на силикагелевом адсорбенте АСМ при скорости

насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин и температуре 290°C. С увеличением скорости потока реакционной смеси выход ДМЭ повышался и было это связано с удалением продуктов термokatалитической реакции [23]. При постоянной концентрации метанола в реакционной смеси (102 ± 2 мг/л) количество образовавшегося ДМЭ не превышало рассчитанное значение его превращения – 73 мг/л, но после достижения максимальной концентрации ДМЭ в единицу времени выход ДМЭ снижался, обусловленный разбавлением газового потока (участок после 1200 мл/мин).

Зависимости конверсии метанола и выхода ДМЭ от времени эксплуатации наиболее эффективного адсорбента АСМ на УПГТ изучали в интервале 120°–290°C при скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин с концентрацией метанола 197 ± 3 мг/л и при атмосферном давлении (рис. 1). В процессе эксплуатации на промышленной установке удельная поверхность и удельный объем пор адсорбентов снижались с 697 (исходный) до 505 (отработавший 33 месяца) м²/г и с 0.33 (исходный) до 0.28 (отработавший 33 месяца) см³/г при постоянстве фазового состава (табл. 5). Уменьшение удельной поверхности снижало каталитическую активность адсорбентов (рис. 1), что связано, по-видимому, с уменьшением количества связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп [27].

Морфологические исследования методом СЭМ в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния показали их равномерное распределение по поверхности адсорбентов (рис. 2).

Из энергодисперсионных спектров адсорбентов видно, что на отработавшем на УПГТ 33 месяца образце появляется 8.7% масс. углерода

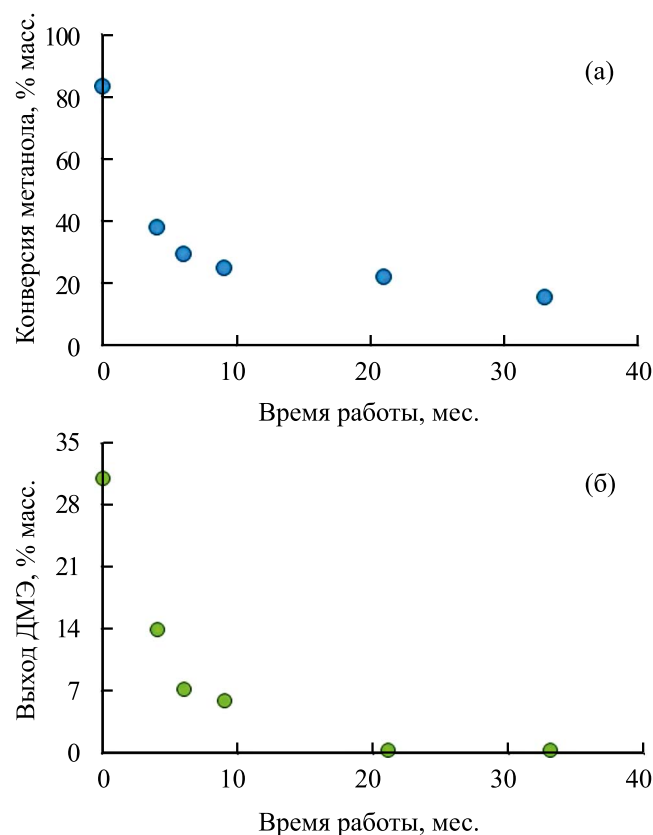


Рис. 1. Конверсия метанола (а) и выход ДМЭ (б) в зависимости от времени эксплуатации адсорбента АСМ 3 на УПГТ при 290°C и скорости потока 1200 мл/мин.

Таблица 5. Данные по структурным характеристикам, содержанию оксида алюминия и фазовому состоянию силикагелевого адсорбента АСМ 3 в процессе эксплуатации

Продолжительность работы адсорбента, мес.	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	C _{Al₂O₃} , %	Фазовое состояние
0	697	0.33	4.2 ± 0.4	Аморфные
4	617	0.29	4.2 ± 0.3	
6	601	0.29	4.3 ± 0.4	
9	590	0.28	4.2 ± 0.4	
21	577	0.28	4.3 ± 0.3	
33	505	0.28	4.2 ± 0.4	

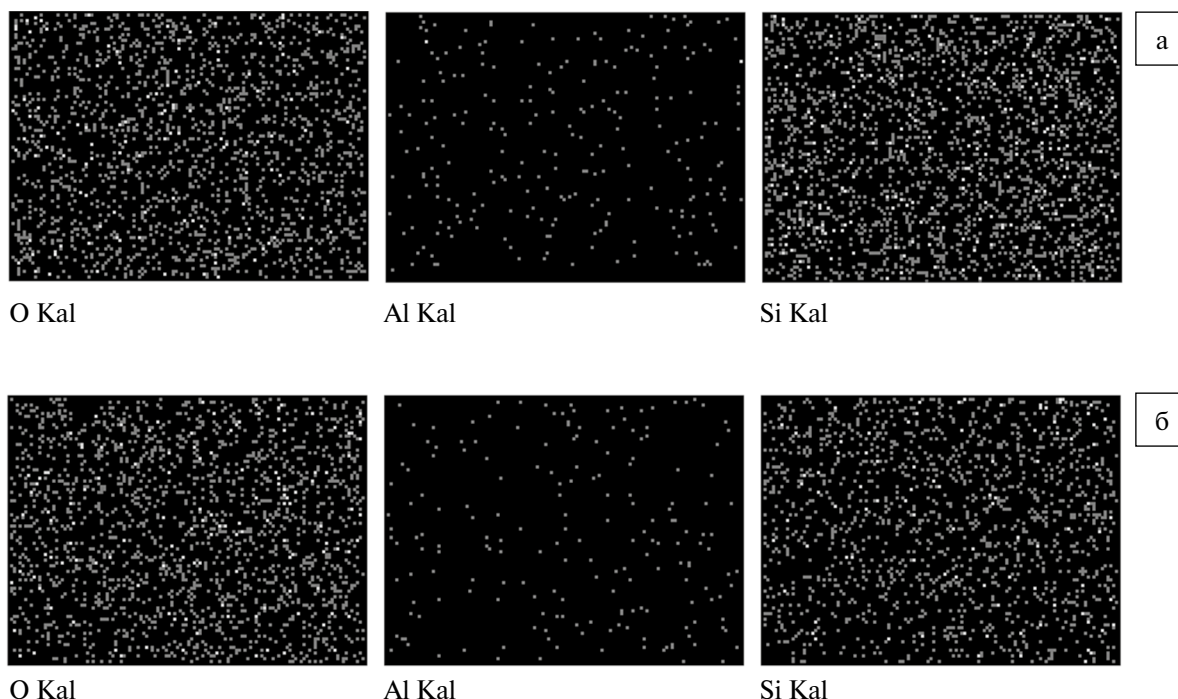


Рис. 2. Поверхности свежего (а) и отработавшего 33 мес (б) силикагелевых адсорбентов АСМ 3 на УПГТ в характеристическом излучении кислорода, алюминия и кремния.

(рис. 3). Данный факт, по-видимому, обусловлен загрязнением адсорбента тяжелыми углеводородами и продуктами их термолитиза на УПГТ, и связан с закоксовыванием поверхности при температурной регенерации. Проведенный ранее синхронный термический анализ отработанных адсорбентов АСМ показал, что в процессе эксплуатации с их поверхности происходит диссоциация и удаление органических компонентов [23]. Удаление сорбированных компонентов с поверхности адсорбента может протекать также путем термолитиза с карбонизацией.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа свежих и отработавших на УПГТ различного времени адсорбентов АСМ 3 показали, что сера также является одним из загрязнителей поверхностей силикагелей и накапливается с увеличением времени их работы на установках. Концентрация серы в адсорбенте АСМ 3 зависела от времени эксплуатации на УПГТ, и менялась от 0.030% (0–6 месяцев) до 0.052% (21 месяц) и 0.137% (33 месяца).

Весьма интересным представляла оценка кинетических характеристик конверсии метанола на адсорбентах в зависимости от их физико-химических характеристик (табл. 1). Были изучены зависимости содержания метанола от времени

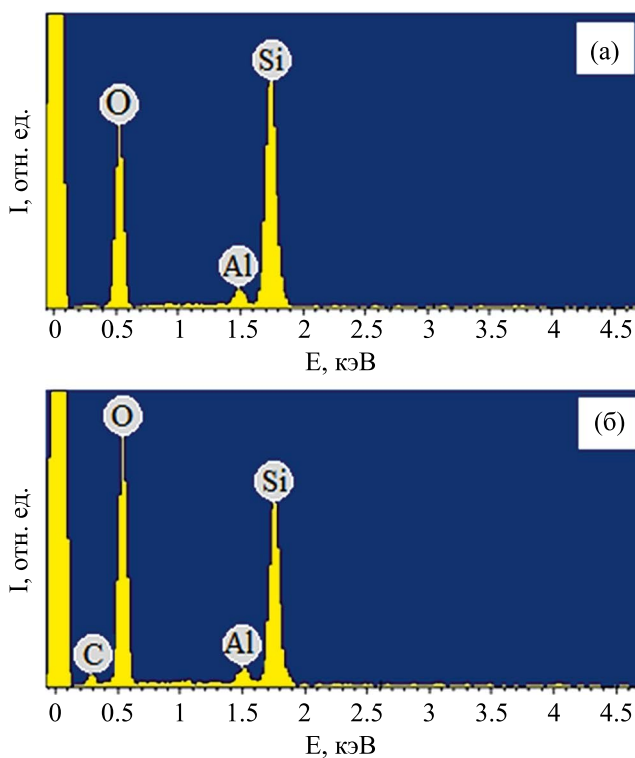


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр свежего (а) и отработавшего 33 мес на УПГТ (б) адсорбентов АСМ 3.

нахождения реакционной смеси в реакторе при 160°–290°С на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS и НИАП-АОС. Каталитические превращения на адсорбентах АСМ 1 и НИАП-АОС (на основе оксида алюминия) оценили по зависимости логарифма концентрации метанола и обратного его содержания от времени нахождения реакционной смеси в реакторе при 290°С, скорости потока насыщенного метанолом азота 400 мл/мин и атмосферном давлении (рис. 4, 5). Полученные зависимости логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе при 160°, 200°, 240° и 290°С на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS соответствовали первому порядку реакции, а для адсорбента на основе оксида алюминия НИАП-АОС – второму.

В табл. 6 представлены параметры оценки скорости конверсии метанола известными моделями для выбора наиболее подходящей в условиях термодинамических превращений метанола на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС. По структурным характеристикам силикагелевых образцов, содержанию оксида алюминия, а также значениям силикатных модулей (табл. 3) к исследуемой системе наиболее близка рассчитываемая общим уравнением химического реактора кинетическая модель для цеолитов Н-MFI [11] (табл. 6). Выбор верхнего значения температуры и скорости потока обосновывали отсутствием в этих условиях побочных продуктов конверсии метанола на кристаллических цеолитах Н-MFI различной кислотности ($\text{Si}/\text{Al} = 10\text{--}25$). Максимальный выход ДМЭ на всех исследованных образцах адсорбентов достигали при атмосферном давлении и температуре 290°С (табл. 4). Для адсорбента АСМ оптимальной оказалась скорость насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/

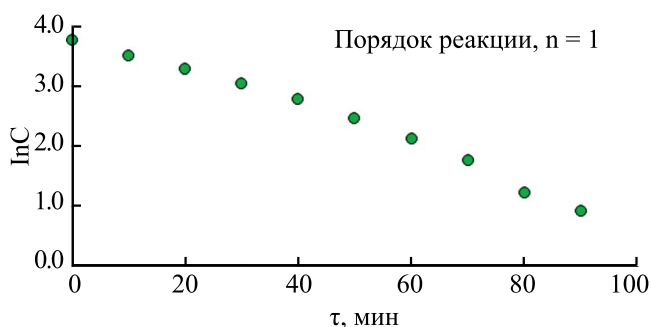


Рис. 4. Зависимость логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе на силикагелевом адсорбенте АСМ 1 при 290°С и скорости потока 400 мл/мин.

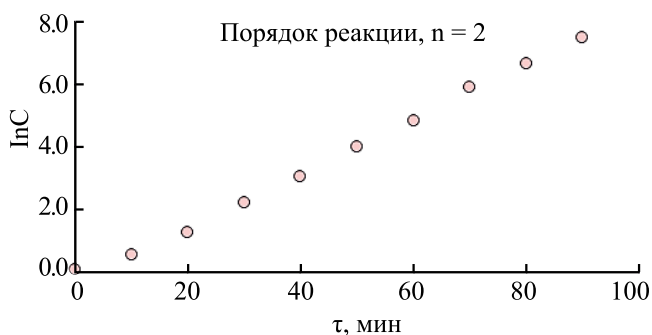


Рис. 5. Зависимость обратного содержания метанола от времени контакта в реакторе на образце оксида алюминия НИАП-АОС при 290°С и скорости потока 400 мл/мин.

мин [23]. В табл. 7 представлены рассчитанные по кинетической модели [11] значения скорости конверсии метанола при скорости потока 400 мл/мин с использованием экспериментальных данных.

Определение энергии активации термодинамических превращений метанола

Таблица 6. Анализ кинетических моделей для расчета скорости конверсии метанола в диметилэфир

Катализатор	Т, °С	Скорость, мл/мин	Давление, бар	Si/Al	Ссылка
Н-MFI	•	•	•	•	[11]
ZSM-5	•	х	•	•	[12]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	•	х	•	х	[14]
	•	х	•	х	[15]
	•	х	•	х	[16]

Параметр учтен (•) / не учтен (х) кинетической моделью.

Таблица 7. Рассчитанные скорости конверсии метанола на адсорбентах в диапазоне 160°–290°С и скорости потока 400 мл/мин, моль/(кг·с)

Марка адсорбента / концентрация Al ₂ O ₃ , %	Температура, °С			
	160	200	240	290
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	0.176	0.196	0.208	0.218
АСМ 2 / 4.3 ± 0.3	0.171	0.186	0.193	0.203
АСМ 3 / 4.2 ± 0.4	0.171	0.184	0.193	0.202
АСМ 4 / 3.9 ± 0.3	0.171	0.183	0.191	0.193
АСМ 5 / 3.6 ± 0.9	0.166	0.173	0.183	0.186
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	0.134	0.139	0.149	0.151
BASF KC-Trockenperlen H 1 / 3.2 ± 0.2	0.139	0.146	0.153	0.153
BASF KC-Trockenperlen H 2 / 3.1 ± 0.6	0.137	0.144	0.149	0.151
BASF KC-Trockenperlen H 3 / 3.1 ± 0.5	0.136	0.144	0.151	0.153
BASF KC-Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	0.094	0.099	0.104	0.106
НИАП-АОС / 98 ± 1	0.092	0.099	0.104	0.106

на адсорбентах проводили по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры и по соотношению Si/Al в рамках кинетической модели [11]. Для всех адсорбентов характер полученных зависимостей оказался одинаковым. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости конверсии метанола на силикагелевом адсорбенте АСМ 1 в диапазоне 160°–290°С приведена на рис. 6. Рассчитанные значения энергий активации конверсии метанола на исследуемых адсорбентах сведены в табл. 8.

Рассчитанные значения E_a для исследуемых адсорбентов с использованием Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости

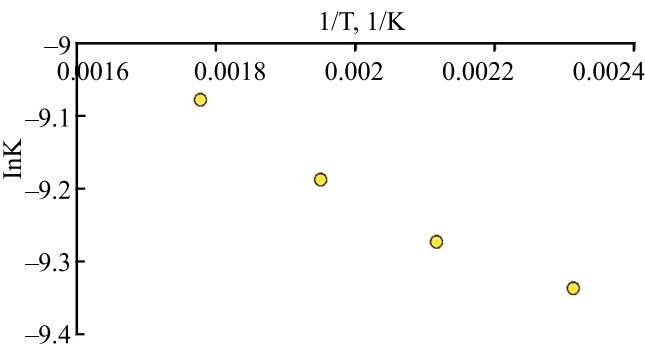


Рис. 6. Аррениусовская зависимость логарифма константы скорости конверсии метанола на адсорбенте АСМ 1 в диапазоне 160°–290°С при скорости потока 400 мл/мин.

Таблица 8. Значения энергий активации конверсии метанола на адсорбентах в диапазоне 160°–290°С при скорости потока 400 мл/мин

Марка адсорбента / концентрация Al_2O_3 , %	E_a , кДж/моль	
	По Аррениусовской зависимости	По соотношению Si/Al
АСМ 1 / 4.6 ± 1.0	27.8	50.5
АСМ 2 / 4.3 ± 0.3	33.2	52.1
АСМ 3 / 4.2 ± 0.4	33.9	52.4
АСМ 4 / 3.9 ± 0.3	39.3	54.2
АСМ 5 / 3.6 ± 0.9	39.6	55.7
АСМ ВС / 13.2 ± 0.4	42.1	79.2
BASF KC-Trockenperlen Н 1 / 3.2 ± 0.2	41.5	47.9
BASF KC-Trockenperlen Н 2 / 3.1 ± 0.6	41.3	47.3
BASF KC-Trockenperlen Н 3 / 3.1 ± 0.5	41.3	47.3
BASF KC-Trockenperlen WS / 3.5 ± 0.9	50.5	49.8
НИАП-АОС / 98 ± 1	78.9	197.4

реакции от обратной температуры находятся в пределах 27.8–78.9 кДж/моль, а с применением модели по соотношению Si/Al – 50.5–197.4 кДж/моль (табл. 8). По полученной взаимосвязи энергии активации и скорости реакции установили, что скорость конверсии метанола в ДМЭ на силикагеле АСМ 1 максимальна при 290°С и составила 0.218 моль/(кг·с), а значения энергии активации, рассчитанные по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al, оказались равными 27.8 и 50.5 кДж/моль, соответственно (табл. 8).

На примере образцов адсорбента АСМ 3 оценили изменения значения энергии активации в зависимости от отработавших различное время на УПГТ при 290°С и скорости потока 1200 мл/мин (табл. 9). Рассчитанные значения энергии активации подтвердили увеличение E_a и снижение каталитической активности адсорбента во времени работы адсорбента АСМ 3 на УПГТ (рис. 1, табл. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические характеристики термодокаталитических превращений метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) в водо-метанольном отходе очистки природного газа с использованием силикагелевых адсорбентов АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н, BASF KC-Trockenperlen WS и НИАП-АОС – удельная поверхность, удельный объем пор, концентрация оксида алюминия и фазовый состав, изучили

Таблица 9. Значения энергий активации конверсии метанола на отработавших различное время на УПГТ адсорбентах АСМ 3 в диапазоне 160°–290°С и скорости потока 1200 мл/мин

Время работы адсорбента на УПГТ, мес.	0	4	6	9	21	33
E_a , кДж/моль	25.2	79.7	100.8	118.5	135.7	136.3

в диапазоне 160–290°С при различных скоростях потока и атмосферном давлении. Конверсия метанола и выход диметилового эфира возрастали с повышением температуры и скорости потока. Установили порядок реакции термодокаталитического превращения метанола в диметиловый эфир: для адсорбентов АСМ, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen Н и BASF KC-Trockenperlen WS он отвечал первому порядку по метанолу, а адсорбента на основе оксида алюминия НИАП-АОС – второму. Изучили взаимосвязи между энергией активации и скоростью конверсии метанола на исследуемых образцах, наиболее эффективным оказался силикагелевый адсорбент АСМ 1 с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия 4.6%, скорость конверсии метанола составила 0.218 моль/(кг·с) при 290°С, а рассчитанные по Аррениусовской зависимости и соотношению Si/Al значения энергии активации при скорости потока 400 мл/мин составили 27.8 и 50.5 кДж/моль соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ (проект EZEN-2023–0006 от 13.01.2023 г.) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катаев К.А. // Всероссийский журнал научных публикаций. 2011. Т. 2. № 1. С. 22.
2. Saberi A., Alamdari A., Shariat A. et al. // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 110.
3. Темердашев З.А., Руденко А.В., Колычев И.А. и др. // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 8. С. 17.
4. Темердашев З.А., Костина А.С., Рядно Э.Г. и др. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 388.
5. Sung D.M., Kim Y.H., Park E.D. et al. // Res. Chem. Intermed. 2010. V. 36. № 6–7. P. 653.
6. Magzoub F., Li X., Lawson S. et al. // Fuel. 2020. V. 280. ID 118628.
7. Zeng L., Wang Y., Mou J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 33. P. 16500.
8. Pattnayak A., Madhu N., Panda A.S. et al. // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. № 2. P. 8184.
9. Wan Z., Li G.K., Wang C. et al. // Catal. Today. 2018. № 314. P. 107.
10. Boon J., van Kampen J., Hoogendoorn R. et al. // Catal. Commun. 2019. V. 119. P. 22.
11. Migliori M., Aloise A., Giordano G. // Catal. Today. 2014. V. 227. P. 138.
12. Trypolskyi A., Zhokh A., Gritsenko V. et al. // Chem. Pap. 2021. V. 75. P. 3429.
13. Zhokh O.O., Trypolskyi A.I. // Theoretical and experimental chemistry. 2021. V. 57. № 3. P. 220.
14. Tian Y., Abed A.M., Aljeboree A.M. et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 12. ID 104287.
15. Bercic G., Levec J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 4. P. 1035.
16. Moradi G., Yaripour F., Abbasian H. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2010. V. 27. P. 1435.
17. Sierra I., Ereña J., Aguayo A.T. et al. // Chem. Eng. 2013. V. 32. P. 613.
18. Banu I., Ganea R., Vasilievici G. et al. // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 8. P. 8689.
19. Armenta M.A., Maytorena V.M., Flores-Sánchez L.A. et al. // Fuel. 2020. V. 280. ID 118545.
20. Ha K.S., Lee Y.J., Bae J.W. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2011. V. 395. № 1–2. P. 95.
21. Barbarossa V., Viscardi A., Di Nardo R. et al. // J. of Chemical Technology Biotechnology. 2020. V. 95. № 6. P. 1739.
22. Pop G., Bozga G., Ganea R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 15. P. 7065.
23. Темердашев З.А., Костина А.С., Руденко А.В. и др. // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 5. С. 570.
24. Bateni H., Able C. // Catal. Ind. 2019. V. 11. P. 7.
25. Mei C., Wen P., Liu Z. et al. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 243.
26. Кондауров С.Ю., Артемова И.И., Никушева М.И. и др. // Газовая промышленность. 2011. № 12. С. 26.
27. Osman A.I., Abu-Dahrieh J.K. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 1236.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183

**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ
СИЛИКАГЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ТЕРБИЕМ, ДИСПРОЗИЕМ,
ЛАНТАНОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ, МЕТОДОМ
ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2024 г. А. А. Токранов^а, Е. О. Токранова^{а,*}, Р. В. Шафигулин^а, А. В. Буланова^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева
ул. Московское шоссе, д.34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: fileona@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2023 г.

После доработки 24.12.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2024 г.

С помощью газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства синтезированного темплатным методом мезопористого силикагеля, модифицированного мезопористого силикагеля, допированного тербием, диспрозием, лантаном и модифицированного никелем (Tb–Ni/МС, Dy–Ni/МС, La–Ni/МС). Текстуальные характеристики полученных материалов исследованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP), рентгено-фазового анализа (РФА), рентгено-структурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом обращенной газовой хроматографии получены термодинамические характеристики адсорбции (дифференциальные теплоты и энтропии) тестовых органических соединений. Установлено, что природа допанта приводит к изменениям теплот адсорбции для соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий. Показано, что мезопористые силикагели, допированные диспрозием, тербием и модифицированные никелем, усиливают дисперсионные взаимодействия линейных углеводородов с поверхностью сорбента; теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям выше на мезопористом силикагеле, допированном лантаном и модифицированным никелем.

Ключевые слова: обращенная газовая хроматография, термодинамика адсорбции, мезопористые силикагели, модифицирование никелем, допирование редкоземельными металлами

DOI: 10.31857/S0044185624040053, **EDN:** LZJPHI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в газовой хроматографии широко распространены адсорбенты на основе мезопористого силикагеля, свойства которого улучшают модифицированием поверхности материала различными переходными и редкоземельными металлами [1].

Среди различных методов получения мезопористых материалов, предложенных до настоящего времени, одним из простых и универсальных методов является темплатный метод.

Варьируя условия темплатного синтеза, такие как природа темплата, pH, температура, давление и др. можно получать пористые структуры с заданными характеристиками: высокой адсорбционной емкостью и высокой селективностью по отношению к различным веществам [2–7]. Материалы на основе мезопористого силикагеля обладают развитой пористой структурой, характеризуются механической прочностью, термической стойкостью, устойчивостью при воздействии органических растворителей [8, 9].

Согласно различным исследованиям [10], на поверхности силикагеля имеется несколько типов групп: силанольные группы, силоксановые мостики. За счет образования водородных связей силанольные группы могут присоединять молекулы воды. На реакционную способность силикагеля оказывают влияние наличие в их структуре металлов, а также адсорбированная вода [11].

Анализ литературных данных последних десятилетий позволил сделать вывод о том, что одним из способов улучшения характеристик адсорбентов и катализаторов на основе мезопористого силикагеля является допирование [12–14]. В статье, посвященной изучению влияния промотирующей добавки металлов различной природы, было выявлено, что наилучшими показателями обладал катализатор на основе силикагеля, допированного лантаном [12]. В ряде статей приводятся данные о том, что введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в структуру материала приводит не только к увеличению его активности, но и селективности [14–16]. Среди множества различных материалов, содержащих РЗЭ, твердые вещества, содержащие лантан [12, 13, 16, 17, 18], тербий [19] и диспрозий [20, 21] привлекли особое внимание в области гетерогенного катализа.

В ряде работ обнаружено, что при добавлении редкоземельного элемента увеличивается дисперсность металла на поверхности материала, что приводит к образованию большего количества активных центров [22, 23].

Одним из способов модифицирования поверхности силикагеля является пропитывание его растворами солей металлов с последующим высушиванием при комнатной температуре и прокаливанием. В качестве модифицирующих материалов для мезопористых силикагелей, допированных РЗЭ, используются различные d-металлы [22–25].

Мезопористые силикагели, модифицированные различными металлами, часто применяются в качестве адсорбентов различных газов [26, 27]. Кроме того, композиты на основе силикагелей могут использоваться в качестве адсорбентов для физиологически активных веществ, таких как витамины и аминокислоты [28–30]. Часто мезопористые силикагели используются в качестве подложки для получения катализаторов различных процессов [31–35, 36].

Целью работы являлось изучение и сравнение адсорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных тербием, диспрозием, лантаном и модифицированных никелем методом обращенной газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Текстурные и морфологические характеристики синтезированных образцов

Методом темплатного синтеза были получены образцы мезопористого силикагеля (МС), допированного тербием, лантаном, диспрозием и модифицированного никелем (Tb–Ni/МС, La–Ni/МС, Dy–Ni/МС). Методика синтеза мезопористого силикагеля, допированного редкоземельным элементом и модифицированного переходными металлами подробно описаны в работах [37–40].

Основные стадии синтеза включают в себя растворение темплата цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) в водно-спиртовом растворе при интенсивном перемешивании, добавление тетраэтоксисилана (ТЭОС). При допировании мезопористого силикагеля Tb, Dy или La на стадии перемешивания ЦТАБ и ТЭОС производили добавление соли соответствующего металла и раствором аммиака доводили pH смеси до 10. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч и высушивали на воздухе 24 часа. Высушенный образец помещали на 5 часов в автоклав высокого давления (NoaLabShaker2.0/Shaker2.1) при 115°C и 5 атм, после чего полученные образцы, отфильтровывали и промывали деионизированной водой. Темплат удаляли температурной обработкой в муфельной печи в течение 5 ч при 650°C.

При модифицировании никелем образец Tb/МС, Dy/МС или La/МС помещали в водно-спиртовой раствор хлорида никеля при постоянном перемешивании. Для восстановления никеля полученные образцы подвергали температурной обработке в токе водорода при 450°C в течение 2-х часов.

Текстурные характеристики образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1.

Из полученных изотерм адсорбции были рассчитаны удельная поверхность материалов по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ), средний размер пор, общий объем пор и распределение мезо- и макропор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВНН).

Для подтверждения структуры некоторых образцов мезопористых силикагелей проводили рентгенофазовый анализ (XRD) с использова-

нием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (Cu – K α излучение, $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$).

Наличие металлов в полученных образцах доказывали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Количественное определение образцов проводили методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP).

Размеры и форму частиц, полученных мезопористых силикагелей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с применением электронного микроскопа CarlZeiss EVO 50.

Изучение адсорбционных свойств Tb–Ni/MC, Dy–Ni/MC, La–Ni/MC

Адсорбционные свойства мезопористых кремнезёмов изучали методом обращенной газовой хроматографии на газовом хроматографе TraceGC с пламенно-ионизационным детектором в интервале температур 423–443 К. В качестве газа-носителя использовали гелий особой чистоты; металлическую насадочную колонку длиной 50,2 см и внутренним диаметром 2 мм.

Адсорбатами были: нормальные алканы (C₆ – C₉), метанол, этанол, бензол, нитрометан, ацетон, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, циклогексен, диэтиловый эфир, ацетонитрил.

Из температурных зависимостей констант Генри рассчитывали теплоту адсорбции и стандартные молярные изменения энтропий.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывали по уравнению [36]:

$$K_{1,c} = \frac{V_N}{W_a \cdot S_{уд}}, \quad (1)$$

где W_a – масса адсорбента; $S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента.

В работе определяли константы Генри адсорбции $K_{1,c}$ (см³/м²) при различных температурах, на основании которых по уравнению [36]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\overline{Q}_1}{RT} + \frac{\overline{\Delta S}_{1,c}^0}{R} + 1. \quad (2)$$

Рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции $\overline{Q}_1$ и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции) $\overline{\Delta S}_{1,c}^0$. Для расчета энтропии при адсорбции применяли следующие стандартные состояния – концентрация в газовой фазе $C_g = 1$ мкмоль/см³ и концентрация на поверхности адсорбента $\Gamma = 1$ мкмоль/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены текстурные характеристики для полученных мезопористых силикагелей, рассчитанные из полученных изотерм адсорбции-десорбции азота (рис.1).

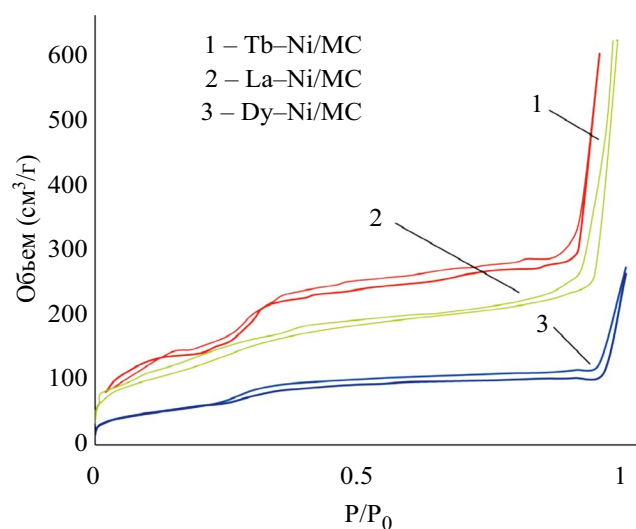


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота образцов Tb–Ni/MC, Dy–Ni/MC, La–Ni/MC.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор для MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC, Dy–Ni/MC

Образец	S (BET) (м²/г)	V _{пор} (BJH des) (см³/г)	D _{эф} (BJH des) (nm)	D _{эф} (DFT) (nm)	V _{пор} (DFT) (см³/г)	T-plot	
						S _{micro} (м²/г)	V _{micro пор} (см³/г)
MC	600 ± 30	0.828	<4	2.38	0.44	456	0.277
Tb–Ni/MC	585 ± 30	0.911	4.0	—	—	768	0.51
La–Ni/MC	467 ± 25	0.783	3.4	2.38	0.489	266	0.150
Dy–Ni/MC	215 ± 12	0.298	4.0	2.40	0.426	245	0.112

Введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее модифицирование допированных образцов никелем приводит к значительному уменьшению удельной поверхности в случае Dy–Ni/MC (с 600 до 250 м²/г). При допировании тербием и лантаном удельная площадь поверхности уменьшается незначительно.

Наличие характеристического пика в малоугловой области дифрактограмм образцов La–Ni/MC и Dy–Ni/MC свидетельствует о наличии в структурах синтезированных мезопористых силикагелей упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа MCM-41 (рис.4). Наличие никеля в виде металлической фазы подтверждается соответствующими рефlekсами ($2\theta = 44,5, 51.9, 76.4$) на дифрактограммах. Наличие этих рефlekсов соответствует кубической гранецентрированной ячейке металлического никеля с индексами Бравэ (111), (200) и (220) соответственно. Редкоземельные металлы на диф-

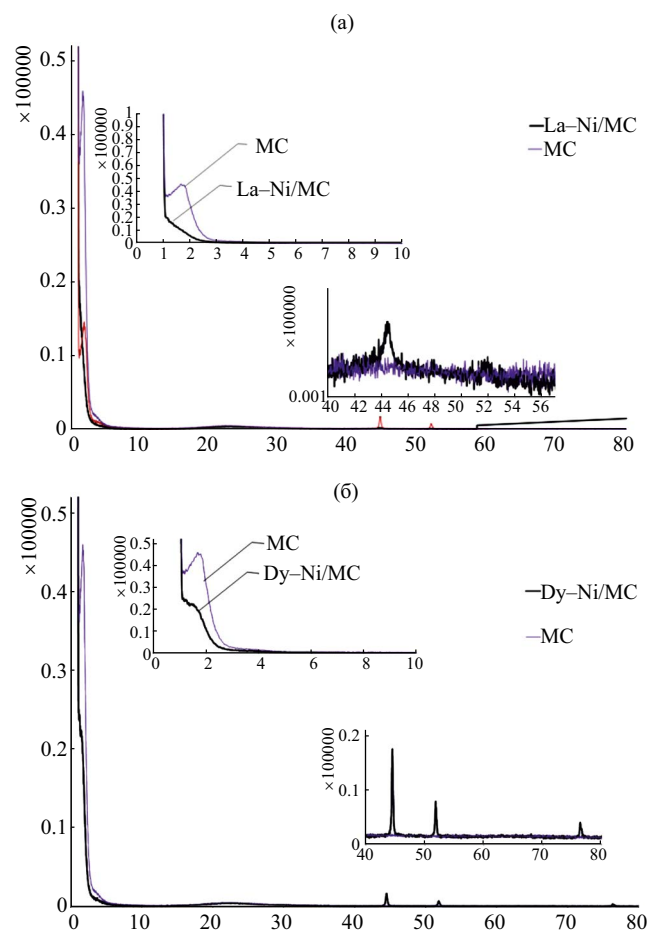


Рис. 2. Дифрактограмма образцов MC, La–Ni/MC (а) и Dy–Ni/MC (б).

рактограммах обнаружить не удалось, в виду их низкой концентрацией в матрице силикагеля (меньше 2%, масс.).

Качественный состав полученных образцов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (рис. 3).

Количественное определение концентрации металлов осуществляли методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) (табл. 2)

Установлено, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической; средний размер

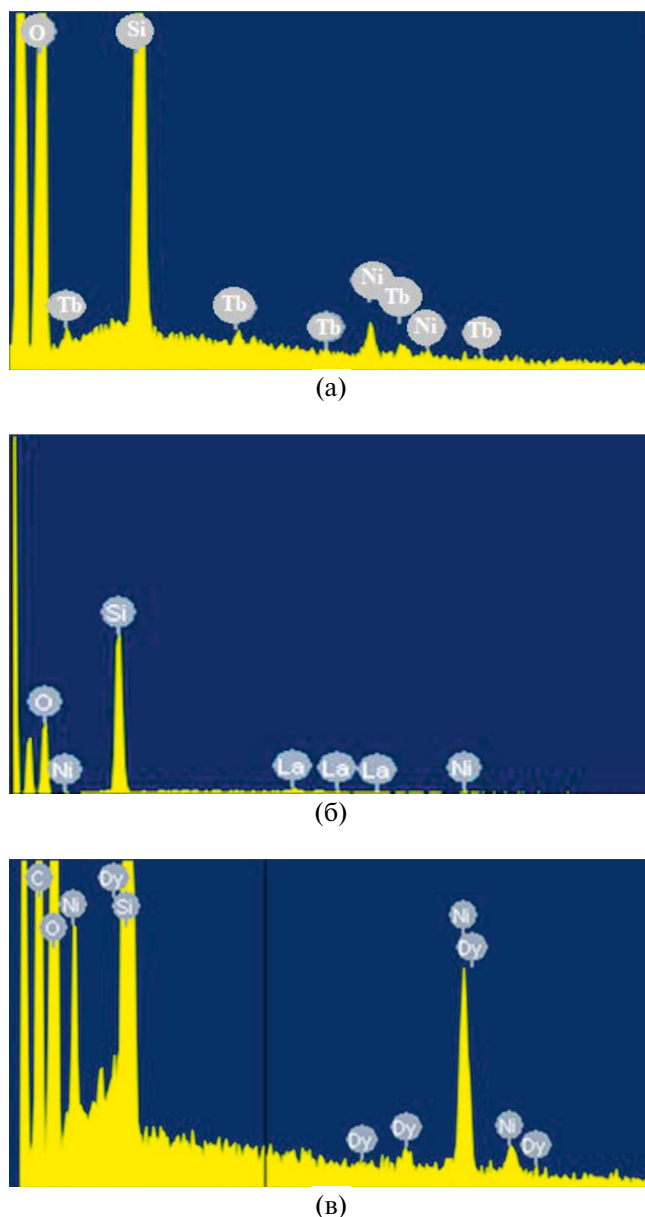


Рис. 3. РФА-спектр для образцов: (а) Tb–Ni/MC, (б) La–Ni/MC, (в) Dy–Ni/MC.

Таблица 2. Концентрации металлов в синтезированных образцах

Образец	Концентрация d-металла	Концентрация редкоземельного элемента
Tb–Ni/MC	Ni – 7% масс.	Tb – 1,4% масс.
Dy–Ni/MC	Ni – 7% масс.	Dy – 1,3% масс.
La–Ni/MC	Ni – 7% масс.	La – 1,8% масс.

частиц для образцов Tb–Ni/MC, La–Ni/MC, Dy–Ni/MC составляет 350, 100, 220 нм соответственно (рис. 4).

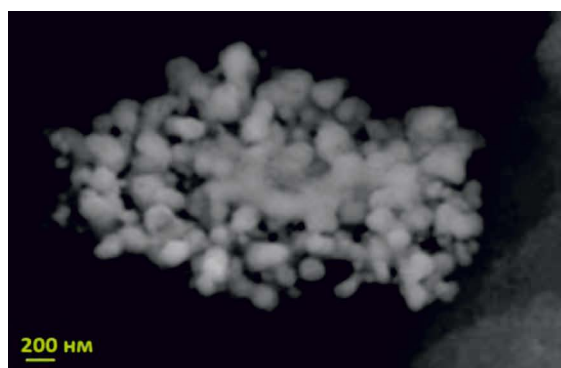
На рис. 5 представлены температурные зависимости констант Генри для модельных адсорбатов на исследуемых MC.

В табл. 3 представлены значения теплот адсорбции ($\overline{Q}_1$), изменения дифференциальных энтропий адсорбции ($\Delta \overline{S}_1^o$) тестовых органических соединений, рассчитанные на основании температурных зависимостей констант Генри.

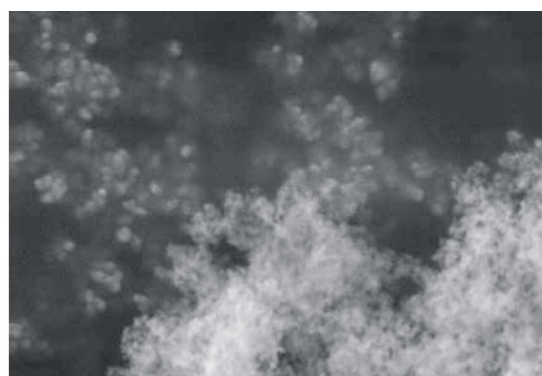
На рис. 6 и 7 приведены сравнительные диаграммы по теплотам адсорбции тестовых органических адсорбатов на Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC.

Диспрозий и тербий в качестве допантов кремнеземной матрицы позволяют увеличить склонность этих материалов к дисперсионным взаимодействиям линейных углеводородов, по сравнению с материалом на основе лантана. Однако для бензола установлена обратная закономерность, что вероятно связано как с текстурными характеристиками, так и с особенностью электронной структуры атомов лантана.

Выявлено, что теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям на La–Ni/MC выше, чем на Dy–Ni/MC и Tb–Ni/MC. Установлено, что теплоты адсорбции для спиртов на материале La–Ni/MC значительно выше, чем на других допированных кремнеземах: разница между теплотами этанола на La–Ni/MC и Dy–Ni/MC составляет порядка 25 кДж/моль. На адсорбентах Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC наблюдается инверсия теплот адсорбции для метанола и эта-



(a)



(б)



(в)

Рис. 4. СЭМ – фотографии образцов (a) Tb–Ni/MC, (б) La–Ni/MC, (в) Dy–Ni/MC.

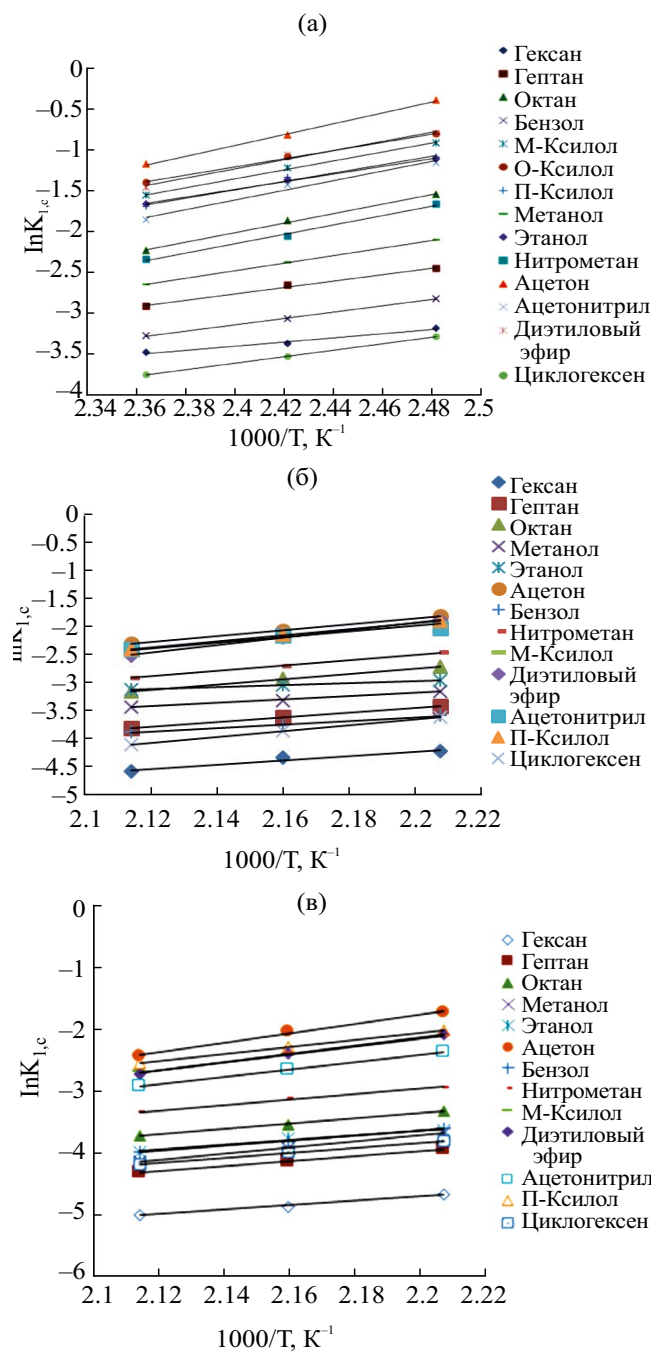


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на (а) La–Ni/MC, (б) Dy–Ni/MC, (в) Tb–Ni/MC.

нола, а для La–Ni/MC теплоты практически совпадают. Для материала Dy–Ni/MC этот эффект можно связать с низкой величиной объема пор, что может привести к некоторым затруднениям в проникновении в нее молекул этанола. Молекулы метанола вероятно проникают в эти поры более легко. Для других материалов, инверсия теплот

Таблица 3. Величины $\overline{Q}_1$ (кДж/моль) и $\overline{\Delta S}_1^0$ (Дж/(моль*К)) для тестовых адсорбатов на Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC

Сорбат	Tb–Ni/MC		Dy–Ni/MC		La–Ni/MC	
	$\overline{Q}_1$	$-\overline{\Delta S}_1^0$	$\overline{Q}_1$	$-\overline{\Delta S}_1^0$	$\overline{Q}_1$	$-\overline{\Delta S}_1^0$
Гексан	30.6	117.1	31.3	112.4	20.9	78.7
Гептан	34.7	111.3	35.3	114.5	32.6	101.3
Октан	39.5	116.5	40.2	119.5	45.9	133.2
Метанол	26.2	88.2	24.7	89.1	38.5	113.2
Этанол	20.7	84.4	14.8	65.7	39.2	106.6
Бензол	24.8	102.9	26.3	96.3	32.2	103.5
Нитрометан	42.3	120.9	39.5	116.1	47.7	132.4
Ацетон	48.2	134.1	43.8	120.2	55.4	140.9
м-Ксилол	40.2	124.7	43.8	117.5	45.5	120.5
Диэтиловый эфир	57.1	159.4	55.6	146.8	46.7	122.6
Ацетонитрил	37.1	101.8	33.1	98.1	49.1	131.5
п-Ксилол	38.5	115.8	44.8	123.0	42.7	115.1
Циклогексен	40.4	110.7	43.1	133.5	34.6	113.5

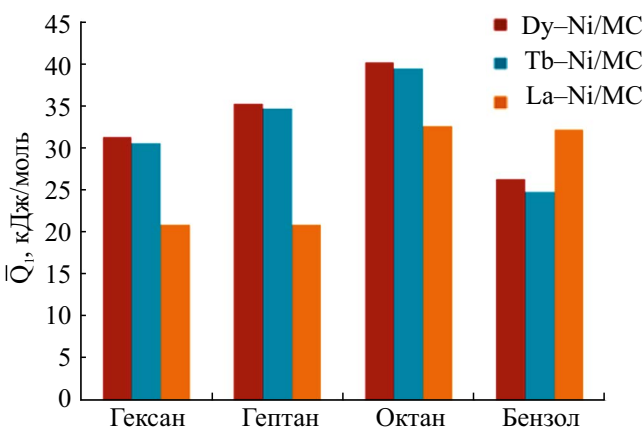


Рис. 6. Влияние допанта на величины теплот ($\overline{Q}_1$) адсорбции углеводородов на адсорбентах Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC.

адсорбции спиртов можно связать с электронным строением редкоземельного металла. Таким образом, показано, что допирование кремнеземной матрицы приводит к значительному увеличению склонности материалов к селективной адсорбции спиртов или других соединений способных к образованию водородных связей.

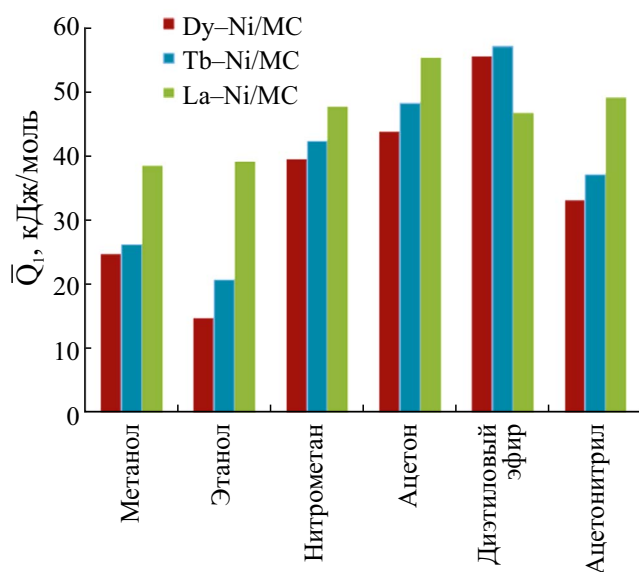


Рис. 7. Влияние допанта на величины теплот ($\bar{Q}_1$) адсорбции соединений, склонных к различным типам межмолекулярных взаимодействий на адсорбентах Dy–Ni/MC, Tb–Ni/MC, La–Ni/MC.

На основании теплот адсорбции нитрометана, ацетонитрила и ацетона можно сделать вывод о том, что склонность к донорно-акцепторным и диполь-дипольным взаимодействиям растет в следующем ряду синтезированных материалов: Dy–Ni/MC < Tb–Ni/MC < La–Ni/MC.

Теплота адсорбции диэтилового эфира на силикагеле, допированном лантаном, ниже, чем для образцов, допированных тербием и диспрозием. Вероятно это связано с тем, что диэтиловый эфир взаимодействует с поверхностью за счет сильных донорно-акцепторных сил с незаполненной f-оболочкой ионов тербия и диспрозия.

Таким образом, наиболее селективным материалом к большинству соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий, является La–Ni/MC.

Линейные зависимости между стандартными термодинамическими величинами могут наблюдаться при процессе адсорбции при реализации газо-адсорбционного процесса. В основном компенсационные зависимости наблюдаются для соединений, склонных к одному типу межмолекулярных взаимодействий, например, в ГАХ это сильные дисперсионные взаимодействия с неполярным адсорбентом. Однако при реализации какого-либо специфического процесса взаимодействия линейность может нарушаться.

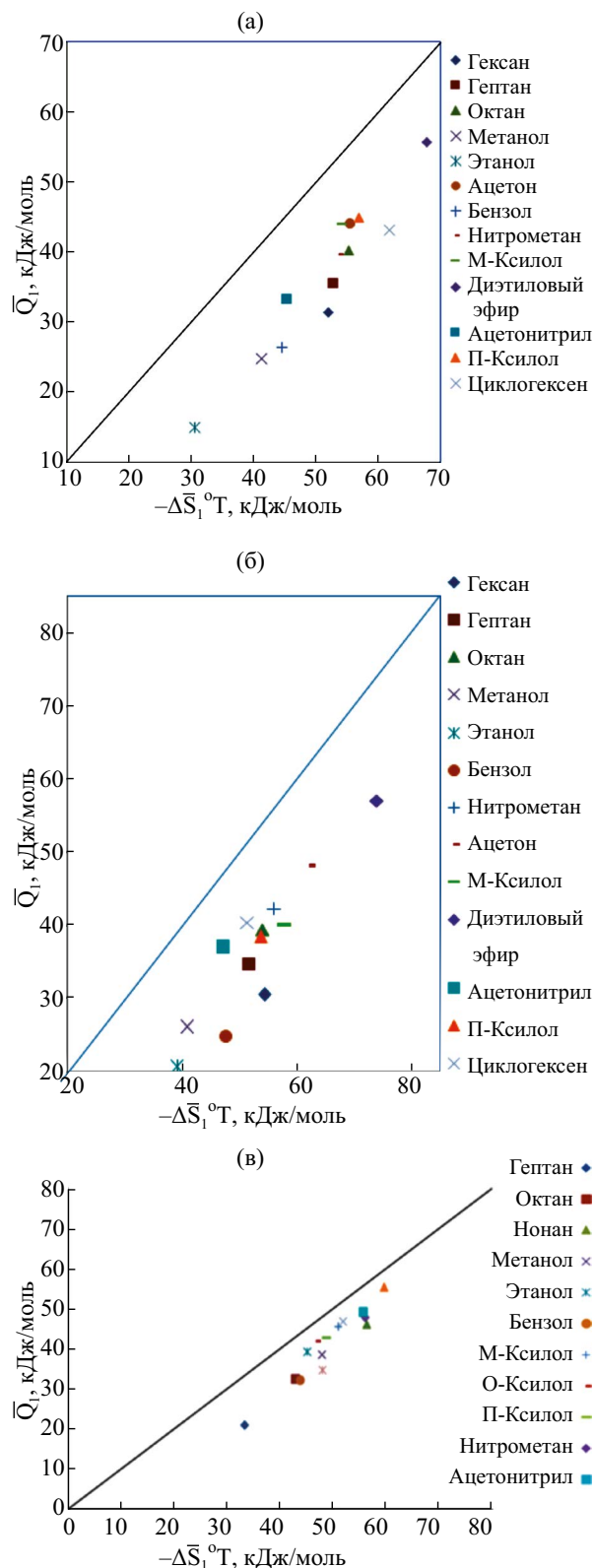


Рис. 8. Термодинамические компенсационные зависимости между теплотой адсорбции и изменением мольной энтропии адсорбции тестовых адсорбатов: (а) Dy–Ni/MC, (б) Tb–Ni/MC, (в) La–Ni/MC.

На рис.8 приведены компенсационные зависимости между теплотой и молярной энтропией адсорбции (с одинаковой размерностью) для тестовых адсорбатов на Dy–Ni/МС, Tb–Ni/МС, La–Ni/МС.

Выявлено, что определяющую роль при адсорбции тестовых соединений на Dy–Ni/МС, Tb–Ni/МС и La–Ni/МС играет энтропийный фактор. Вероятно, это связано с тем, что материалы являются мезопористыми и для реализации процесса адсорбции первичным является проникновение в объем поры. Компенсационная зависимость в явном виде лучше прослеживается на мезопористом материале Dy–Ni/МС.

Установлено, что природа допанта влияет на адсорбционные свойства модифицированных силикагелей; допирование диспрозием позволяет усилить дисперсионные взаимодействия, а допирование лантаном и тербием усиливает специфические взаимодействия. Для большинства соединений, склонных к специфическим взаимодействиям, теплоты адсорбции на мезопористых силикагелях, допированных лантаном выше, чем на допированных диспрозием и тербием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Темплатным методом получены мезопористые силикагели, допированные тербием, диспрозием и лантаном, модифицированные никелем (Tb–Ni/МС, Dy–Ni/МС, La–Ni/МС). Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее модифицирование допированных образцов никелем приводит к значительному уменьшению удельной поверхности в случае Dy–Ni/МС (с 600 до 250 м²/г).

Из полученных значений теплот адсорбции, следует, что природа допанта оказывает влияние на адсорбционные свойства мезопористых силикагелей. Диспрозий и тербий в качестве допантов усиливают дисперсионные взаимодействия линейных углеводородов, по сравнению с лантаном. Можно предположить, что влияние природы допанта на величины теплот адсорбции связаны с электронной конфигурацией редкоземельного элемента, встраиваемого в структуру силикагеля. Кроме того, атомы тербия и диспрозия характеризуется меньшим радиусом, чем атом лантана вследствие лантаноидного сжатия, что приводит к увеличению диполь-дипольного взаимодействия на адсор-

бентах, допированных этими редкоземельными металлами.

Теплоты адсорбции соединений, склонных к специфическим взаимодействиям на La–Ni/МС выше, чем на Dy–Ni/МС и Tb–Ni/МС. Таким образом, установлено, что склонность к донорно-акцепторным, диполь-дипольным взаимодействиям и водородным связям выше у мезопористого материала La–Ni/МС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salimian S., Zadhoush A., Mohammadi A.* A review on new mesostructured composite materials: Part I. synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposite // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2018. V. 37. P. 441–459.
2. *Карнов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф. и др.* Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор). Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 2. С. 125–140.
3. *Мазанов С. В., Амирханов Р. Д.* Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом // *Вестн. Казанского технолог. ун-та.* 2015. Т. 18. № 10. С. 34–38.
4. *Kumar S., Malik M.M., Purohit R.* Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials // *Materialstoday: proceedings.* 2017. V.4. P. 350–357.
5. *Фаустова Ж.В., Слижов Ю.Г.* Влияние pH среды на морфологию поверхности силикагеля, полученного золь-гель синтезом // *Неорг. материалы.* 2017. Т. 53, № 3. С. 276–280.
6. *Carraro P. M., Eimer G. A., Oliva M. I.* Influence of the Synthesis Time in the Textural and Structural Properties of Ni-Containing Mesoporous Materials // *Procedia Materials Science.* 2015. V. 8. P. 561–566.
7. *Сухарева Д.А., Гайнуллина Ю.Ю., Салихова Г.Р.* Исследование свойств мезоструктурированного силиката МСМ-41 // *Современные тенденции развития науки и технологий.* 2016. № 2–1. С. 41–44.
8. *Nistico R., Scalarone D., Magnacca G.* Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2017. V. 248. P. 18–29.
9. *Pagar N. S. et al.* Synthesis, characterization and catalytic study of mesoporous carbon materials prepared via mesoporous silica using non-surfactant templating agents // *Journal of Porous Materials.* 2021. Т. 28. № 2. С. 423–433.

10. Snyder L.R., Ward J.W. The surface structure of porous silica. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3941–3952.
11. Nawrocki J. The silanol group and its role in liquid chromatography // J. Chromatogr. A. 1997. V. 779. P. 29–71.
12. Zhu J., Peng X., Yao L., et al. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 7094–7104.
13. Yang X., Wei Y., Jiang Y., et al. High Efficiency Phosphate Removal Was Achieved by Lanthanum-Modified Mesoporous Silica Aerogels with Cellulose-Guided Templates. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. V. 60. № 15. P. 5352–5363.
14. Wang Z., Yu S. Synthesis of high-stability acidic Ce³⁺(La³⁺ or Sm³⁺)~β/Al-MCM-41 and the catalytic performance for the esterification of oleic acid. // Catalysis Communications. 2016. V. 84. P. 108–111.
15. Zheng, J., Chen, Z., Fang, J. et al. MCM-41 supported nano-sized CuO-CeO₂ for catalytic combustion of chlorobenzene //J. of Rare Earths. 2020. V. 38. № 9. P. 933–940.
16. Cheng Z., Feng B., Chen Z., Zheng J., Li J., Zuo S. La₂O₃ modified silica-pillared clays supported PtOx nanocrystalline catalysts for catalytic combustion of benzene //Chemical Engineering J. 2020. V. 392. P. 741–747.
17. Han Y, Wen B, Zhu M, Dai B. Lanthanum incorporated in MCM-41 and its application as a support for a stable Ni-based methanation catalyst // J. of Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 367–373.
18. Wangcheng Z.H.A.N., Guanzhong L.U., Yanglong G. et al. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene. // J.Of Rare Earths. 2008. V. 26. № 1. P. 59–65.
19. Dakhel A.A. Defect-induced ferromagnetic properties of Tb-doped CdO synthesized via Cd Hydroxychloride: Effect of hydrogen post treatment // Materials Research. 2016. V. 19. P. 379–383.
20. Shafiqulin R.V., Filippova E.O., Shmelev A.A., & Bulanova A.V. Mesoporous silica doped with dysprosium and modified with nickel: a highly efficient and heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene, ethylbenzene and xylenes // Catalysis Letters. 2019. V. 149. № 4. P. 916–928.
21. Abdullah H., Kuo D.H., Gultom N.S. N=N bond cleavage of azobenzene via photocatalytic hydrogenation with Dy-doped Zn (O, S): the progress from hydrogen evolution to green chemical conversion // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 10. P. 2651–2663.
22. Uttamaprakrom W., Reubroycharoen P., Charoen-siritanasin P., et al. Development of Ni–Ce/Al-MCM-41 catalysts prepared from natural kaolin for CO₂ methanation // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 5. P.106150.
23. de la Iglesia O., Sarango M., Mundárriz M., et al. Mesoporous Sn-In-MCM-41 Catalysts for the Selective Sugar Conversion to Methyl Lactate and Comparative Life Cycle Assessment with the Biochemical Process // ACS sustainable chemistry & engineering. 2022. V. 10. № 9. P. 2868–2880.
24. Sheng H., Zhang H., Ma H., et al. An effective Cu-Ag/HMS bimetallic catalyst for hydrogenation of methyl acetate to ethanol // Catalysis Today. 2020. V. 358. P. 122–128.
25. Feng Y., Li W., Meng M., Yin H., Mi J. Mesoporous Sn (IV) doping MCM-41 supported Pd nanoparticles for enhanced selective catalytic oxidation of 1, 2-propanediol to pyruvic acid //Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 253. P. 111–120.
26. Carraro P., García A. Blanco, Soria F., Lener G., Saspag K., Eimer G., Oliva M. Understanding the role of nickel on the hydrogen storage capacity of Ni/MCM-41 materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 231. P. 31–39.
27. Chew T.-L., Ahmad A.L., Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂) // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. V. 153. P. 43–57.
28. Гуськов В.Ю., Сухарева Д.А., Салихова Г.Р. и др. Термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на модифицированных адсорбентах МСМ-41 // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1218–1222.
29. Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G. Adsorption of Vitamin E on Mesoporous Carbon Molecular Sieves // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 829–833.
30. Mal N.K., Fujiwara M., Tanaka Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica // Nature. 2003. V. 421. P. 350–353.
31. Эюбова С.М., Амирбеков Э.Н., Алиев Ф.В., Ягодовский В.Д. Каталитическое превращение бутена-1 и бутена-2 на ферритсодержащих катализаторах шпинелевой структуры // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1195–1199.
32. Lehmann T., Wolff T., Hamel C. et al. Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 151. P. 113–125.
33. Филиппова Е.О., Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Сравнение адсорбционных свойств мезопористых кремнеземов, допированных диспрозием, модифицированных медью и серебром,

- методом обращенной газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. №. 6. С. 696–706.
34. *Liu J., Fang S., Jian R. et. al.* Silylated Pd/Ti-MCM-41 catalyst for the selective production of propylene oxide from the oxidation of propylene with cumene hydroperoxide // Powder Technology. 2018. V. 329. P. 19–24.
35. *Han Y, Wen B, Zhu M, Dai B.* Lanthanum incorporated in MCM-41 and its application as a support for a stable Ni-based methanation catalyst // J. of Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 367–373.
36. Номенклатура в хроматографии. / Под ред. Ону-чак Л.А. Самара: Изд-во “Самарский универси-тет”, 1999. 36 с.
37. *Filippova E.O., Shafigulin, R. V., Tokranov A.A. et.al.* Study of adsorption properties of synthesized meso- porous silica doped with dysprosium and modified with nickel // J. Chin. Chem. Soc. 2020. V. 67, P. 1167–1173.
38. *Filippova E.O., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.* Kinetic characteristics of catalysts based on mesoporous sili- ca gel doped with dysprosium and modified with Ni, Cu, Ag in xylene hydrogenation reactions // Russian J. of Physical Chemistry. 2021. Т. 95. № 4. P. 690–695.
39. *Tokranova, E. O., Tokranov, A. A., K.Yu Vinogradov, et.al.* Mesoporous silica gel doped with dysprosium and modified with copper: A selective catalyst for the hydrogenation of 1-hexyne/1-hexene mixture // International J. of Chemical Kinetics. 2022. V. 54. № 11. P. 647–658.
40. *Токранов А.А., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.* Изучение адсорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных лантаном, модифицированных никелем и се- ребром, методом газовой хроматографии // Фи- зикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 623–629.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПРОПАНА (C₃H₈) НА МИКРОПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО ПРЕКУРСОРА

© 2024 г. А. А. Прибылов^а, А. Е. Гринченко^{а,*}, А. А. Фомкин^а,
А. В. Школин^а, И. Е. Меньщиков^а

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

*e-mail: s-grinchenko@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

Исследована адсорбция пропана на высокоактивном микропористом углеродном адсорбенте ФАС-097 с объемом микропор 0.97 см³/г при температурах 303.0, 313.0, 323.0, 333.0 К и давлениях до ~1 МПа. Максимальные величины адсорбции пропана достигает ~12 ммоль/г. По экспериментальным данным рассчитаны изостеры и дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции пропана, их зависимость от величины адсорбции и температуры. В широкой области начальных заполнений микропор адсорбента, до ~5 ммоль/г, теплота адсорбции практически постоянна и составляет ~30 кДж/моль. При величинах адсорбции пропана, около 12 ммоль/г, теплота падает до ~20–22 кДж/моль.

Ключевые слова: адсорбция, пропан, углеродный адсорбент, сверхкритические температуры, высокие давления, C₃H₈

DOI: 10.31857/S0044185624040067, EDN: LZJGLV

ВВЕДЕНИЕ

Использование природного газа привлекательно в энергетике из-за высоких энергетических и экологических показателей, а также пониженного углеродного следа.

Поэтому он стал одним из наиболее востребованных и распространенных топливных ресурсов современной энергетической отрасли. В тоже время, низкая объемная энергетическая производительность природного газа по сравнению с жидкими углеводородами, получаемыми из нефти, или с природным углем, приводит к необходимости разработки специальных методов, обеспечивающих высокую плотность в единице объема, например в сжиженном (СПГ) [1],

компримированном (КПГ) или адсорбированном (АПГ) состояниях [2].

В технологии СПГ хранение газа осуществляется при криогенных температурах (-196°C) и атмосферном давлении. При этом используются технически сложные криогенные резервуары и специальные системы регазификации. Этот способ наиболее эффективен при хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах и не выгоден в сферах малого потребления газа. Сама технология СПГ является энергозатратной, но обеспечивает логистическую выгоду.

В технологии КПГ газ хранится в сжатом состоянии (до 25 МПа) и общепромышленных температурах. Несмотря на техническую про-

стоту, этот способ является в значительной мере энергозатратным, требует тяжелых металлоемких сосудов высокого давления и сопряжен с высокой пожаро- и взрывоопасностью.

Технология адсорбированного природного газа (АПГ) является альтернативным решением проблем хранения и транспортировки газа, получившем развитие в последнее десятилетие [3, 4].

Физическая адсорбция газов в высокопористых материалах, позволяет существенно повысить удельный объем газа в системе хранения. При этом в зависимости от свойства системы “адсорбент-адсорбат” давление в системе может быть значительно снижено, по сравнению с технологией КПГ, что позволяет понизить энергозатраты. Кроме этого, дополнительным преимуществом АПГ является повышенная пожаро- взрывобезопасность системы хранения, так как газ находится в порах в высоко диспергированном связанном состоянии.

В состав природного газа может входить до 5–7% об. органических примесей C_{2+} , в том числе этан, пропан, бутан и др. [5]. Сгорание природного газа с таким составом приводит к понижению теплотворной способности газа по сравнению с теплотой сгорания метана. Сгорание же чистого метана улучшает энергетику процесса, и уменьшает углеродный след, что особенно важно для крупных потребителей. Поэтому извлечение из природного газа углеводородов C_{2+} важно и актуально, поскольку кроме выше перечисленных причин, получаемые легкие углеводороды могут быть использованы для получения широко востребованных полимерных материалов - полиэтилена, полипропилена и продуктов переработки бутана.

В результате многочисленных исследований адсорбции и селективного разделения компонентов природного газа показано, что наиболее активными к адсорбции углеводородов являются углеродные микропористые адсорбенты с высоким объемом микропор [6, 7], обладающие достаточно высокой механической прочностью, а также циклической, временной и температурной стабильностью. В соответствии с Теорией объемного заполнения микропор Дубинина [8] адсорбционная активность адсорбента зависит от удельного объема микропор W_0 и характеристической энергии адсорбции сорбируемого газа E . Поэтому в работе исследована адсорбция пропана (C_3H_8) на новом микропористом углеродном адсорбенте с высоким объемом микропор.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент ФАС-097, полученный из полимерного прекурсора фурфурола [9]. Сферических гранулы сорбента получались в результате жидкостного формирования сополимера фурфурола с эпоксидной смолой. Активация гранулята осуществляется смесью водяного пара и углекислого газа при температурах до 900°C. Гранулы адсорбента имеют сферическую форму (0.5–2 мм) и обладают высокой прочностью (>90%). Насыпная плотностью адсорбента составляла $d_{adc} = 0.300 \text{ г/см}^3$.

Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) адсорбента ФАС-097 определяли по изотерме адсорбции азота (рис. 1) при температуре 77 К, измеренной на установке *Autosorb iQ* фирмы Quantachrome Instruments (США).

Перед измерениями адсорбент регенерировали в вакууме при температуре 250°C и давлении 0.001 Па. Как следует из рис.1 изотерма адсорбции-десорбции азота при 77К в начальной области заполнения микропор обратима, но при высоких заполнениях имеет петлю гистерезиса, свидетельствующую о наличии в структуре адсорбента мезопор. Результаты определения СЭХ адсорбента по Теории объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ) [8] и БЭТ [10] представлены в табл. 1.

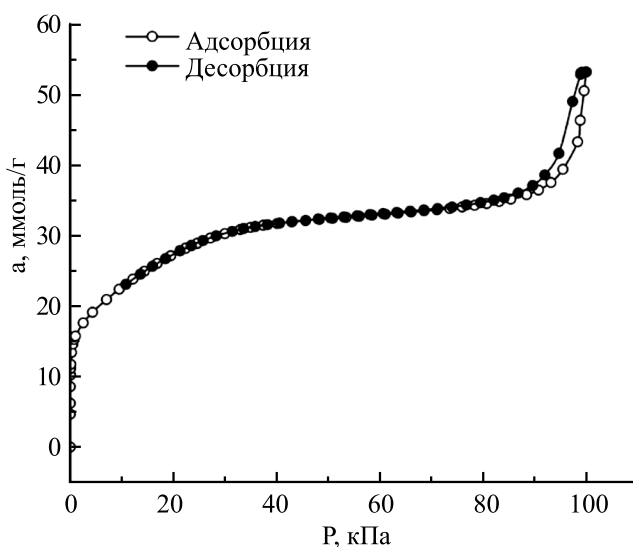


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота (N_2) на адсорбенте ФАС-097 при температуре 77 К. Светлые значки – адсорбция; зачерненные – десорбция.

Пересчет на бензол осуществляли с использованием коэффициента подобия $\beta_{N_2} = E/E_0 = 0.33$; эффективную полуширину (радиус) микропор определяли по ТОЗМ, $x_0 = 12/E_0$ (нм) [11].

Результаты более тонкого анализа микропористой структуры с использованием теории функционала плотности (метод *QSDFT*, равновесная модель для смешанных щелевидных и цилиндрических пор), представлены на рис 2. Для расчета использовалось программное обеспечение фирмы Quantachrome Instruments (США).

Как следует из рис. 2, в структуре адсорбента ФАС-097 имеются несколько максимумов: узкий максимум при 0.8 нм и широкий (1.3–1.8) нм, попадающих в интервал оптимальных структур по ТОЗМ при $X_0 = 1.64$ нм. Такого рода структура адсорбента создает возможность для эффективной сорбции пропана в системах разделения и аккумулирования. Распределение мезопор по размерам определяли методом *BJH*. Результаты представлены на рис. 3.

Как следует из рис. 3 в пористой структуре адсорбента имеется выраженный максимум распределения мезопор по размерам при ~30–40 нм. Наличие мезопор в структуре адсорбента позволяет обеспечить хорошую кинетику адсорбции – десорбции пропана. Как следует из табл. 1, ФАС-097 обладает высоким значением объема микропор, $W_0 = 0.97$ см³/г, отвечающих за адсорбцию, превышающим данный показатель для большинства применяемых в промышленности углеродных адсорбентов различного происхождения [12].

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента ФАС-097 по ТОЗМ

Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.97
Характеристическая энергия адсорбции по азоту, E , кДж/моль	4.8
Характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару бензолу, E_0 , кДж/моль	14.6
Эффективная ширина микропор, X_0 , нм	1.64
Удельная поверхность адсорбента по БЭТ, $S_{БЭТ}$, м ² /г	2190
Удельная поверхность мезопор, S_{me} , м ² /г	84
Удельный объем мезопор, W_{me} , см ³ /г	0.87
Предельный адсорбционный объем, W_s , см ³ /г	1.84
Плотность адсорбента по гелию, V_{He} , г/см ³	2.0

Адсорбат

В работе использовали пропан (C₃H₈) чистотой 99.999%. По [13] пропан имеет следующие характеристики: нормальная температура кипения $T_0 = 231.08$ К; критическая температура $T_c = 369.99$ К; критическое давление $p_c = 42.64$ бар; критическая плотность 225 кг/м³; молекулярная масса $\mu = 44.094$;

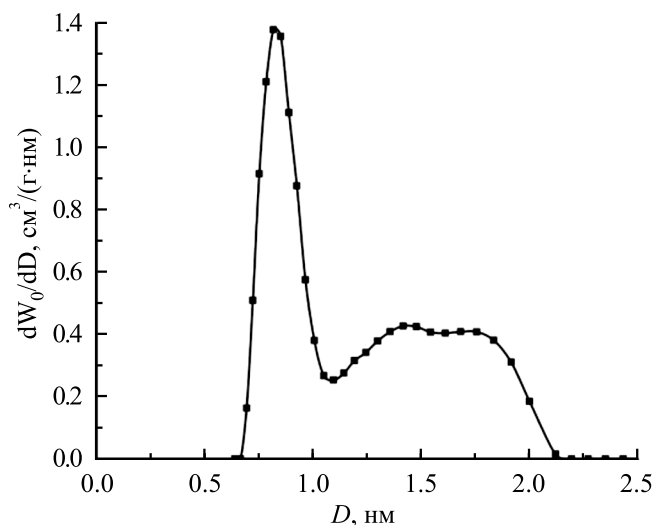


Рис. 2. Распределение объема микропор W по размерам адсорбента ФАС-097. Символы – расчет по методу *QSDFT*. Сплошные линии – аппроксимация.

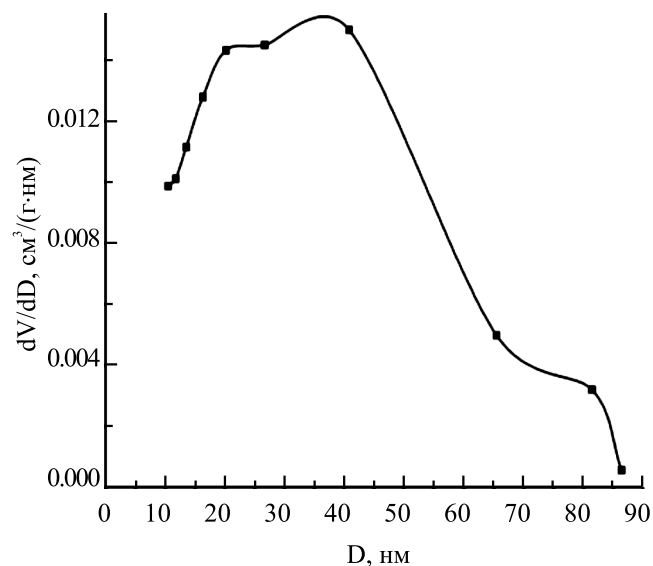


Рис. 3. Распределение объема мезопор V по размерам D , адсорбента ФАС-097. Символы – расчет по методу *BJH*. Сплошные линии – аппроксимация.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ

Адсорбцию пропана измеряли объемно-весовым методом [14] при давлениях 0.01–1 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К как абсолютную величину, по изменению массы ампулы с адсорбентом при заполнении пропаном.

$$a = (m_a - m_g)/m_o, \tag{3}$$

где m_a – масса газа в измерительной системе; m_g – масса газа в газовой фазе, вне адсорбента; m_o – масса регенерированного адсорбента. Погрешности измерений адсорбции составляла $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ г с доверительной вероятностью 0.95. Абсолютную адсорбцию пропана определяли как полное содержание адсорбата в порах; объем адсорбента с микропорами рассчитали с учетом объема, определенного по гелию и объема микропор, определенного по ТОЗМ (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции пропана

На рис. 4. представлены изотермы адсорбции пропана на углеродном адсорбенте ФАС-097 при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

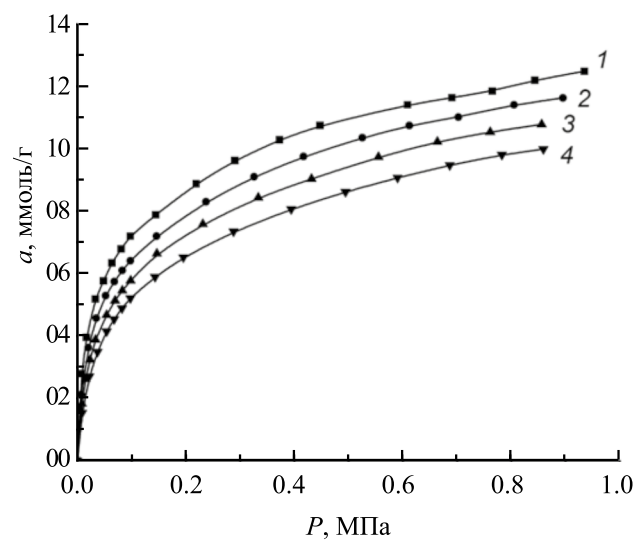


Рис. 4. Изотермы адсорбции пропана (C₃H₈) на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-097 при температурах T, К: 1 – 303.0, 2 – 313.0, 3 – 323.0, 4 – 333.0. Сплошные линии - аппроксимация с помощью уравнения (1), символы – экспериментальные данные.

Как следует из рис. 4, адсорбция пропана на адсорбенте ФАС-097 растет с ростом давления и падает с ростом температуры, отсутствуют скачкообразные изменения, характерные для фазовых переходов. В области давлений до 0.1 МПа подъем изотерм наиболее крутой. В этой области происходит наиболее интенсивное заполнение микропор, и адсорбция пропана при температуре 303 К достигает значения ~12 ммоль/г (53 мас.%), а при температуре 333 К, около ~9 ммоль/г (~44 мас.%). При дальнейшем заполнении рост адсорбции замедляется, и проявляется тенденция к насыщению.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовали уравнение Бакаева [15], полученное методом статистической термодинамики, для ячеечной модели:

$$a(P,T) = K_0 \frac{PK_1 + 2P^2K_2 + ...nP^nK_n}{1 + PK_1 + P^2K_2 + ...P^nK_n} \tag{1}$$

$K_0, K_1, K_2 ... K_n$ – константы связанные с межмолекулярными взаимодействиями адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат. При $P \rightarrow 0$ уравнение переходит в уравнение Генри $a = K_0K_1$, $P = K_1P$. Константы уравнения (1) представлены в табл. 2.

Термодинамика адсорбции

Энергетика адсорбционного процесса отражает особенности взаимодействий “адсорбент-адсорбат” и межмолекулярных взаимодействий в адсорбате. По определению [16], дифферен-

Таблица 2. Константы уравнения (1) в $a - P$ координатах. Адсорбция, a , ммоль/г; давление, P , МПа

Константы (1)	303 К	313 К	323 К	333 К
K_0	5,65	5,21	4,94	4,9
K_1	99	80,9	62,5	47,8
K_2	490	350	233	131
K_3	310	250	190	83
K_T	559.35	421.49	306.88	234.22

циальная молярная изостерическая теплота адсорбции q_{st} является разностью молярной энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной молярной изостерической энтальпии адсорбционной системы H_i

$$q_{st} = h_g - H_i. \quad (2)$$

Дифференциальную молярную изостерическую теплоту адсорбции рассчитывали по уравнению [16, 17]:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a \left\{ 1 - \left(\frac{dV(a)}{da} \right)_T / V_g \right\} - \left(\frac{dP}{da} \right)_T \left[V(a, T) - T \left(\frac{dV(a)}{dT} \right)_a \right], \quad (3)$$

где P — давление; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; $Z = pv_g/RT$ — коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении p , температуре T , удельном объеме газовой фазы v_g ; R — универсальная газовая постоянная; $V(a)$ — объем адсорбента с микропорами.

Из (3) следует, что дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции зависит от наклона изостер адсорбции $(d(\ln p)/d(1/T))_a$, интенсивности изотермической $(dV(a)/da)_T$ и изостерической деформации системы $(dV(a)/dT)_a$, неидеальности газовой фазы ($Z \neq 1$), удельного объема равновесной газовой фазы $v_g(p, T)$, а также от крутизны наклона изотермы адсорбции $(dP/da)_T$.

По оценкам [18] относительная адсорбционная деформация адсорбентов при адсорбции не превосходит 1%. Вклады интенсивностей адсорбционной и температурной деформации углеродных адсорбентов также малы. Поэтому расчет теплоты адсорбции пропана на адсорбенте проводили по уравнению:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a - \left(\frac{dP}{da} \right)_a \cdot V. \quad (4)$$

Для расчета теплоты адсорбции важно рассчитать температурную зависимость адсорбции по изостерам адсорбции.

Изостеры адсорбции

По экспериментальным данным изотерм адсорбции пропана на адсорбенте ФАС-097 построены изостеры адсорбции (рис. 5) в координатах $\ln P \div f(1/T)_a$.

Как следует из рис. 5 изостеры адсорбции хорошо аппроксимируются линейными функциями во всем интервале температур. Линейность изостер часто встречающееся свойство при адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах [19–21]. Свойство линейности изостер адсорбции характеризует особое, нанодиспергированное состояние (НДС) адсорбата в микропорах. При этом на энергетику межмолекулярного взаимодействия адсорбированных молекул с адсорбентом накладывается энергетика взаимодействия адсорбированных молекул, существенно изменяющая свойства адсорбированного вещества.

Дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции

Рассчитанные по (4) зависимости дифференциальной молярной изостерической теплоты адсорбции пропана на адсорбенте ФАС-097

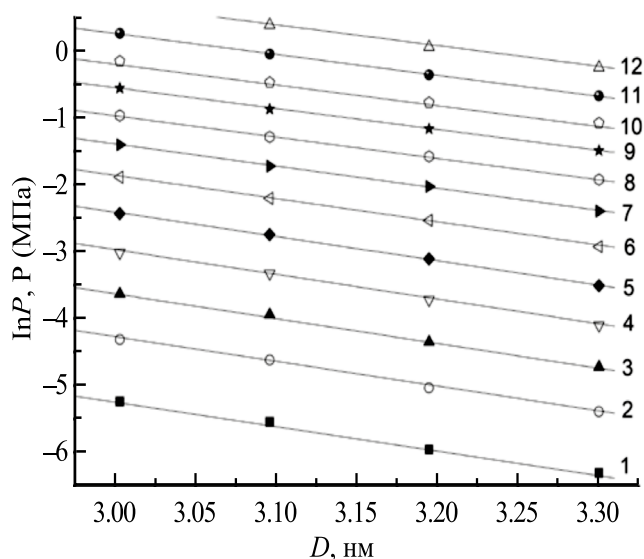


Рис. 5. Изостеры адсорбции полного содержания пропана в ФАС1 при четырех температурах в зависимости от величины адсорбции a , ммоль/г: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 5.0; 6 – 6.0; 7 – 7.0; 8 – 8.0; 9 – 9.0; 10 – 10.0; 11 – 11.0; 12 – 12.0. Сплошные линии — линейная аппроксимация, символы — экспериментальные данные.

от величины адсорбции и температуры представлены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, в широкой начальной области заполнения микропор, до ~5 ммоль/г теплота адсорбции пропана на ФАС-097 близка к постоянству ~30 кДж/моль, и не зависит от температуры. При больших величинах адсорбции (~12 ммоль/г), в зависимости от температуры, теплота адсорбции падает до ~22 при 303 К и до ~17 кДж/моль при 333 К. Такой ход кривых теплоты адсорбции вероятно является следствием особенностей пористой структуры адсорбента — ее бимодальностью. В этом смысле в области адсорбции до ~5 ммоль/г теплота адсорбции пропана относится к первой моде пористой структуры адсорбента ФАС-097, а дальнейшая адсорбция обусловлена адсорбцией во второй моде, в более широких порах. Здесь наблюдается изменение темпа падения теплоты адсорбции, которое может свидетельствовать об образовании адсорбционных ассоциатов пропана в микропорах. Наконец, при самых высоких величинах адсорбции, больше ~11 ммоль/г, происходит резкое падение теплоты адсорбции пропана. С молекулярной точки зрения само падение теплоты адсорбции при высоких заполнениях, обычно связывают с нарастанием энергии отталкивания между молекулами в адсорбате на малых расстояниях [22].

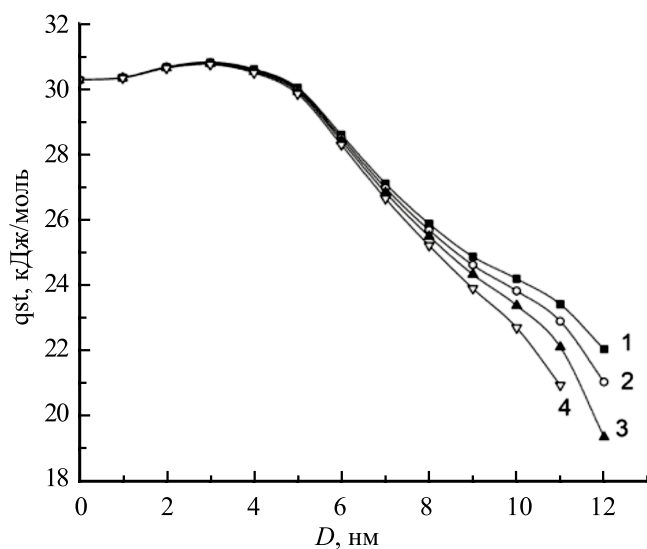


Рис. 6. Изостерические теплоты адсорбции пропана в угле ФАС-097 при температурах T , К: 1 — 303.0, 2 — 313.0; 3 — 323.0; 4 — 333.0. Сплошные линии — аппроксимация, символы — эксперимент.

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции пропана

Дифференциальную мольную изостерическую энтропию адсорбции системы рассчитывали относительно энтропии равновесной газовой фазы, используя (5).

$$S_{ad} = S_g - \frac{q_{st}}{T}. \quad (5)$$

Результаты расчета энтропии адсорбции пропана на активном угле ФАС-097 представлены на рис. 7.

Как следует из рисунка 7, в области заполнения объема микропор до ~5 ммоль/г происходит резкое уменьшение энтропии системы за счет адсорбции молекул на высокоэнергетических центрах адсорбции преимущественно в микропорах 1-й моды. В области заполнения микропор больше 5 ммоль/г, после “полной отработки” высокоэнергетических адсорбционных центров, в микропорах 1-й моды, снижение замедляется и наблюдается уплачивание зависимости S_{ad} от a в интервале 5–10 ммоль/г, что может быть связано с образованием адсорбционных ассоциатов пропана в микропорах. В области самых высоких заполнений микропор, при $a > 10$ –11 ммоль/г энтропия адсорбционной системы резко возрастает. Это явление в [23, 24]

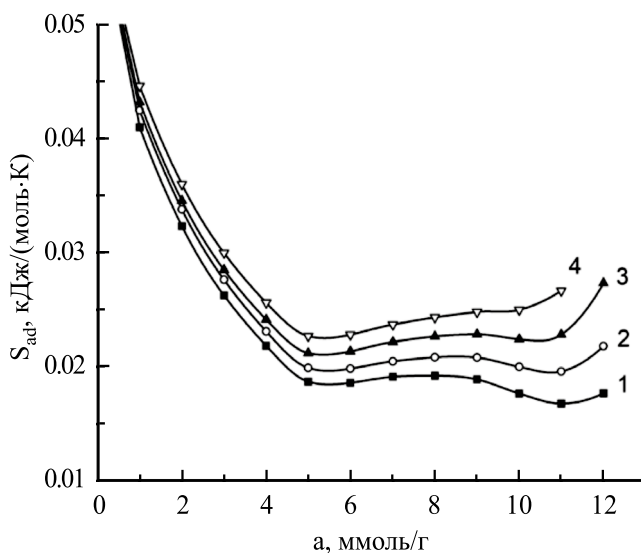


Рис. 7. Зависимость дифференциальной мольной изостерической энтропии адсорбции пропана на активном угле ФАС-097 при температурах, К: 1 — 303.0; 2 — 313.0; 3 — 323.0; 4 — 333.0.

объясняется изменением структуры ассоциатов в микропорах, обусловленного проявлением комплекса энергетических взаимодействий “адсорбат-адсорбент” и “адсорбат-адсорбат” на малых расстояниях при высоких заполнениях микропор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 122011300053–8 и планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 24–03–460 – 01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бармин И.В., Кунис И.Д. Сжиженный природный газ. Вчера, сегодня, завтра. / М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.
2. Фомкин А. А., Прибылов А. А., Ткачев А. Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020, том 56, № 1. С. 3–7.
3. Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.M., Rodríguez-Reinoso F. // Chem. Rev. 2017. V. 117. I. 3. P. 1796–1825.
4. “Использование природного газа на транспорте”, Международный газовый союз: заседание исследовательской группы 1–4.02.2010 г., Осака (Япония) // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. Т. 14. № 2. С. 4–8.
5. Григорьева Н.Г., Жагфаров В.Г., Овсянников Е.М. // NeftegazRU 2023. № 10. С.16–21.
6. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. / М.: Изд. Химия. 1976.
7. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В. И др. // Известия АН. Серия химическая 2019. Т. 68. № 10. 1838–1842.
8. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / М.: ВАНХ. 1972.
9. ВТР 6–16–28–1473–92. Производство гемосорбента углеродного ФАС. Электросталь. ЭХМЗ.1992.28.
10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / М.: Изд. Мир, 1970. 408 с.
11. Дубинин М.М. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / 1983. М.: Изд. Наука. 1983. С. 100–115.
12. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / М.: Изд. Metallurgy, 2000.
13. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / М.: Изд. Наука. 1972.
14. Прибылов А. А., Калашников С. М., Серпинский В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233–1238.
15. Бакаев В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369–372.
16. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648–2453.
17. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. T. 4. № 3. 425–436.
18. Школин А.В. / Дисс. канд. хим. наук. ИФХЭ РАН. 2008.
19. Яковлев В.Ю., Фомкин А.А., Твардовский А.В., Синецкин В.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1331–1335.
20. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345–345.
21. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. // Изв. Академии наук. Сер.хим., 2007, № 3, С. 380–385.
22. Бакаев В.А. Молекулярная теория физической адсорбции. / Дисс. ... докт. физ. мат. наук. М.: ИФХ АН СССР. 1989. С.351.
23. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1982. № 6. С.1207–1214.
24. Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М. //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014. Т. 50. № 2. С. 156–160.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541

О НЕОБРАТИМЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ СТРУКТУРЫ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ
И РАЗВОДОРАЖИВАНИИ ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. Б. Ф. Ляхов ^а, В. А. Котенев ^{а, *}

^аУчреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия
^{*}*e-mail*: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Изучена кинетика изменения линейных размеров плоских образцов Pd в процессе электрохимического наводороживания и последующей электрохимической или термической десорбции. Проведено измерение количества выделяемого тепла при термодесорбции водорода из Pd при температурах 400° и 600°С на воздухе и в вакууме. Показано наличие необратимых изменений в кристаллической решетке Pd после цикла наводороживание–десорбция, причем характер этих изменений зависит от способа десорбции при полной эвакуации водорода из Pd. В случае использования электрохимической десорбции имеет место увеличение длины образца по сравнению с исходной, а в случае термодесорбции, наоборот, уменьшение. Последнее утверждение предположительно связано с импульсным разогревом поверхностных слоев Pd (вплоть до их оплавления) при термодесорбции водорода из Pd с последующей реакцией водорода с кислородом воздуха, если термодесорбция осуществляется в атмосферу.

Ключевые слова: электрохимическое наводороживание, электрохимическая десорбция, термическая десорбция

DOI: 10.31857/S0044185624040075, EDN: LYTZLI

ВВЕДЕНИЕ

Проявляющийся в последнее время интерес к системам металл–водород охватывает широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем. Водород, введенный в металл, радикально изменяет его свойства. Наблюдается изменение параметра кристаллической решетки, электрического сопротивления, магнитной восприимчивости, коэффициента диффузии для водорода, прочности и пластичности. Среди переходных металлов наибольшей абсорбционной способностью по отношению к водороду обладает палладий, в котором может растворяться до 900 объемов водорода на один объем палладия. Рас-

творение в этом металле водорода приводит к целому ряду аномальных явлений, имеющих практическое значение для мембранной технологии и решения проблемы создания экологически чистых источников энергии с помощью так называемых водородных технологий, когда в роли “чистого источника энергии” используется водород.

С научной точки зрения большой интерес представляет изучение механизмов необратимой деформации решетки палладия, образования зародышей новой фазы и микротрещин, связанных с водородом. Так аномально резкие изменения геометрических размеров образцов в зависимости от числа циклов электрохимического наводороживания (ЭХН) при обычных (комнат-

ных) условиях и последующей термодесорбции при температуре 400°C до полной эвакуации водорода из палладия были обнаружены в работах [1–3]. При этом исходная длина плоского образца, имеющего размеры $6,0 \times 2,5 \times 0,006$ см³, увеличивалась во время ЭХН в среднем на 3% за один цикл на начальных этапах циклирования, в то время при термодесорбции в каждом цикле она, наоборот сокращалась и после 92 циклов ЭХН-термодесорбция размеры образца стали равными $1,00 \times 0,53 \times 0,20$ см³, то есть имело место постепенное превращение тонкой пластинки в образец кубической формы [2]. Проведенные нами предварительные исследования показали, что рост числа циклов ЭХН и последующей электрохимической десорбции (ЭХД), наоборот, приводит к увеличению остаточного удлинения (то есть имеет место утоньшение, образца).

Поэтому целью настоящей работы является более детальное изучение кинетики изменения геометрических размеров образцов Pd в процессе ЭХН, ЭХД и термодесорбции, а также тепловых эффектов при термодесорбции электрохимически наводороженных образцов Pd при разных концентрациях водорода в Pd, а также измерение некоторых физико-механических характеристик, знание которых может помочь в объяснении наблюдаемых явлений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовались плоские образцы Pd толщиной 41 мкм с длиной рабочей части 1 см и шириной 0,5 см. Перед электрохимическим наводороживанием (ЭХН) при плотности тока 10 мА/см² в 1М растворе NaOH при комнатной температуре образцы проходили следующие режимы обработки: холодная прокатка, отжиг в течение двух часов при температуре 600°C в вакууме и анодное активирование при плотности тока 10 мА/см² в 1 М растворе NaOH в течение 1 мин. В этом же растворе проводилось ЭХН палладиевых образцов при катодной плотности тока 10 мА/см² до частичного или полного насыщения Pd водородом (полное насыщение – $H: Pd = 0,72–0,75$). Затем осуществлялась электрохимическая десорбция (разводороживание, ЭХД) этого же образца по следующей схеме: сначала, примерно, 70% водорода удалялось из образца при постоянном анодном токе, равном катодному току (используемому для наводороживания). Оставшийся водород удаляли из образца в потенциостатическом режиме при потенциале –0,2В относительно хлорсеребряного электрода сравнения с тем, что-

бы избежать выделения кислорода на поверхности электрода и одновременно измерить количество водорода в Pd электрохимическим методом.

Помимо электрохимического (описанного выше) метода определения водорода в образцах Pd, нами еще использовался вакуумно-десорбционный метод с экстракционной температурой в 400°C и остаточным давлением $2,5 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. В тех случаях, когда водород необходимо было определять сразу после электролиза, нами использовался описанный выше электрохимический метод, основанный на предварительном снятии хроноамперограмм при потенциале окисления Pd ($E = -350$ мВ относительно Aq/AqCl-электрода, установленный из серии вольтамперограмм, предварительно снятых в растворе 1М NaOH).

Для *in situ* регистрации изменения длины образца во время ЭХН или ЭХД использовался dilatометр, конструкция которого подробно описана в [3]. Чувствительность используемого электромагнитного датчика перемещений в описываемом dilatометре составляла 0,025 мкм на 1 мВ выходного сигнала. Калибровка датчика проводилась по удлинению эталонов при фиксированных температурах. Аналоговый выход датчика с помощью контроллера был связан с компьютером, регистрирующим изменение длины образца во время электролиза и термодесорбции. Во время проведения опытов образец закрепляли в держателе и помещали в сосуд с электролитом так, чтобы уровень электролита совпадал с верхней линией рабочей части образца. Электрохимическую ячейку с анодом из предварительно наводороженного в отдельной электрохимической ячейке Pd (с тем, чтобы в рабочую ячейку не выделялся кислород с анода) и хлорсеребряным электродом сравнения, отделенным от основного объема электролита стеклянными кранами, присоединяли к встроенному в компьютер потенциостату.

Для проведения термодесорбции водорода с помощью термоудара (с целью изучения остаточных явлений при десорбции разными методами), после ЭХН сосуд с электролитом удаляли из-под образца Pd, образец промывали и сушили на воздухе, а затем в течение 3–4 сек нагревали в пламени газовой горелки до появления темно-красного каления (температура 600°–700°C).

Изучение тепловых эффектов при термодесорбции водорода из Pd проводилось на калориметре НТ-1500 (“Setaram”, Франция) в режиме сброса образцов наводороженного Pd в тигель, термостатированный при температуре 400 или 600°C в атмосфере воздуха или в вакууме. Чувствительность калориметра составляла 30 мкДж.

При проведении этих экспериментов количество водорода в Pd определяли в режиме ЭХД (электрохимической десорбции), как указано выше, и контролировали термодиффузионным методом [4] на параллельных образцах. Для оценки величины выделяемой и поглощаемой энергии образца Pd в измерительную ячейку калориметра сначала сбрасывали несколько эталонных образцов с известной массой и теплоемкостью и регистрировали изменение температуры с помощью термопар (зависимость напряжения dU от времени). Затем аналогичные измерения проводили с исследуемым образцом. Интегрирование временных зависимостей напряжения термопар при сбросе эталонов и образца позволяло вычислить количество выделенного или поглощенного тепла.

Тонкое строение кристаллической решетки исследовали рентгенографически на аппарате ДРОН-2 с отфильтрованным медным излучением. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину относительных среднеквадратичных микроискажений определяли по методу Уоррена–Авербаха [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При наводороживании Pd (рис. 1) до соотношения $H: Pd = 0,25$ ($Dk = 10 \text{ мА/см}^2$, $t = 10$ мин) имеет место монотонное увеличение дли-

ны Pd-образца до значения $\epsilon_h = 90 \times 10^{-4}$ (90 мкм на 1 см длины образца). (Индекс “h” означает изменение длины образца при ЭХН, а индекс “о” — остаточное изменение длины после десорбции водорода.), а затем в процессе ЭХД при $Dk = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 7 мин с последующим выдерживанием образца при потенциале $-0,2 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения до прекращения процесса удлинения образца. Однако все равно, образец удлинился по отношению к исходному состоянию. Иными словами, плоский образец Pd удлинился по отношению к исходному состоянию на 30 мкм по отношению к каждому сантиметру длины образца Pd.

Очевидно, что необратимое удлинение катода никак не связано с остаточным водородом в образце Pd, поскольку он просто не определяется электрохимическим или вакуумным методом. Кроме того, после процесса ЭХД (пунктирные линии на рис. 1, ступень С) проводился термодесорбционный отжиг (в пламени при температуре $600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$). В этом случае длина образца увеличивалась на ту же величину, что и при отжиге ненаводороженных образцов Pd [6].

Далее цикл ЭХН–ЭХД (плюс ступень С, рис. 1) несколько раз повторялся. При этом от цикла к циклу постоянно наблюдался, хотя и с уменьшением, рост ϵ_h . В конце 3-го цикла суммарное остаточное ϵ_h составило 59×10^{-4} (то есть 59 мкм на 1 см длины образца). При этом было установлено, что отжиг в конце каждого цикла не меняет хода кривых и величину ϵ_h по сравнению с экспериментами, где такого отжига не проводилось.

Необратимое удлинение ϵ_h после электрохимической десорбции водорода из Pd, вероятно, связано с образованием малоподвижных

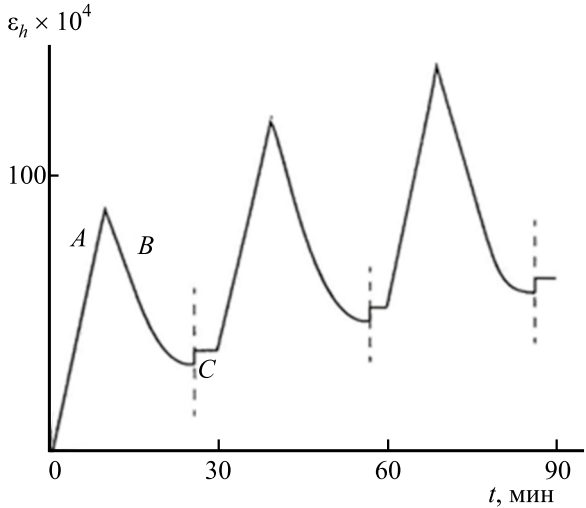


Рис. 1. Изменение относительного удлинения образца Pd в процессе ЭХН ($Dk = 10 \text{ мА/см}^2$, 10 мин) и ЭХД ($Dk = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 7 мин, затем потенциостатически при $-0,2 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода: А — ЭХН, В — ЭХД, С — отжиг при температуре $600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$).

Таблица 1. Размер ОКР, относительные микроискажения кристаллической решетки $(\epsilon^2)^{1/2}$ и плотность дислокаций ρ

Обработка Pd	Размер ОКР, нм	$(\epsilon^2)^{1/2}$	$\rho, \text{ см}^{-2}$
1. Отжиг в пламени	200	10^{-4}	—
2. Первое наводороживание при $Dk = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 10 мин	$<10,0$	$>10^{-3}$	$>10^{11}$
3. Электрохимическая десорбция	55,63	$1,2 \times 10^{-3}$	3×10^{10}
4. Термодесорбция в пламени горелки	179,27	$5,3 \times 10^{-4}$	3×10^9

дефектов кристаллической решетки типа микропустот, микротрещин и дислокаций (плотность дислокаций, рассчитанная по данным ОКР и микроискажений составляет $>10^{11} \text{ см}^{-2}$), которые не удаляются из решетки во время кратковременного отжига (рис.1).

Аналогичные необратимые удлинения наблюдались при наводороживании меди и никеля [7, 8]. Из табл. 1 видно, что наводороживание вызывает резкое уменьшение размера блоков ОКР, которые несколько увеличиваются при электрохимической десорбции.

Совсем иная картина кинетики процессов наводороживания и десорбции водорода из Pd наблюдалась, если после ЭХН осуществлять полную эвакуацию водорода из образца с помощью термодесорбции так, как это описано в методическом разделе (рис. 2).

В этом случае от цикла к циклу образец укорачивался и значения ϵ_0 становились отрицательными. Наблюдалось также уменьшение от цикла к циклу величины ϵ_h (то есть относительное удлинение при наводороживании). Если в первом цикле ϵ_h составляло 90×10^{-4} (то есть 90 мкм на каждый сантиметр длины образца), то в 4-м — всего 53×10^{-4} . При высоких степенях наводороживания ($\text{H: Pd} = 0,72$) в 1-м цикле ЭХН- ЭХД остаточное удлинение ϵ_0 составляло 78×10^{-4} , а укорочение в 1-м цикле ЭХН-термодесорбция составило -122×10^{-4} (рис.3).

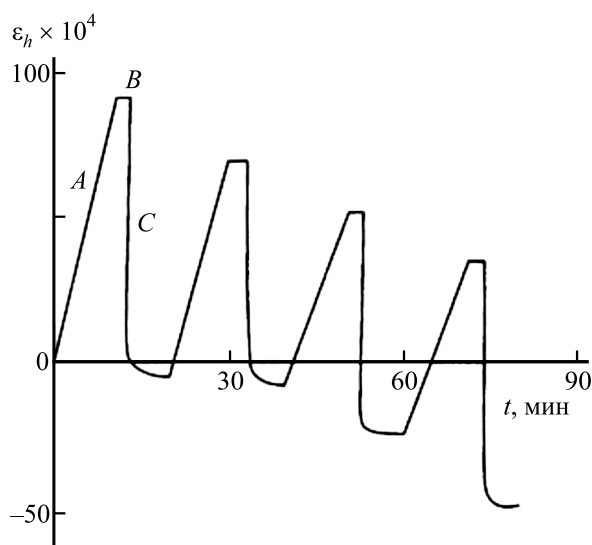


Рис. 2. Изменение относительного удлинения ϵ_h в процессе ЭХН ($D_k = 10 \text{ мА/см}^2$, 10 мин) и термодесорбции в пламени ($600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 3–4 сек). А-ЭХН, В-пауза, связанная с промывкой и сушкой образца перед термодесорбцией, С-термодесорбция.

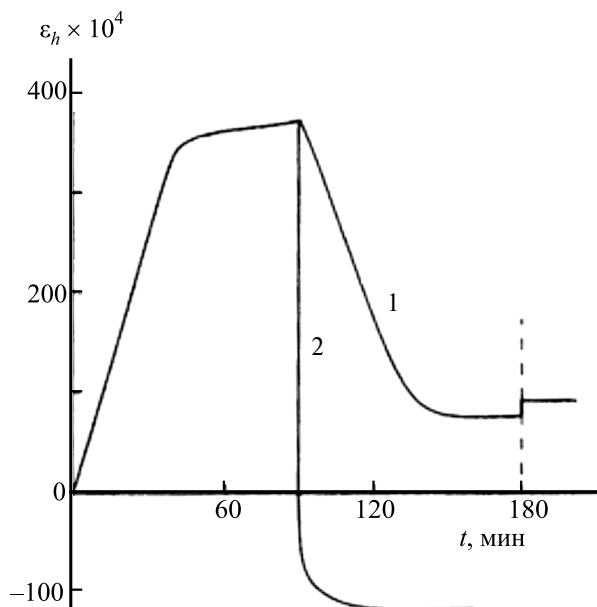


Рис. 3. Изменение относительного удлинения образца палладия после его наводороживания при $D_k = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 90 мин. ($\text{H: Pd} = 0,72$). Кривая 1 — ЭХД ($D_a = 10 \text{ мА/см}^2$ в течение 30 мин, затем потенциостатически при $-0,2 \text{ В}$ относительно хлор-серебряного электрода), кривая 2 — термодесорбция в пламени ($600^\circ\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение 3–4 сек).

Более полная зависимость ϵ_0 от концентрации введенного в Pd водорода во время ЭХН для обоих рассматриваемых циклов приведена на рис. 4. Если при ЭХД с ростом соотношения H: Pd (рис. 4, кривая 1) ϵ_0 увеличивается по закону $(\text{H: Pd})^{0,5}$, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению, то в случае термодесорбции остаточное укорочение Pd (рис. 4, кривая 2) возрастает приблизительно по закону $(\text{H: Pd})^2$ и, особенно, резко при соотношении $(\text{H: Pd}) > 0,46$.

Однако в случае термодесорбции (рис. 4) укорочение образца нельзя объяснить дефектообразованием. Поэтому была предложена и проверена гипотеза, которая связывает уменьшение длины образца Pd с импульсным разогревом образца вплоть до оплавления его поверхностных слоев за счет энергии, выделяемой либо при рекомбинации атомов водорода на поверхности Pd (в работе [2] термодесорбция осуществлялась в вакуум), либо за счет теплового эффекта реакции окисления водорода кислородом воздуха (в нашем случае термодесорбция осуществлялась на воздухе), либо в результате протекания и той и другой реакции с выделением энергии одно-

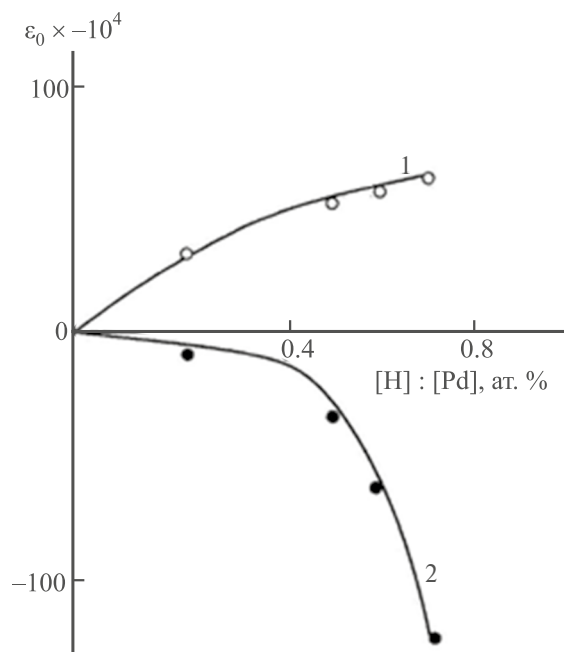


Рис. 4. Изменение относительного удлинения образцов Pd в зависимости от концентрации введенного водорода : 1 – ЭХН-ЭХД; 2 – ЭХН-термодесорбция.

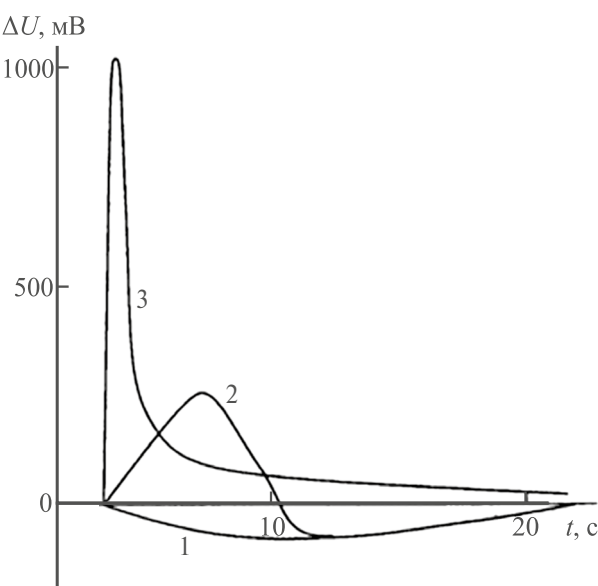


Рис. 5. Кинетика выделения и поглощения энергии при сбросе образцов Pd в термостат калориметра: 1. ненаводороженный, 400°С; 2 – наводороженный до Н:Pd = 0,72, 400°С, вакуум; 3 – наводороженный до Н:Pd = 0,46, 600°С на воздухе.

временно. При кратковременном нагреве образца и оплавлении приповерхностных слоев Pd происходит необратимое изменение формы образца (а, именно, уменьшение длины и ширины образца и увеличение его толщины) в результате рекристаллизации и сил поверхностного натяжения жидкого Pd. О протекании процесса рекристаллизации свидетельствует резкое снижение плотности дислокаций (табл. 1). Уменьшение длины Pd-образца при увеличении количества десорбируемого водорода по параболическому закону (рис. 4, кривая 2) связано с тем, что скорость (а, значит, и энергия) выделения водорода из образца зависит от квадрата концентрации водорода в Pd [1]. Высокая температура образца способствует также более полному отжигу дефектов кристаллической решетки — росту ОКР, уменьшению микроискажений (ϵ^2)^{1/2} и плотности дислокаций ρ (табл. 1).

С целью проверки этой гипотезы были проведены калориметрические измерения в процессе десорбции водорода из Pd в условиях, имитирующих как наши условия десорбции (воздух, температура 600°С), так и условия десорбции, осуществленные в работе [2] (вакуум, температура 400°С).

На рис. 5 представлены данные по кинетике выделения и поглощения энергии при сбросе образцов Pd толщиной 41 мкм, находящихся при

комнатной температуре в измерительной части термостата.

Кривая 1 на рис. 5 отражает кинетику поглощения энергии ненаводороженного образца Pd при температуре термостата калориметра 400°С в вакууме (естественная теплоемкость). Кривая 2 показывает изменение энергетических характеристик наводороженного до атомного соотношения Н:Pd = 0,72 образца Pd, измеренных при тех условиях, что и для кривой 1. Кривая 3 характеризует выделение энергии из наводороженного образца Pd (Н:Pd = 0,46) при температуре калориметра 600°С на воздухе. Числовые значения выделяемой энергии сведены в табл. 2. В ней значение ϵ_{Pd} соответствует выделяемой энергии, отнесенной к 1 молю Pd, а значение ϵ_H соответствует той же энергии, но отнесенной к 1 молю водорода.

Таблица 2. Тепловая энергия, выделяемая при термодесорбции водорода из образцов палладия

Н:Pd	среда	Т, °С	ϵ_{Pd}	ϵ_H
			кДж/моль Pd	кДж/моль H ₂
0,46	воздух	600	24,1	118,4
0,72	вакуум	400	11,3	27,8

Если учесть, что для расплавления Pd необходима энергия в 16,72 кДж/моль [9], то выделяемой в импульсном режиме энергии достаточно, чтобы оплавить поверхностные слои Pd в обоих рассматриваемых случаях. Реально время теплового импульса гораздо меньше, чем показано на рис. 5, поскольку термопары термостата обладают значительной инерционностью в то время, как выход водорода из Pd в вакуум по показаниям вакуумметра проходит практически мгновенно.

Различие в количестве выделяемой энергии в вакууме и на воздухе объясняется тем, что в случае выхода водорода из Pd в воздух помимо энергии рекомбинации атомов водорода в молекулу, выделяется еще энергия окисления водорода кислородом воздуха. Если бы весь водород при десорбции прореагировал бы, то в вакууме выделилось бы 436 кДж/моль тепловой энергии, а на воздухе, соответственно, 678 кДж/моль [10]. Реально выделяется значительно меньше энергии. Это связано с тем, что коэффициент рекомбинации атомов водорода на гладкой поверхности составляет лишь несколько процентов [11]. На воздухе может осуществляться прямое окисление атомарного водорода и, вероятно, скорость этой реакции выше, чем скорость рекомбинации водорода в отсутствие кислорода. Часть тепловой энергии, представляющая собой разность между теоретически возможной и реально измеряемой (табл. 2) выделяется, по-видимому, за пределами аналитического объема калориметра и не фиксируется прибором, либо мы не можем зафиксировать неизвестный тип энергии, либо с течением времени реакции резко увеличивается промежуток времени до встречи реакционно способных частиц (в данном случае: 2 атома водорода с разнонаправленными спинами, атома кислорода и атома палладия).

ВЫВОДЫ

Установлено, что изменение линейных размеров плоских образцов Pd после цикла наводо-

раживание-разводороживание зависит от способа разводороживания.

В случае электрохимического разводороживания имеет место увеличение объема образца по отношению к исходному объему за счет необратимых микроискажений кристаллической решетки.

Если разводороживание производится по способу термодесорбции, то наблюдается уменьшение длины образца относительно исходной в результате оплавления поверхностных слоев Pd под воздействием импульса тепловой энергии, выделяемой при термодесорбции водорода из Pd. В этом случае необратимое изменение формы образца (уменьшение длины и ширины, увеличение толщины) идет за счет сил поверхностного натяжения жидкого палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алевфельд Г., Фелькль И. Водород в металлах. М.: Мир, 1981.
2. Krause W., Kahlenberg L. // Trans. Am. Electrochem. Soc. 1935. V. 68. P. 462.
3. Ляхов Б.Ф., Бовенко В.Н., Данилов А.И., Урин О.В., Молодкина Е.Б., Загорский В.З., Полукаров Ю.М., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия, 1996, том 32, № 5, С. 572–578.
4. Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Саков Д.М., Явич А.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т.67. С. 545.
5. Уоррен Б.И. // Успехи физики металлов. М.: ГНТИ по черн. и цв. металлургии, 1963. С. 172.
6. Дамаек А., Динеи Дж. Точечные дефекты. М.: Мир, 1966. С. 291.
7. Полукаров Ю.М., Платонов Б.М., Урин О.В. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 262.
8. Урин О.В., Платонов Б.М., Полукаров Ю.М. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1575.
9. Химия: Справ. / Под ред. Шретера В. и Лаутеншлегера К.-Х. М.: Химия, 1989. С. 85.
10. Свойства элементов: Справ.М.: Металлургия, 1985. С. 671.
11. Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев: Наук. думка. 1973. С. 143.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541 (64+24):539.199

**ЭФФЕКТ ВОДОРАСТВОРИМОГО ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНOK И ПОКРЫТИЙ ПОЛИАКРИЛАТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ**

© 2024 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, А. А. Аверин^а, В. А. Котенев^а,
Н. Ю. Ломовская^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия
*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Проведено сопоставление физико-химических и физико-механических свойств пленок и покрытий на основе латексных полиакрилатов до и после их модификации водорастворимой тетранатриевой солью медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты. С использованием методов атомно-силовой микроскопии, Раман спектроскопии и термогравиметрии показано, что фталоцианин локализуется на поверхности латексных частиц в межчастичных областях пленок и покрытий благодаря взаимодействию фталоцианинат — полиакрилат. Методом динамической механической релаксационной спектроскопии установлен рост интенсивности α -релаксации при модификации полимерных пленок в результате нарушения релаксационной однородности полимерного материала. Адгезия немодифицированных и модифицированных полимеров к металлической подложке обуславливает снижение интенсивности α -релаксации и частоты колебательного процесса. Модификация полимера и его адгезия к подложке сопровождается снижением его неупругости.

Ключевые слова: водорастворимый фталоцианинат, акриловые эластомеры, межчастичные области пленок/покрытий, интенсивность α -релаксации, частота колебательного процесса, термогравиметрия, Раман спектры, упругость/эластичность

DOI: 10.31857/S0044185624040082, EDN: LYRWAE

ВВЕДЕНИЕ

Водоразбавляемые полимерные дисперсии (латексы) являются перспективными материалами при создании пленок и покрытий из-за их экологической безопасности благодаря исключению органических растворителей из состава пленкообразующих композиций [1–4]. Интерес к ним вызван возможностью варьирования физико-механических и физико-химических свойств сополимерного состава латексного полимера.

Среди латексных пленкообразующих особое место занимают акриловые водно-полимерные дисперсии [3, 4], которым присущи ценные прикладные свойства (в частности, высокая адгезионная способность к подложкам различной химической природы).

Для придания латексному полимеру тех или иных свойств в состав композиций вводят различные модификаторы, которые придают ему требуемые свойства. Полимерные композиции с высокополярными модификаторами

представляют интерес с позиции создания новых функциональных материалов, сочетающих свойства полимерной матрицы и модификатора для применения, в частности, в случае фталоцианинов в опто- и электронной промышленности, для создания новых функционализированных поверхностных слоев и пленок, упорядоченных полимерных нанокомпозитов на основе наноструктурированных металл-оксидных темплатов и др. [5–11].

В работах [12–16] показана возможность модификации латексных акрилатных полимеров ионным карбоксилированным фталоцианином без образования очаговых кристаллических включений. При этом модифицированная полимерная пленка проявляет люминесцентные свойства [8].

С использованием методов Фурье- и ИК-спектроскопии показано изменение контура полос поглощения, ответственных за образование водородных связей в результате взаимодействия карбоксильных групп модификатора и полимера [12, 17, 18].

Согласно данным оптической микроскопии и колебательной спектроскопии установлено равномерное распределение ионного карбоксилированного фталоцианина в латексном полимере с комнатной температурой стеклования, который не удаляется из пленки при ее выдерживании в воде, что указывает на локализацию модификатора в латексном полимере [12].

С привлечением атомно-силовой микроскопии (АСМ) была изучена наноморфология поверхности пленок, модифицированных ионным карбоксилированным модификатором. Для высокоэластичного полимера с температурой пленкообразования ниже 5°C пленкообразование на его основе осуществляется в результате полной коалесценции частиц. Поверхность таких пленок характеризуется высокой гладкостью, что свидетельствует об объемном распределении модификатора в латексном полимере. Повышение температуры пленкообразования полимера до комнатных температур сопровождается потерей гладкости поверхности, топографическая картина которой свидетельствует о гексагональной упаковке латексных частиц, с одной стороны, и с другой, о распределении модификатора, как на поверхности частиц, так и в межчастичных областях пленки.

В работах [12, 17, 18] изучен эффект взаимодействия ионного карбоксилированного фталоцианина на диссипативные процессы в латексных акрилатных полимерах с температурой

стеклования 5° и 8°C, что проявляется в увеличении подвижности релаксационной структуры и росте упругости полимера.

В работе [19] показано, что на электронных спектрах поглощения водорастворимых карбоксилированного фталоцианина и тетранатриевой соли медь (II) – фталоцианин-тетрасульфоновой кислоты в видимой области проявляется характерная полоса поглощения при 616 нм, которая показывает возможность образования Н-агрегатов. Установлено также, что фталоцианины проявляют эксимерную флюоресценцию в области от 300 до 600 нм.

В работах [19, 20] на абсорбционных спектрах фталоцианина и фталоцианината, указанных выше, обнаружены характерные максимумы при 350 и 620 нм.

При сопоставлении обоих фталоцианиновых модификаторов отмечается более сложная химическая структура соли фталоцианина, содержащего шестнадцать различных функциональных групп (натрий-карбоксилатные и гидроксильные группы, соотношение которых зависит от рН водной среды [20]). В отличие от карбоксилированного фталоцианина положение карбоксильных групп в бензольных кольцах тетра-натриевой соли тетрасульфоновой кислоты медь(II)-содержащего фталоцианина обуславливает отличие в интенсивности характерного пика абсорбции при 687 нм. В этом случае пик хорошо выражен, тогда как в случае ионного карбоксилированного фталоцианина он проявляется как плечо на пике 627 нм.

В настоящей работе с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС) сопоставлены особенности диссипативных процессов, протекающих в латексных свободных пленках акриловых эластомерах и их покрытиях на медной подложке с комнатной температурой стеклования. Изучено также влияние на них водорастворимой тетранатриевой соли медь (II) – фталоцианин-тетрасульфоновой кислоты, вводимой в систему в качестве модификатора на стадии приготовления полимерной композиции.

С привлечением метода Раман спектроскопии и учетом спектральных данных изучено взаимодействие акрилатных эластомеров с фталоцианиновым модификатором.

Сопоставляются особенности протекания процессов α -релаксации и температурной зависимости частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования немодифицированного и модифицированного

полимеров с учетом взаимодействия полимер-фталоцианинат.

С целью объяснения обнаруженного нарушения релаксационной однородности полимеров и роста интенсивности диссипативных процессов в присутствии фталоцианинатового модификатора анализируются данные, полученные с привлечением метода атомно-силовой микроскопии и термогравиметрического метода, о его распределении в межчастичных областях пленок и покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве латексных пленкообразователей использовали карбоксилсодержащие полиакриловые сополимеры: стирол-алкил(мет)акрилат и алкил(мет)акрилат с температурой стеклования 24° и 16°C, далее именуемые как полимер (А) и полимер (М) соответственно.

В качестве водорастворимого фталоцианината использовали тетранатриевую соль медь (II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты с концентрацией до 10^{-2} моль/л, водорастворимость которой обусловлена наличием сульфатированных концевых групп.

Свободные латексные пленки готовили отливом латексов на тефлоновой подложке и высушиванием образцов до постоянного веса.

При приготовлении покрытий латексы наносили на медную фольгу с дальнейшим высушиванием образцов до постоянного веса.

Пленки и покрытия готовили отливом модифицированного латекса на твердой подложке с последующим высушиванием до постоянного веса.

Для выяснения релаксационной структуры латексных полимерных пленок и покрытий и ее изменения в присутствии фталоцианинатового модификатора был привлечен метод ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [21, 22].

В качестве медной подложки использовали медную фольгу толщиной ~0.1 мм, представляющую собой сплав меди М1, содержащий в своем составе 99.9% основного металла и прочих примесей, количество которых не выходит за рамки ~0.5%. Поверхность фольги перед нанесением полимерного образца очищали обработкой спиртовым раствором.

Для выяснения особенностей протекания диссипативных процессов в данном полимере, не модифицированном и модифицированном

фталоцианинатом, исследовались спектры внутреннего трения $\lambda = f(T, ^\circ\text{C})$ в интервале температур от -150°C до 250°C в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1$ Гц.

Микрофотографии полимерных частиц получены с применением атомно-силового микроскопа Enviroscope (Bruker). Индентором служил кантилевер NSG-0301, имеющий согласно паспортным данным жесткость $\kappa = 1.5\text{--}15$ Н/м, резонансную частоту 90 кГц, высоту зонда 16 мкм, соотношение высоты к диаметру основания 4:1, радиус кончика 10 нм [23].

В экспериментах по термогравиметрии полимер подвергался термообработке на воздухе в интервале температур от 20° до 160°C (со скоростью роста температуры 5° в минуту), что соответствует температурам выше температуры стеклования исследованных полимеров [24].

Кривые термограммы снимали на приборе СДТ Q600 (США), совмещающим методами ДСК и ТГА.

На кривых термограмм фиксировали тепловой эффект, характеризующий химическую структуру полимера и температурный интервал его проявления.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре inVia Reflex (фирмы Renishaw) в области $100\text{--}3600$ cm^{-1} . Для регистрации спектров в качестве источника излучения использовался He-Ne лазер с длиной волны 633нм. Лазерное излучение фокусировалось на образец при помощи 50× объектива (диаметр пятна возбуждения 2 мкм). Мощность излучения составляла менее 0,3 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (а, б) представлены микрофотографии поверхности исследованных немодифицированных латексных эластомеров А (а) и М (б) соответственно [25], полученные методом АСМ. Топографическая картина поверхности при комнатной температуре представляет собой гексагональную упаковку латексных частиц. Полной коалесценции частиц не происходит из-за комнатной температуры пленкообразования полимеров.

Как видно на рис. 1, в латексных пленках обнаруживаются межчастичные области, в которых могут локализоваться громоздкие молекулы водорастворимого фталоцианината (рис. 2).

Количественным подтверждением формирования межчастичных областей в пленках

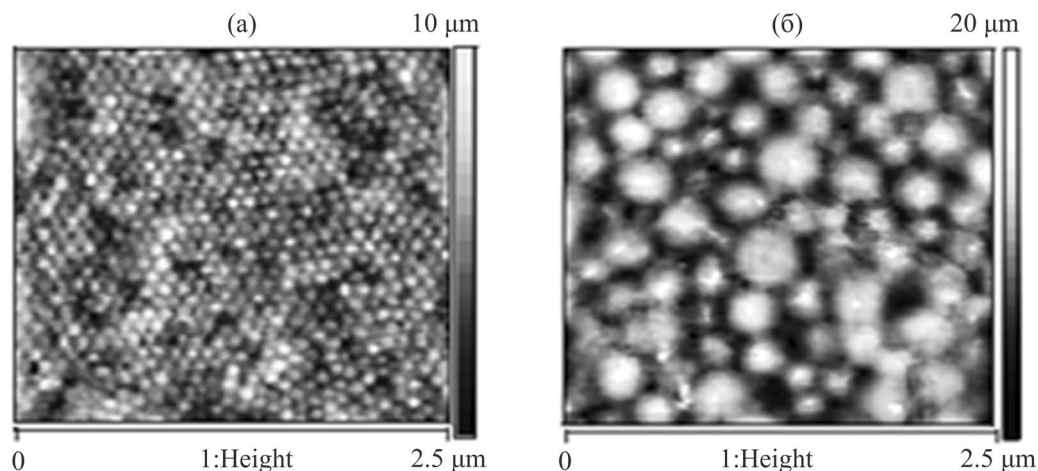


Рис. 1. Структура поверхности свободных пленок немодифицированных латексных полимеров: (а) А; (б) М [25].

и покрытиях могут явиться данные термогравиметрии модифицированных и немодифицированных полимеров А [24–26] и М, согласно которым в широкой области температур от -100° до $+150^{\circ}\text{C}$ наблюдается лишь один тепловой эффект при температурах $\sim 30^{\circ} \div 34^{\circ}$ (для пленок) и $\sim 30^{\circ} \div 38^{\circ}$ (для покрытий), соответствующий области температуры стеклования эластомеров и процессу коалесценции латексных частиц (табл. 1).

Как следует из табл. 1, величина теплового эффекта для полимерных пленок полимера А и его покрытий на металле АМ возрастает с увеличением концентрации модификатора, указывая на то, что в модифицированных полимерах требуется большее температурное воздействие для удаления следов воды.

Для свободных пленок гидрофильного полимера М и его покрытий на металле (ММ)

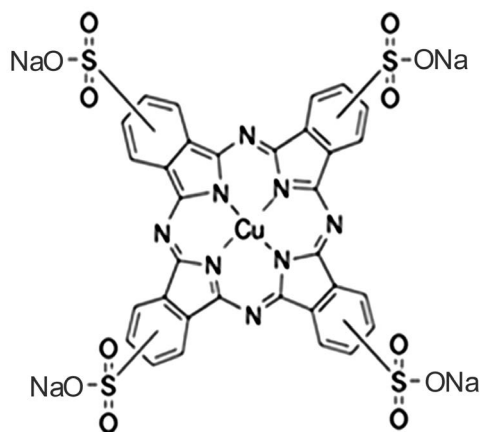


Рис. 2. Химическая структура тетранатриевой соли медь (II)-фталоцианин-тетрасульфоновой кислоты [26, 27].

Таблица 1. Термогравиметрические данные свободных пленок А(0, 1, 2); М(0, 1, 2) и покрытий на металле АМ(0, 1, 2) и ММ(0, 1, 2)

Обозначение пленки	Фталоцианин, 10^3 , моль/л	Тепловой эффект, Дж/г [24]	ΔT ($^{\circ}\text{C}$) интервал реализации теплового эффекта	Обозначение покрытия	Тепловой эффект, Дж/г	ΔT ($^{\circ}\text{C}$) реализации теплового эффекта
A0	0	2.17	31.4	A0M	0.38	34.7
A1	0,05	2.66	34.0	A1M	1.39	36.3
A2	0,10	4.22	31.4	A2M	2.41	33.3
M0	0	1.03	30.9	M0M	0.78	32.7
M1	0.5	1.40	30.2	M1M	1.37	28.5
M2	1.0	1.37	29.9	M2M	2.40	37.5

наблюдается меньший тепловой эффект, так как коалесценция частиц протекает при более низких температурах.

Для покрытий обоих полимеров, локализованных на металлической подложке, тепловой эффект характеризуется близкими значениями, указывая на существенный вклад поверхности медной фольги на процесс коалесценции частиц при повышенных температурах.

Таким образом, в исследованных композициях громоздкие молекулы тетрасульфоталоцианината могут быть локализованы скорее всего в межчастичных областях полимерного материала.

Далее сделана попытка оценить возможность локализации водорастворимого фталоцианината в межчастичных областях на поверхности латексных частиц, для чего с привлечением Раман спектроскопии изучено взаимодействие фталоцианината со стирол-содержащим алкил(мет)акрилатом (А) и чистым алкил(мет)акрилатом (М).

На рис. 3 представлены спектры полимера А, фталоцианината и композиции фталоцианината со стирол-содержащим полиалкил(мет)акрилатом в широком интервале длин волн. Аналогичные спектры получены для алкил(мет)акрилатного полимера М.

Видно, что представленные спектры не дают четкого представления о взаимодействии тетрасульфоталоцианината с карбоксилированным полистирол-алкил(мет)акрилатом из-за крайне низкого содержания модификатора в сравнении с полимером.

В табл. 2 представлены результаты оценки смещения спектральных полос пленок и покрытий с применением математического разложения контура их КР-спектров в программе Fityk software [27–28].

Обнаружено, что в случае наиболее выраженных случаев смещения сдвиг составляет примерно 2 см⁻¹.

Сопоставление данных столбца 1 со столбцами 2–4 указывает на смещение полос ~2 см⁻¹ как для фталоцианината, так и полимеров А и М в виде свободных пленок и покрытий в ту или иную сторону.

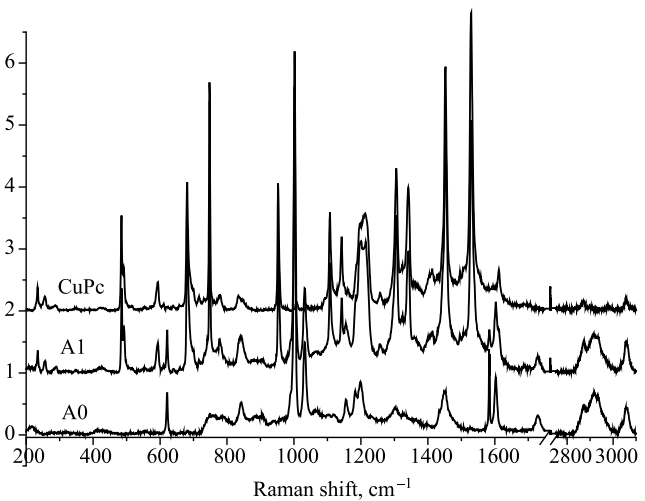


Рис. 3. Раман спектры немодифицированного полимера (А0), фталоцианината и композиции фталоцианинат-полимер (А1).

Таблица 2. Данные программы математического разложения Раман спектров в программе [28] для модифицированных фталоцианином свободных пленок полимеров А1 и М1, а также модифицированного покрытия полимера М1М на медной подложке

Длины волн, см ⁻¹				
Фтало-цианинат	A1	M1	M1M	Интерпретация длин волн согласно [29, 30]
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
681,3	682,2	681,4	681,5	Среднее колебание макроциклов
747,9	748,4	748,0	748,3	Слабое колебание макроциклов
953,1	954,1	953,7	953,9	“Дыхательное” колебание бензольных циклов
1107,8	1108,2	1107,7	1108,2	Среднее колебание С-Н связи
1198,2	1198,0	1197,0	1197,3	Среднее колебание С-Н связи
1216,0	1214,8	1214,4	1214,9	Слабое колебание С-Н связи
1341,6	1341,9	1341,1	1342,0	Симметричное колебание пиррольных связей
1529,5	1530,5	1529,7	1530,4	Симметричное колебание С=С пиррольных связей

Основываясь на интерпретации полос КР-спектра водорастворимой тетранатриевой соли медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты, проведенной в работе [28], можно заключить, что в случае пленки модифицированного полимера А1, содержащего в своей структуре бензольные кольца модификатора и полимера (столбец 2), наблюдается сдвиг полос фталоцианината в сторону большей длины волны для длин волн, соответствующих макроциклам, бензольным циклам и пиррольным связям. И наоборот, некоторый сдвиг длин волн фталоцианината в сторону меньших длин волн наблюдается в случае слабых и средних колебаний С–Н связей ($1198,2$ и $1296,0$ см^{-1}).

В случае пленки модифицированного полимера М1, содержащего только карбоксильные функциональные группы и не содержащего бензольные кольца, в спектре модифицированной композиции также обнаруживается смещение полос фталоцианината в сторону меньших длин волн при тех же длинах волн $1198,2$ и $1216,0$ см^{-1} (столбец 3), как и в случае А1, что может указывать на взаимодействие функциональных групп другого типа.

В случае покрытий модифицированного полимера М1М на медной подложке в КР-спектре обнаруживается смещение полос фталоцианината на длинах волн $1107,8$; $1198,2$; 1216 см^{-1} и 1529 см^{-1} (столбец 4), что может свидетельствовать о вкладе поверхностных оксидно/гидроксидных групп медной подложки во взаимодействие с фталоцианинатом.

В столбце 5 представлена интерпретация колебаний, описываемых для тетранатриевой соли медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты в работах [28, 29, 30]. Рассмотрение полученных спектров с учетом такой интерпретации позволяет прийти к заключению о возможности взаимодействия модификатора с полимерами в той или иной степени, и следовательно, возможности его локализации на поверхности латексных частиц в межчастичных областях.

Анализ протекания диссипативных процессов основывался на том, что своеобразие процесса образования пленок и покрытий из латексных (водно-полимерных) систем с комнатной температурой стеклования регулирует их структуру и морфологию и, таким образом, обуславливает его свойства.

Для выяснения структуры латексных полимерных пленок и покрытий и ее изменения в присутствии водорастворимого фталоцианинового модификатора был привлечен метод

ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [21, 22].

Метод ДМРС основан на том, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Отсюда следует, что анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера до и после их модификации.

На основании анализа интенсивности диссипативных потерь и частоты упругих колебаний можно описать эффект модификатора на релаксационные характеристики и упругие свойства полимерного материала. Особый интерес представляет область температуры стеклования, анализ изменения которой дает представление об эффекте фталоцианината на неупругие свойства полимера.

На рис. 4 представлен эффект водорастворимого фталоцианината на диссипативные процессы $\lambda = f(T)$, протекающие в полимерах А и М в области температуры стеклования.

Как следует из рис. 4 (а, б), интенсивность α -релаксации (λ) в области температуры стеклования полимеров в свободных пленках обоих полимеров возрастает при их модификации, что подтверждает высказанное ранее заключение о нарушении релаксационной однородности полимерного материала и росте подвижности макроцепей. Это проявляется в большей степени в случае более гидрофильного полимера М.

Из сопоставления температурной зависимости частоты колебательного процесса (ν , г) $\nu = f(T)$ в немодифицированной и модифицированной системе следует, что спад кривых в области температуры стеклования, именуемый дефектом модуля ΔG , оценивается по отрезку, отсекаемому касательными (рис. в) и рассчитывается согласно соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$ (где ν_1 , ν_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [15–18, 21, 22]). Более высокое значение дефекта модуля модифицированных полимеров М и А [24] по сравнению с немодифицированными системами указывает на рост их упругости (снижение эластичности) в присутствии фталоцианината.

На основании экспериментальных данных и указанного выше соотношения была проведена оценка дефекта модуля в свободных пленках немодифицированного и модифицированного полимера А, значение ΔG которых равны 0.15 и 0.32 соответственно. Такая же оценка проведена для полимера М, значение ΔG которого без модификатора и с ним равно 0.21 и 0.43 соответственно.

Перед тем, как представить эффект фталоцианината на диссипативные процессы $\lambda = f(T)$, наблюдаемые в покрытиях, на рис. 5 сопоставлен эффект медной подложки на интенсивность α -релаксации (λ) и частоту колебательного

процесса (ν) для пленок и покрытий обоих полимеров.

Из сопоставления данных рис. 5 (а, б) для пленок и покрытий следует, что интенсивность α -релаксации, наблюдаемая в свободных пленках, значительно снижается в случае покрытий и ее максимум, соответствующий температуре стеклования полимеров, смещается в более высокотемпературную область. Это свидетельствует о снижении подвижности макроцепей полимеров в результате их адгезии на металлической подложке и снижении неупругости. Высокая адгезия акрилатных полимеров является следствием поверхностного взаимодействия их карбоксильных

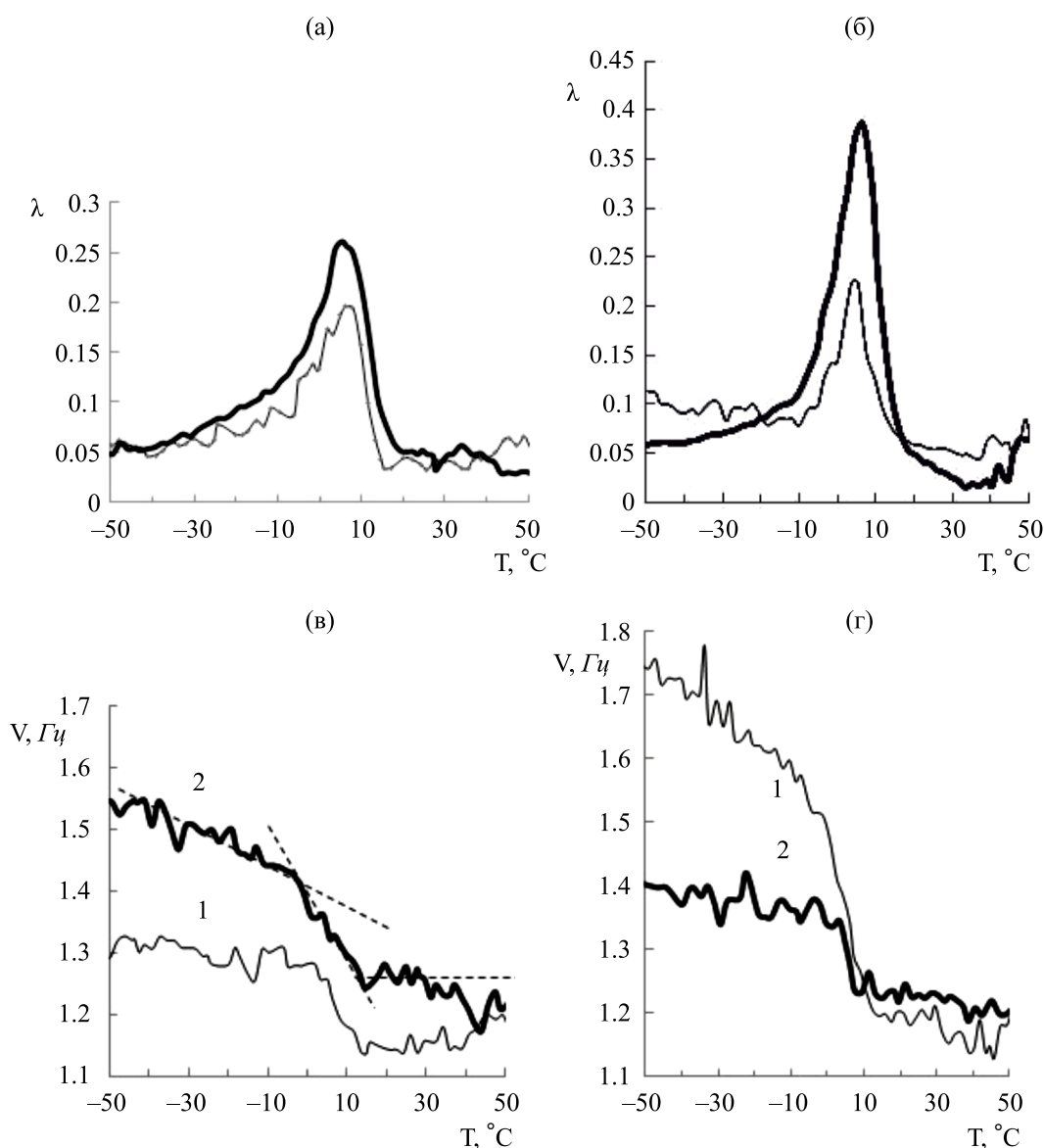


Рис. 4. Эффект фталоцианината на интенсивность α -релаксации λ (а, б) и частоту колебательного процесса ν (в, г) для свободных пленок А (а, в) и М (б, г): кривые 1 – с модификатором; кривые 2 – без него.

групп и окисно-гидроокисных групп поверхности меди, высокое содержание которых было показано с привлечением метода РФЭС в работе [31].

Повышение упругости (снижению неупругости) полимеров, локализованных на медной подложке, подтверждается снижением величины отрезков на температурной зависимости частоты колебательного процесса, отсекаемых касательными к температурной зависимости (в, г).

На рис. 6 представлена интенсивность диссипативных процессов α -релаксации (λ) и частота колебательного процесса (ν) в латексных полимерах А и М, локализованных на медной подложке, до и после их модификации фталоцианином.

В отличие от эффекта фталоцианината на диссипативные процессы в свободных полимерных пленках, который проявляется в росте подвижности макроцепей в результате нарушения их релаксационной структуры (рис. 4), в модифицированных покрытиях наблюдается снижение интенсивности α -релаксации (наибольшее в случае более гидрофильного полимера М) по сравнению с немодифицированным покрытием. Особая картина протекания диссипативных процессов в полимере М скорее всего объясняется его высокой гидрофильностью, а также локализацией карбоксильных групп на поверхности меди.

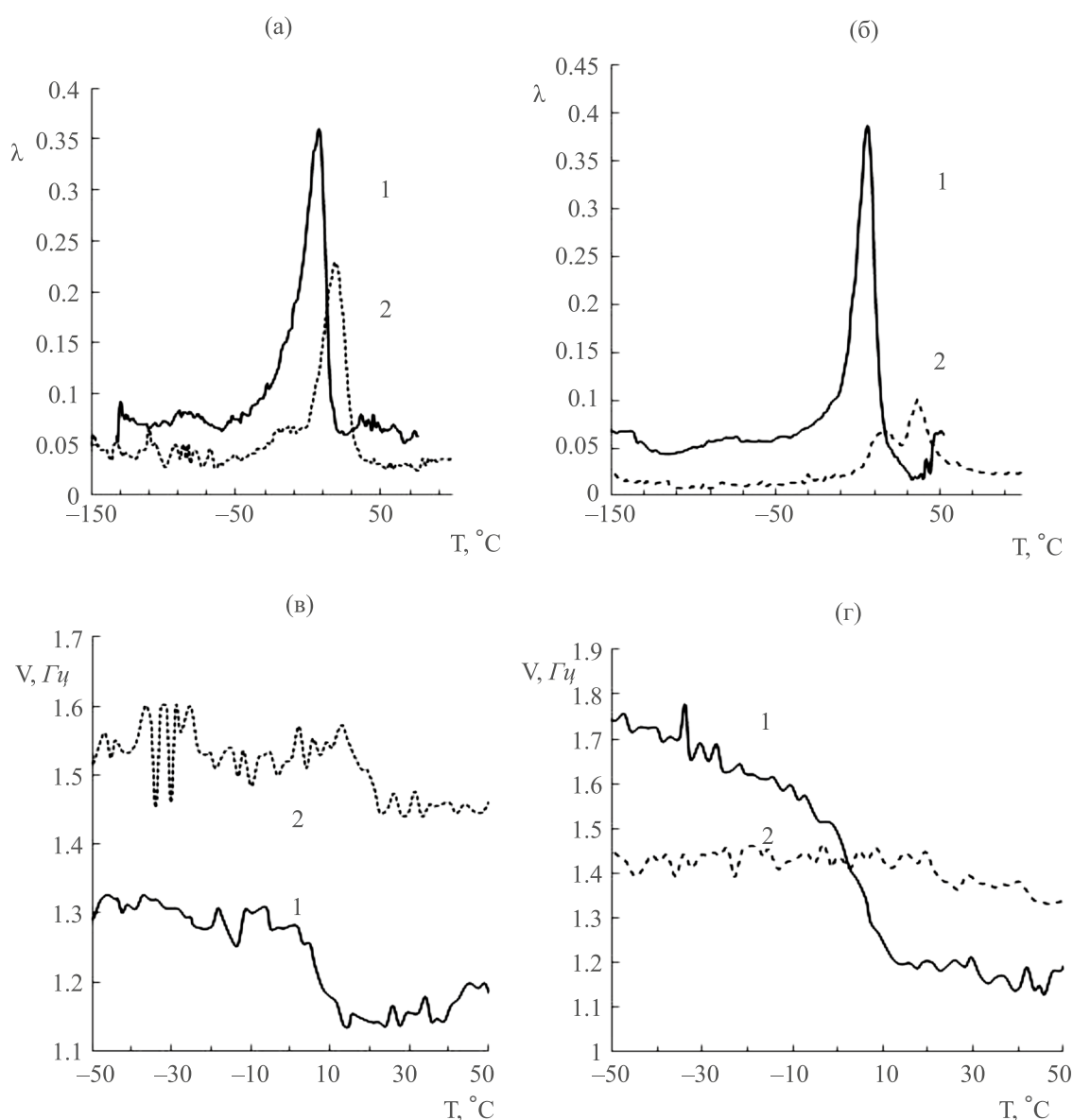


Рис. 5. Эффект подложки на интенсивность α -релаксации λ (а, б) и частоту колебательного процесса ν (в, г) для пленок (кривые 1) и покрытий (кривые 2) полимеров АКР (а, в) и МБМ (б, г) в отсутствии фталоцианината.

Анализ температурного положения максимума интенсивности α -релаксации на рис. 6 указывает на рост температуры стеклования в модифицированном полимере (в большей степени в случае полимера М). Это соответствует снижению неупругости в модифицированной полимерной системе при ее локализации на металлической поверхности.

Вклад частоты затухающего колебательного процесса (ν) в медной подложке не учитывается в виду его более низких значений по сравнению с наблюдаемыми процессами в исследованных полимерных композициях (рис. 5д).

Учитывая эффект подложки на диссипативные процессы в немодифицированных латексных пленках и покрытиях, представленный

на рис. 5, полагаем, что адгезия полимеров к медной подложке при модификации полимера медь-содержащим фталоцианинатом возрастает, как не порадоксально, также в результате нарушения релаксационной структуры, которое может облегчать контакт активных групп полимера и подложки.

Таким образом, из полученных данных следует, что эффект тетранатриевой соли медь-(II)-фталоцианина тетрасульфониевой кислоты, вводимой в композицию на стадии ее приготовления, на физико-химические и физико-механические свойства готовых свободных латексных пленок и покрытий на металлической подложке существенно отличается.

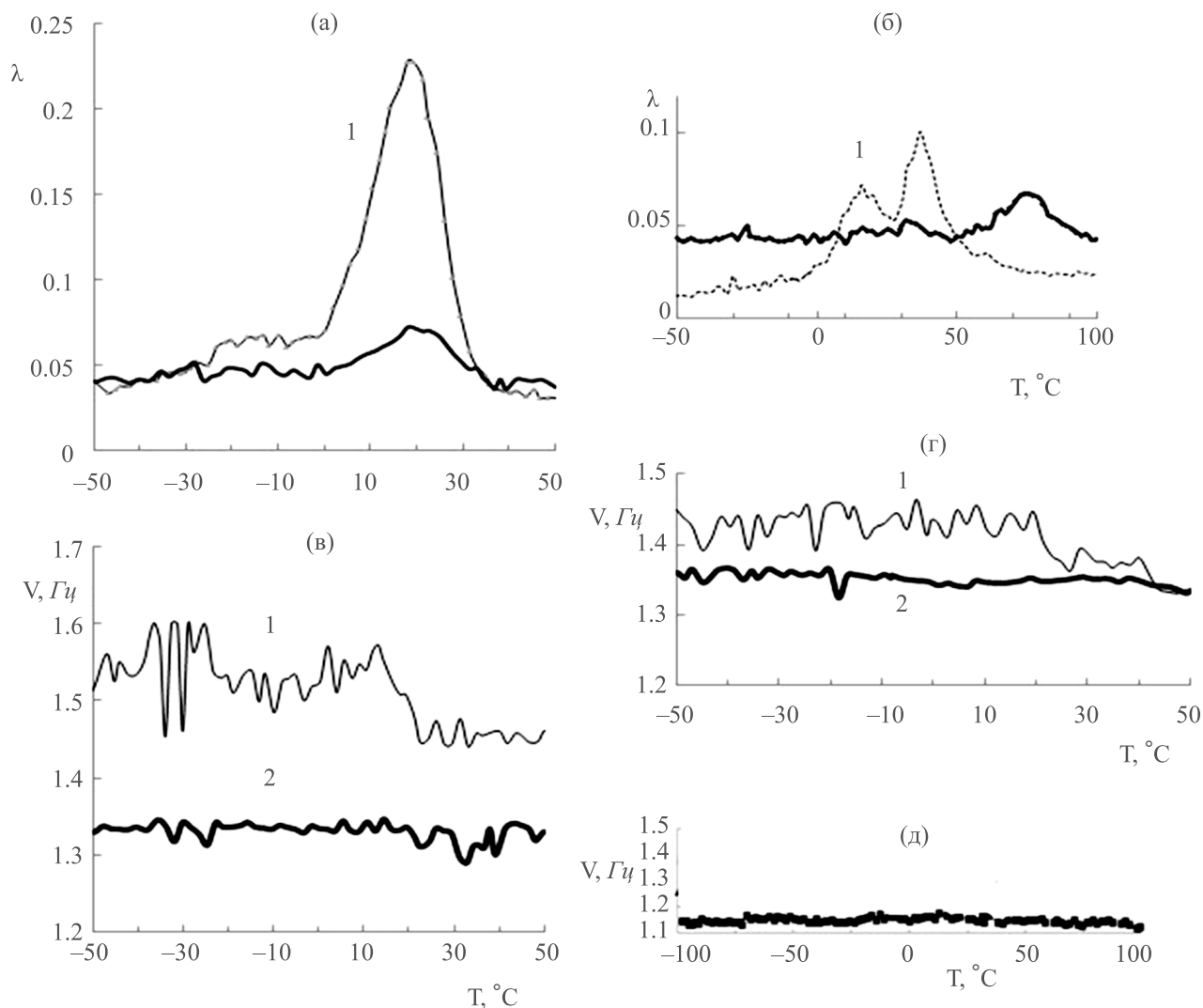


Рис. 6. Эффект фталоцианината на интенсивность α -релаксации λ (а, б) и частоту колебательного процесса ν (в, г) для покрытий А (а, в) и М (б, г): кривые 1 — с фталоцианинатом; кривые 2 — без него. (д) Частота затухающего колебательного процесса в медной подложке.

Установлено, что интенсивность диссипативных процессов в области температуры стеклования латексных пленок возрастает при модификации фталоцианинатом, свидетельствуя о нарушении релаксационной структуры, с одной стороны, и с другой, росте ее подвижности. При этом происходит снижение частоты затухающего колебательного процесса в этой температурной области, указывая на снижение неупругости (высокоэластичности) модифицированного полимера.

С привлечением метода АСМ показано, что при пленкообразовании из водно-полимерных дисперсий с комнатной температурой стеклования полимера структура пленок характеризуется гексагональной упаковкой латексных частиц.

Методом Раман спектроскопии удалось уловить взаимодействие фталоцианината с исследованными карбоксилированными сополимерами стирол-алкил(мет)акрилатов и алкил(мет)акрилатов, что может свидетельствовать о возможности его локализации на поверхности латексных частиц в межчастичных областях, наличие которых подтверждается не только топографией пленок и покрытий, но и термогравиметрическими данными.

Эффект фталоцианината на физико-химические и физико-механические свойства полиакрилатных покрытий на медной подложке проявляется отлично от свободных пленок.

Интенсивность диссипативных процессов α -релаксации в полимерном покрытии снижается при его модификации в отличие от пленок, что является следствием адгезии карбоксилированного полимера к подложке в результате взаимодействия с окисно/гидроокисными группами поверхности меди. Высказано предположение, что нарушение релаксационной структуры полимера и увеличение его неупругости в присутствии модификатора может облегчать адгезионное взаимодействие полимера с металлической поверхностью.

В случае покрытий, также как и пленок, обнаружено снижение частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования, что указывает на снижение неупругости (высокоэластичности) модифицированного полимера.

Из сопоставления диссипативных процессов, протекающих в пленках и покрытиях, следует, что модификация фталоцианинатом сопровождается ростом температуры стеклования, то есть имеет место рост упругости полимера, локализованного на поверхности металла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам Института И.В. Сенчихину и М.Р. Киселеву за проведение термогравиметрических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов А.В., Толмачев И.А., Васильев В.К. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 14.
2. Андруцкая О.М. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 12. С. 34.
3. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, 296 с.
4. Еркова Л.Н., О.С. Чечик. Латексы. Л.: Химия, 1983, 224 с. Da
5. Darwent J.R., Duglas P., Harriman A. // *Coord. Chem. Rev.* 1982. V. 44. P. 83.
6. Ogunside A., Chen J.-Y., Nyokong T. // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 822.
7. Ogunside A., Nyokong T. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2005. P. 173.
8. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Плачев Ю.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
9. Ванников А.В., Горбунова Ю.Г., Гришина А.Д., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 62.
10. Цивадзе А.Ю., Носикова Л.А., Кудряшова З.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 2. С. 115.
11. Баулин В.Е., Овсянникова Е.В., Калашикова И.П., Гирина Г.П., Андреев В.Н., Алпатова Н.М., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 47.
12. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
13. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 5. С. 468.
14. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита от коррозии*. 2013. Т. 49. № 3. С. 280.
15. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Материаловедение*. 2012. № 10. С. 15.
16. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2013. Т. 55. № 12. С. 1427.
17. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 5. С. 519.

18. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 392.
19. Howe L., Zhang J.Z. // J.Phys.Chem.A. 1997. V.101. № 8. P.3207.
20. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. // J. Med. Chem. 2005. V. 48, P. 1033.
21. Г. М. Бартенов, В. А. Ломовской, Н. Ю. Ломовская // Высокомол. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
22. А.А. Тагер. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с.; А.А. Валишин, А.А. Горшков, В.А. Ломовской // Известия РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
23. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 1093.
24. Aslamazova T. R., Kotenev V. A., Tsivadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. V. 59. № 6. P. 1230.
25. J. Aggregates // Ed. by N. Kobayashi. Singapore: World Scientific, 1996.
26. N.B. McKeown N.B., Phthalocyanine Materials-Synthesis, Structure and Function, ambridge University Press, Cambridge, 1998.
27. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Золотаревский В. И., Цивадзе А. Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468–473.
28. Wojdyr M. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126.
29. Aroca R., Martin F. //Journal of Raman spectroscopy. 1986. V. 17, 243–24–1.
30. Boyle E. S., Neff-Mallon N. A., Handali J. D., and Wright J. C. // dx.doi.org/10.1021/jp5018554 // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 3112.
31. Aslamazova T.R., Grafov O.Yu., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 6. P. 1141.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.723.5+ 541.183/183.7+628.316

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТОГО СОРБЕНТА
НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ
И КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ**

© 2024 г. С. Ц. Ханхасаева^{a,*}, С. В. Бадмаева^a

^aБайкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия,

*e-mail: shan@binm.ru

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Получены Al-интеркалированные материалы на основе природной и натриевой формы бентонитовой глины и полиоксокомплексов алюминия методом интеркаляции и последующей термобработки при 500°C. Изучены структура и физико-химические свойства полученных материалов. Установлено, что интеркалированные материалы имеют микропористую структуру и удельную поверхность, превышающую в 2 раза поверхность бентонитовой глины. Изучены адсорбционные свойства материалов по отношению к анионному красителю “Кислотный желтый 36”. Сорбционная емкость интеркалированных материалов увеличилась до 7 раз по сравнению с исходной глиной. Определены физико-химические параметры, влияющие на адсорбцию. Изотерма адсорбции красителя относится к изотерме II типа по классификации ИЮПАК. Кинетические закономерности адсорбции красителя согласуются с моделью кинетики псевдвторого порядка с коэффициентом корреляции 0.9996. Адсорбция красителя на Al-интеркалированных материалах является самопроизвольным эндотермическим процессом. Полученные сорбенты могут найти применение в очистке воды от анионных загрязнителей.

Ключевые слова: бентонитовая глина, Al-интеркалированные материалы, адсорбция, анионный краситель, кинетика адсорбции, равновесие, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044185624040092, EDN: LYRTDV

ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы относятся к дешевым и широко доступным природным материалам и характеризуются высокой удельной поверхностью и наличием различных функциональных групп, способных сорбировать широкий ряд загрязняющих воду веществ. Бентонитовые глины являются хорошими катионообменниками, что позволяет эффективно использовать их в сорбционной очистке воды от катионных загрязнителей [1]. В настоящее время актуальной задачей является разработка на основе природных

глинистых минералов эффективных сорбентов, способных удалять из воды загрязняющие вещества анионного типа. В качестве таких сорбентов большой интерес представляют материалы со слоисто-столбчатой структурой, получаемые путем интеркаляции полиоксокомплексов металлов в структуру набухающих глин, к которым относится монтмориллонит, преобладающий минерал в составе бентонитовых глин [2]. Материалы данного типа характеризуются стабильной нанопористой структурой, большей удельной поверхностью и большим количеством сорбционных центров по сравнению с природ-

ной глиной. Целью данной работы являлось получение Al-интеркалированных материалов (Al-ИМ) из бентонитовой глины и исследование их адсорбционных свойств в отношении анионных загрязнителей воды (на примере азокрасителя “Кислотный желтый 36”).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовалась мелкодисперсная фракция (размер частиц 0.002 мм) глины Мухорталинского месторождения (Восточная Сибирь). Минералогический состав данной фракции состоял в основном из монтмориллонита (Мт) (90%) и примеси кристобалита [3], как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 1), который был проведен на автодифрактометре STADI P фирмы STOE (CuK α 1-излучение, $2\theta = 3^\circ - 77^\circ$). Химический состав был представлен оксидами (масс. %): SiO₂–65.50; Al₂O₃–14.30; Fe₂O₃–1.78; MgO–1.42; CaO–1.08; K₂O–0.20; Na₂O–0.10; FeO–0.22; MnO–0.02; TiO₂–0.19; P₂O₅–0.03; потери после прокаливании (п.п.п.) – 15.16.

Для синтеза Al-ИМ1 использовалась натриевая форма Мт, которая была получена путем

обработки природной Са-формы Мт 1М раствором NaCl при 80 °С в течение 2ч и промывания дистиллированной водой для удаления избытка хлорида натрия. Выбор Na-формы Мт в качестве исходного материала обусловлен большей способностью Na-формы к диспергированию вследствие слабого связывания одновалентного катиона Na⁺ с силикатными слоями глины. Для получения Al-ИМ2 использовалась природная (кальцевая) форма Мт, водная суспензия которой с соотношением твердой и жидкой фаз (Т/Ж) 1/100 была предварительно обработана ультразвуком (мощность 22 кГц) в течение 3 мин, поскольку для двухвалентного катиона Ca²⁺ характерно сильное связывание с противоположными силикатными слоями глины, что затрудняет диффузию комплексов в межслоевое пространство. Получение интеркалирующих растворов (ИР) полиоксокомплексов алюминия осуществлялось щелочным гидролизом 0.2 М раствора соли AlCl₃ путем прибавления 0.2 М раствора NaOH (мольное соотношение OH/Al 2.0, pH 4.2). Полученный ИР подвергали нагреванию при 50°С в течение 24 ч. При данных условиях синтеза преобладающими катионами (около 87%) являются

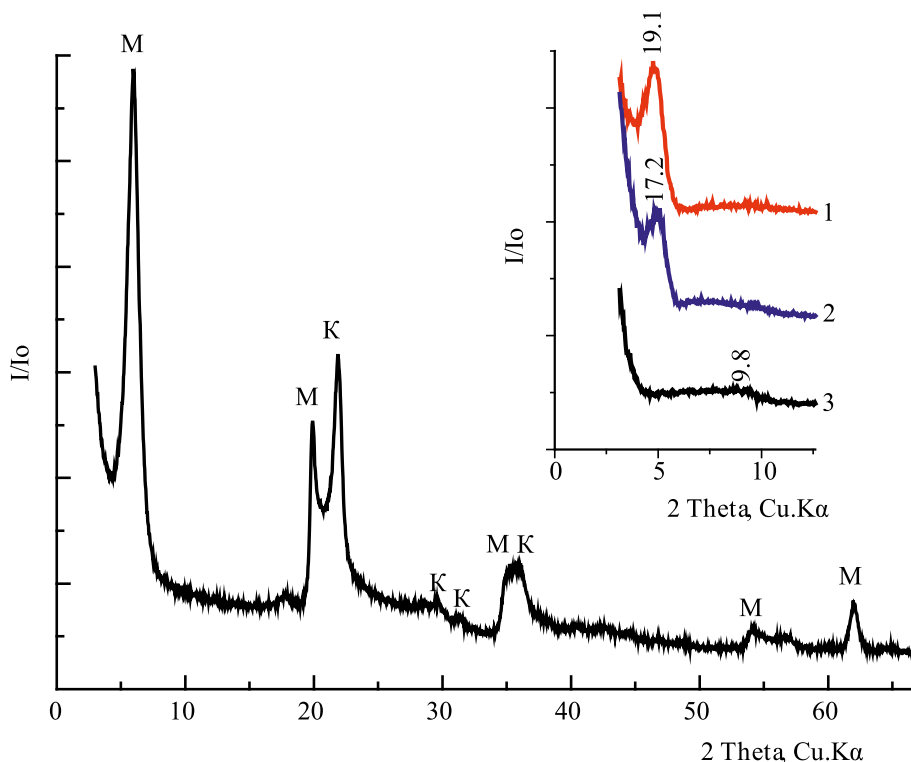


Рис. 1. Дифрактограмма тонкодисперсной фракции глины, использованной для синтеза материалов (М – монтмориллонит, К – кристобалит) [3]. Вставка – дифрактограммы Al-ИМ: 1 – 120°С, 2 – 500°С, 3 – глина (500°С).

тридекамеры алюминия со структурой Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [4]. Затем ИР добавляли в суспензию глины, нагретой до 80°C , до достижения конечного соотношения $Al/\text{глина} = 3$ ммоль/г. Смесь выдерживали при 80°C в течение 3 часов и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 24 ч. После этого твердую фазу, отделенную от жидкости, промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре и прокаливали при 500°C в течение 2 ч.

Текстурные характеристики материалов рассчитывали по стандартным методикам [5] из данных низкотемпературной адсорбции азота, снятых на приборе “Micromeritics”. Химический состав материалов определяли спектрофотометрическим методом (Si, Al) и атомно-абсорбционным методом после спекания образцов с бурой и содой и последующего растворения в кислоте [6]. Точку нулевого заряда определяли методом “дрифта” [7].

В качестве модели анионных загрязнителей воды был использован азокраситель “Кислотный желтый 36” (КЖ), широко используемый для окрашивания изделий из кожи, шерсти, бумаги, древесины, а также фармацевтической и косметической продукции. Его структурная формула изображена на рис. 2.

Адсорбционные эксперименты проводили следующим образом: в колбу с водным раствором красителя с известной начальной концентрацией насыпали рассчитанную массу сорбента, суспензию перемешивали на устройстве ЛАБ-ПУ-01 со скоростью 180 об./мин. При исследовании кинетики адсорбции пробы отбирали через 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 мин, отделяли раствор от сорбента и определяли в нем остаточную концентрацию красителя по величине оптической плотности, которую измеряли на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453 (Agilent Technologies, США) при 442 нм. Текущую удельную адсорбцию (q_t) рассчитывали по формуле (1):

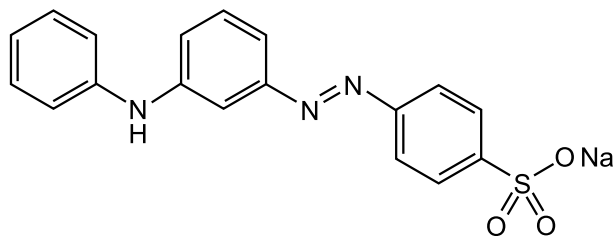


Рис. 2. Структура красителя “Кислотный желтый 36”

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V, \quad (1)$$

где, q_t – количество красителя, адсорбированного на 1 г сорбента в момент времени t , мг/г; C_0 – начальная концентрация раствора красителя, мг/л; C_t – концентрация раствора красителя при данном времени t , мг/л; m – масса сорбента, г; V – объем раствора красителя, л.

При определении равновесной адсорбции пробу отбирали через 4 ч (время достижения адсорбционного равновесия). Равновесную удельную адсорбцию (q_e) рассчитывали по формуле (1) при времени 4 ч. В опытах по изучению влияния физико-химических параметров на адсорбцию содержание сорбента изменялась в интервале 1.0–25.0 г/л, pH 3.9–7.1, начальная концентрация красителя 25.0–405.0 мг/л, температура 298–323 К.

Эффективность удаления красителя (Θ) из водного раствора рассчитывали по формуле (2):

$$\Theta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация красителя, C_t – концентрация красителя в момент времени t .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифрактограмм образцов глины и интеркалированных материалов, высушенных при 120°C , показывает, что рефлекс [001], соответствующий первому базальному отражению, смещается в малоугловую область для Al-ИМ-1, 2. Это указывает на увеличение межплоскостного расстояния d_{001} от 14.7 (исходная глина) до 19.1 Å (Al-ИМ2) вследствие успешной интеркаляции комплексов алюминия в межслоевое пространство глины (рис. 1, вставка). При нагреве происходит дегидратация и дегидроксилирование комплексов алюминия, что приводит к уменьшению межплоскостного расстояния до 17.2 Å, в то время как для природной глины наблюдается значительное снижение интенсивности рефлекса [001] и уменьшение d_{001} до 9.8 Å.

Сохранение высоких значений d_{001} для Al-ИМ-500°C указывает на формирование слоисто-столбчатой структуры, что обусловлено образованием частиц оксида алюминия в межслоевых промежутках [8]. Это подтверждается образованием микропор и увеличением удельной поверхности полученных материалов по сравнению с исходной глиной (табл. 1), а так-

Таблица 1. Текстурные свойства материалов

Образец		$S_{уд}$ (БЭТ) м ² /г	$\Sigma V_{пор}$ см ³ /г	$D_{пор}$, Å	ΣV_{μ} см ³ /г	d_{001} , Å	I/I_0
Глина	120°C	109	0.270	99	0.004	14.7	100
	500°C	90	0.253	110	<0.001	9.8	6
Al-ИМ1	120°C	211	0.360	68	0.024	18.3	52
	500°C	179	0.302	67	0.017	17.5	27
Al-ИМ2	120°C	274	0.249	36	0.076	19.1	100
	500°C	192	0.221	46	0.045	17.2	100

$S_{уд}$ – площадь удельной поверхности; $V_{пор}$ – общий объем пор; $D_{пор}$ – средний диаметр пор; V_{μ} – объем микропор; d_{001} – межплоскостное расстояние; I/I_0 – относительная интенсивность рефлекса [001].

же увеличением содержания оксида алюминия. Согласно данным химического анализа состав интеркалированных материалов был представлен оксидами элементов (масс. %) **Al-ИМ-1**: Al_2O_3 – 17.8; SiO_2 – 65.5; Na_2O – 0.26; K_2O – 0.20; MgO – 0.87; CaO – 0.03; Fe_2O_3 – 1.17; п.п.п. – 14.17; **Al-ИМ-2**: Al_2O_3 – 19.8; SiO_2 – 65.0; Na_2O – 0.10; K_2O – 0.10; MgO – 0.60; CaO – 0.02; Fe_2O_3 – 0.70; п.п.п – 13.68.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что при синтезе Al-ИМ2 обработка суспензии природной глины ультразвуком приводит к ослаблению связывания алюмосиликатных слоев и большему диспергированию частиц глины, что позволило получить интеркалированные материалы с большей удельной поверхностью по сравнению с Al-ИМ1, полученным из Na-формы без воздействия УЗ, при этом сокращается время синтеза, уменьшается расход реагентов и воды. Для Al-ИМ2 наблюдалось уменьшение среднего диаметра пор вследствие увеличения количества микропор, объем которых возрастает почти в 3 раза по сравнению с Al-ИМ1. Значения d_{001} практически не меняются, но увеличивается интенсивность данного рефлекса в 3.7 раза, что свидетельствует об образовании большого количества алюмооксидных частиц в межслоевом пространстве Мт.

Развитая удельная поверхность и увеличение количества адсорбционных центров Al-OH открывают возможности применения интеркалированных материалов в качестве сорбентов. На примере азокрасителя “Кислотный желтый 36” была изучена возможность использования Al-ИМ2 в очистке воды от анионных загрязнителей.

Анионообменные свойства глин обусловлены наличием на боковых сколах алюмоси-

ликатных слоев небольшого числа гидроксильных групп Al-OH, Mg-OH, Fe-OH, которые при значениях pH меньше ТНЗ (значение pH, при котором суммарный заряд поверхности сорбента равен нулю) диссоциируют по основному типу, а при pH больше ТНЗ диссоциируют по кислотному типу [9]. Поскольку количество таких центров в природной глине очень ограничено, то для глин характерна малая анионообменная способность. Результаты опытов по сравнительному тестированию адсорбции красителя на глине и Al-ИМ2 показали, что адсорбция красителя при pH 6.5 равнялась 1.7 (глина) и 18.3 (Al-ИМ2) мг/г, а при pH 4.5 адсорбция составляла 4.5 (глина) и 21.9 (Al-ИМ2) мг/г. Увеличение адсорбционной способности глины после интеркаляции комплексами алюминия вызвано увеличением удельной поверхности и количества анионообменных центров Al-OH в Al-ИМ. Нами было изучено влияние физико-химических параметров (загрузка сорбента, величина pH, начальная концентрация красителя и температура) на адсорбцию красителя в водных растворах.

Зависимость адсорбции красителя от времени при разном содержании сорбента представлена на рис. 3 (а). Видно, что краситель быстро сорбируется в первые 25 мин контакта, затем скорость адсорбции постепенно снижается. При времени, большем 180 мин, адсорбция практически не изменяется, что свидетельствует о достижении адсорбционного равновесия вследствие полного насыщения поверхности сорбента красителем. Графические зависимости равновесной адсорбции и эффективности удаления красителя от содержания сорбента приведены на рис. 3 (б).

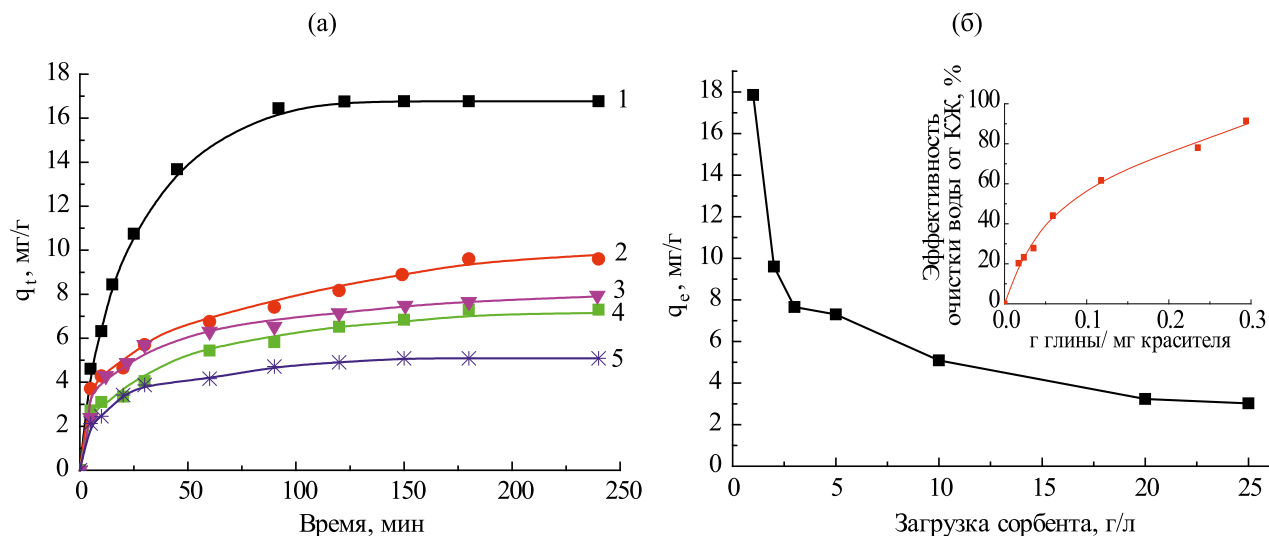


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции красителя при разном содержании сорбента: 1 – 1 г/л; 2 – 2 г/л; 3 – 3 г/л; 4 – 5 г/л; 5 – 10 г/л (а), зависимости q_e (б) и эффективности удаления красителя (внутри б) от содержания Al-ИМ. (C_o (КЖ) = 85 мг/л, pH 6.3).

Увеличение содержания сорбента от 1 г/л до 25 г/л приводит к увеличению эффективности удаления красителя от 21.6% до 91.5%, что обусловлено увеличением количества адсорбционных центров, взаимодействующих с растворенным красителем. Равновесная адсорбция уменьшается от 17.9 до 3.0 мг/г (рис. 3 (б)) вследствие того, что с увеличением отношения массы сорбента к массе красителя уменьшается эффективность использования его поверхности, и увеличивается доля свободных адсорбционных центров, не участвующих в адсорбции красителя [10].

Величина pH является одним из ключевых параметров, влияющих на адсорбцию в водных растворах, поскольку она влияет как на состояние растворенных частиц адсорбата, так и на поляризацию поверхности адсорбента. Краситель КЖ относится к кислотным красителям и в изучаемом диапазоне значений pH раствора (4.0–7.1) находится в виде окрашенного органического аниона и катиона натрия. На рис. 4 приведена зависимость равновесной адсорбции красителя (q_e) от pH раствора (загрузка сорбента 1 г/л, $C_{\text{крас}}$ 85 мг/л).

Наблюдаемое влияние pH на адсорбцию красителя согласуется с известными закономерностями адсорбции анионов на оксидных сорбентах, поверхность которых способна к поляризации в водной среде и в зависимости от pH среды имеет положительный или отрицательный заряд. Сродство поверхности сорбентов

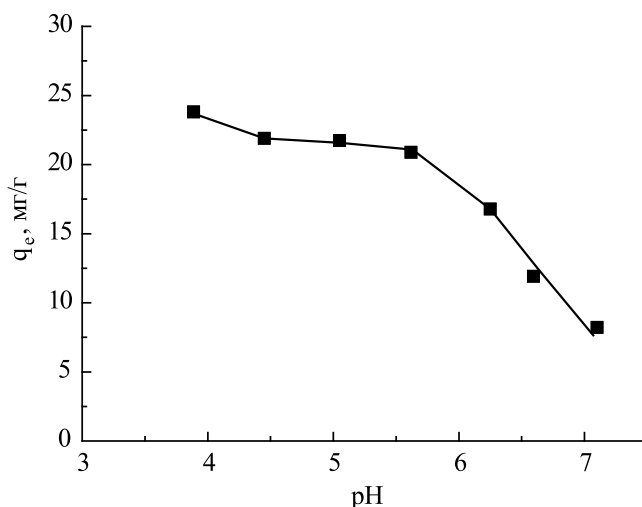


Рис. 4. Зависимость равновесной адсорбции красителя от pH раствора.

к ионным сорбатам определяется точкой нулевого заряда ($pH_{\text{ТНЗ}}$). При pH ниже $pH_{\text{ТНЗ}}$ поверхность заряжена положительно, что способствует увеличению адсорбции анионов, при pH выше $pH_{\text{ТНЗ}}$ поверхность сорбента заряжается отрицательно и наблюдается уменьшение адсорбции анионов [11]. Для Al-ИМ2 величина ТНЗ равнялась 5.1, как было определено нами методом “дрифта”. Адсорбция красителя уменьшается при изменении pH от 4.0 до 4.7. В интервале значений pH, близких к ТНЗ (от 4.7 до 5.6), наблюдается слабое уменьшение адсорбции. После

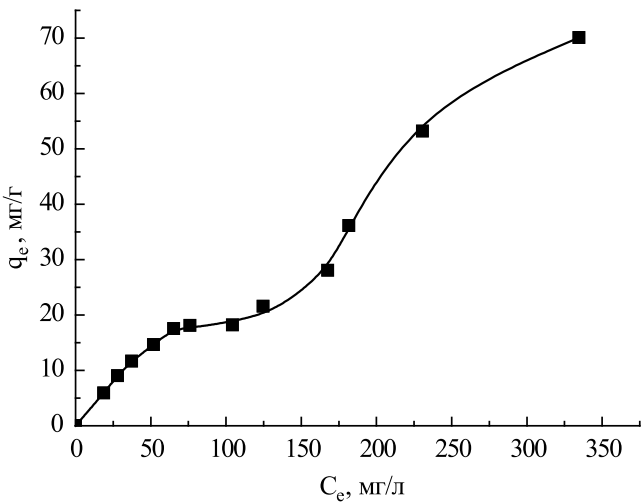
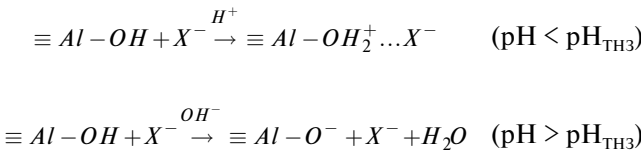


Рис. 5. Зависимость равновесной адсорбции от равновесной концентрации красителя.

перехода рН через ТНЗ наблюдается значительное уменьшение адсорбции красителя, что обусловлено тем, что поверхность АІ-ІМ2 заряжается отрицательно и способствует отталкиванию анионов красителя.



Для изучения зависимости адсорбции от концентрации красителя проводились опыты при его разных начальных концентрациях 25.0–405.0 мг/л и фиксированных значениях других параметров. Результаты проведенных опытов приведены в виде зависимости равновесной адсорбции от равновесной концентрации красителя в растворе (рис. 5).

Изотерма адсорбции красителя имеет S-образную форму и относится к изотерме II типа по классификации ІЮПАК, которая характерна для полислойной адсорбции [12]. Изотермы подобного вида наблюдались для адсорбции красителей на ряде сорбентов [13–15]. Адсорбция красителя КЖ на изучаемом сорбенте постепенно увеличивалась по мере роста равновесной концентрации до 78 мг/л, затем перестала изменяться в интервале концентраций красителя 78–125 мг/л, что указывает на формирование монослоя молекул красителя на поверхности АІ-ІМ. Дальнейшее увеличение концентрации приводило к резкому увеличению

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции красителя КЖ на АІ-ІМ

T, K	K _d , L·g ⁻¹	K	ΔG°, кДж/моль	ΔH°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль·K)
298	0.269	100.98	–11.43		
303	0.303	113.75	–11.92		
308	0.328	123.13	–12.32	14.34	86.63
313	0.386	144.90	–12.95		
323	0.422	158.42	–13.60		

адсорбции, что обусловлено полислойной адсорбцией частиц красителя.

Для изучения влияния температуры на адсорбцию красителя были проведены опыты при температурах 298, 303, 308, 313 и 323 К и начальной концентрации красителя КЖ 85 мг/л, рН 6.1. На основе полученных значений равновесной адсорбции были рассчитаны величины коэффициентов распределения (K_d = q_e/C_e). Константы равновесия адсорбции K определялись по формуле K = K_d · M, где M –молекулярная масса красителя [16]. Для расчета ΔG° (изменение свободной энергии Гиббса) применялось уравнение 3 [17]:

ΔG° = – RTlnK (3)

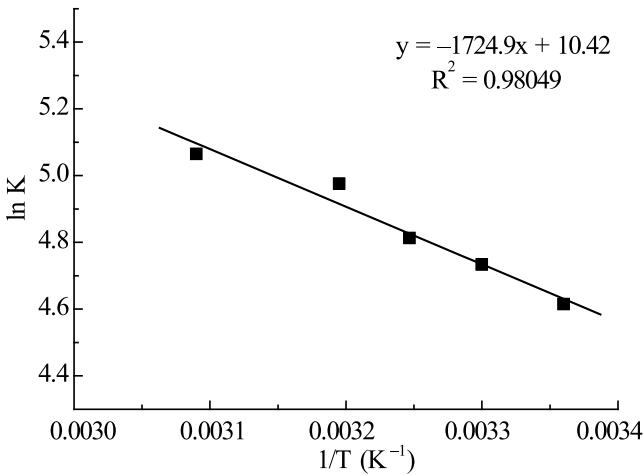


Рис. 6. Зависимость lnK от обратной температуры.

Таблица 3. Кинетические уравнения и линейные формы уравнений моделей псевдопервого, псевдовторого порядков

Модель	Кинетическое уравнение	Линейная форма
Псевдопервого порядка	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$
Псевдовторого порядка	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

Где q_t и q_e – количество вещества, адсорбированного на 1г сорбента за время t и за время достижения равновесия, соответственно (мг/г); k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, (1/мин), k_2 – константа скорости псевдовторого порядка, (г/(мг мин)).

Величины ΔS° (энтропия адсорбции) и ΔH° (энтальпия адсорбции) определялись графически по уравнению Вант-Гоффа (4) (рис. 6):

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Полученные значения термодинамических параметров адсорбции красителя приведены в табл. 2.

Увеличение температуры приводило к увеличению адсорбции красителя, как показывают величины коэффициента распределения (табл. 2). Значения изменений энергии Гиббса ΔG° являются отрицательными и незначительно уменьшаются с ростом температуры в пределах от -11.43 кДж/моль до -13.60 кДж/моль. Отрицательные значения энергии Гиббса указывают на то, что адсорбция красителя на изучаемом сорбенте является самопроизвольным процессом. Положительное значение энтальпии свидетельствует об эндотермическом характере адсорбции, что наблюдается для химической адсорбции [18].

Для выяснения механизма адсорбции кинетические кривые адсорбции красителя были проанализированы с применением моделей адсорбции псевдопервого и псевдовторого порядков (табл. 3) [19].

Экспериментальные данные по адсорбции красителя представлены в координатах линейных форм данных моделей (рис. 7), рассчитанные кинетические параметры приведены в табл. 4.

Коэффициенты корреляции R^2 для моделей псевдопервого порядка составляли 0.9134–0.9985. Величины равновесной адсорбции, рассчитанные по данной модели, значительно отличались от их экспериментальных значений q_e . Для модели псевдовторого порядка коэффициенты корреляции были ближе к 1 (0.9992–0.9999), а экспериментальные величины q_e были близки к теоретическим значениям. Кинетика адсорбции красителя удовлетворительно согласуется с моделью кинетики псевдовторого порядка, что обычно наблюдается для хемосорбции [19].

Было проведено сравнение сорбционной емкости Al-ИМ2 с сорбционной емкостью некоторых угольных сорбентов в отношении

Таблица 4. Кинетические параметры адсорбции КЖ

C_o , мг/л	$(q_e)_{\text{exp}}$, мг/г	псевдо-первый порядок			псевдо-второй порядок		
		q_1 , мг/г	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	R^2	q_2 , мг/г	k_2 , г/(мг·мин)	R^2
25	5.9	4.2	0.060	0.9134	6.0	0.1272	0.9999
50	11.6	13.3	0.026	0.9613	12.1	0.0098	0.9968
85	16.8	14.4	0.015	0.9985	17.9	0.0050	0.9972
120	18.2	8.4	0.019	0.9753	18.4	0.0191	0.9997
200	24.6	19.3	0.030	0.9849	25.1	0.0112	0.9992

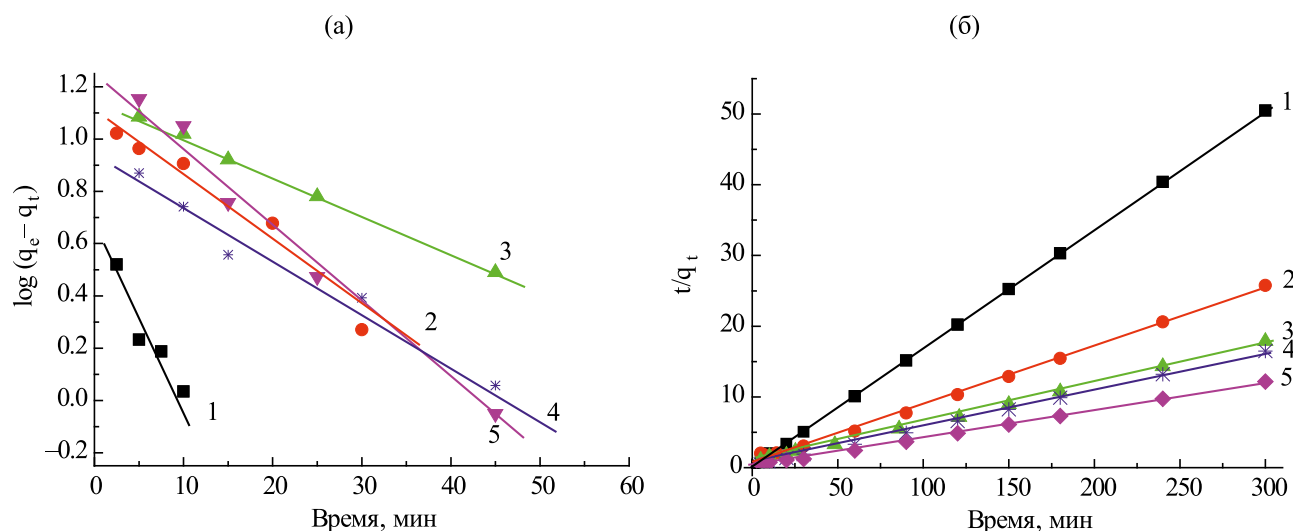


Рис. 7. Линейные графики моделей псевдопервого (а), псевдовторого порядка (б) при концентрациях красителя: 1 – 25 мг/л, 2 – 50 мг/л, 3 – 85 мг/л, 4 – 120 мг/л, 5 – 200 мг/л.

красителя КЖ. Максимальная сорбционная емкость АІ-ІМ2 равнялась 73.6 мг/г (в изученном нами диапазоне начальных концентраций красителя), а для угольных сорбентов составляла 66.2 мг/г (активный уголь из рисовой шелухи [20]), 99.2 мг/г (активный уголь из скорлупы кокосового ореха [20]) и 76.3 мг/г (аминофункционализированный графен [21]), что указывает на то, что сорбционная способность АІ-ІМ2 является сопоставимой с данными сорбентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы сорбционные материалы на основе бентонитовой глины и полиоксокомплексов алюминия методом интеркаляции и последующей термообработки. Изучены структура и физико-химические свойства полученных АІ-интеркалированных материалов (АІ-ІМ). Исследованы их адсорбционные свойства в отношении анионных загрязнителей воды (на примере азокрасителя “Кислотный желтый 36”). Показано, что интеркаляция полиоксокомплексов алюминия и термообработка при 500°C приводят к увеличению удельной поверхности глины в 2 раза и увеличению сорбционной емкости в отношении красителя до 7 раз. Основными физико-химическими параметрами, влияющими на адсорбцию красителя на АІ-ІМ, являются рН раствора, содержание сорбента, концентрация красителя и температура. Адсорбция красителя возрастает при

уменьшении рН, содержания сорбента, увеличении начальной концентрации красителя и температуры. Установлено, что кинетические закономерности адсорбции красителя удовлетворительно согласуются с моделью кинетики псевдовторого порядка. Адсорбция красителя на АІ-ІМ является самопроизвольным эндотермическим процессом. Результаты исследования показали перспективность применения полученных материалов в очистке воды от анионных загрязнителей.

ФИНАНСИОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проект № 0273–2021–006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pourhakkak P., Taghizadeh M., Taghizadeh A., Ghaedi M. // Interface Sci. Technol. 2021. V. 33. P. 71–210.
2. Eisenhour D.D., Brown R.K. // Elements. 2009. V. 5. P. 83–88.
3. Khankhasaeva S.Ts., Dashinamzhilova E.Ts., Dambueva D.V. // Appl. Clay Sci. 2017. V. 146. P. 92–99.
4. Gardona Y., Korili S.A., Gil A. // Appl. Clay Sci. 2021. V. 203. P. 105996.
5. Абызов А.М. Измерение удельной поверхности дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции газа: Практикум. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2016. С. 37.

6. Методика количественного химического анализа. Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов в горных породах и рудах. Отраслевая методика III категории точности: Методика № 138 — X. М.: ВИМС, 2005. С. 57.
7. Liu Q., Zhong L.B., Zhao Q.B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 14573–14583.
8. Leonova Yu.O., Sevostyanov M.A., Mezentshev D.O. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1942. P. 012052.
9. Осипов В.И. Глины и их свойства: состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. С. 576.
10. Vimonses V., Lei S., Jin B. et al. // J. Chem. Eng. 2009. V. 148. P. 354–364.
11. Печенюк С.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 3. С. 380–429.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 306.
13. Liu N., Zhu M., Wang H., Ma H. Adsorption characteristics of direct red 23 from aqueous solution by biochar // J. Mol. Liq. 2016. V. 223. P. 335–342.
14. Mirzaei A., Chen Z., Haghighat F., Yerushalmi L. // Chem. Eng. J. 2017. V. 330. P. 407–418.
15. Scheufele F.B., M'odenés A.N., Borba C.E. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 284. P. 1328–1341.
16. Lima E.C., Hosseini-Bandegharai A., Moreno-Piraján J.C., Anastopoulos I. // J. Mol. Liq. 2019. V. 273. P. 425–434.
17. Salvestrini S., Leone V., Iovino P. et al. // J. Chem. Thermodynam. 2014. V. 68. P. 310–316.
18. Basu S., Ghosh G., Saha S. // Process Saf. Environ. Prot. 2018. V. 117. P. 125–142.
19. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. // Adv. Colloid Interfac. 2011. V. 162. № 1–2. P. 39–58.
20. Santra A.K., Pal T.K., Datta S. // Sep. Sci. Technol. 2008. V. 43. P. 1434–1458.
21. Guo X., Wei Q., Du B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 284. P. 862–869.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.32

О ВЛИЯНИИ ВОДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНТИНА ИНТАКТНЫХ ЗУБОВ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ИСПЫТАНИИ НА СРЕЗ

© 2024 г. Д. В. Зайцев^{a,b}, А. А. Куклина^{a,b}, П. Е. Панфилов^{a,b,*}

^aФГБОУ ВО “Уральский государственный горный университет”, Екатеринбург, Россия

^bФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”,
Екатеринбург, Россия

*E-mail: peter.panfilov@urfu.ru

Поступила в редакцию 24.03.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 25.08.2024 г.

Изучено деформационное поведение гидрированного дентина интактных зубов человека при испытании на срез при комнатной температуре и определено, как зависят его механические свойства при срезе в зависимости от толщины образца и степени заполнения дентинных каналов водой. Показано, что независимо от толщины образцов и степени заполнения дентинных каналов водой, тип деформационного поведения дентина близок к поведению вязкоупругих наполненных полимеров, тогда как мода разрушения дентина при срезе была аттестована, как хрупкое разрушение. Установлено, что деформационное поведение толстых образцов гидрированного дентина не зависит от степени заполнения дентинных каналов водой, которая существенным образом сказывалась только на поведении тонких образцов.

Ключевые слова: дентин, структура, испытание на срез, вода, механические свойства, деформация, разрушение

DOI: 10.31857/S0044185624040108, EDN: LYIZTE

ВВЕДЕНИЕ

Твердая основа зубов человека дентин является иерархически организованной структурой биологического происхождения: дентинная матрица пронизана каналами, идущими по нормали от пульповой камеры к границам дентина с эмалью и с цементом (рис. 1) [1–3]. В зависимости от расположения в зубе и возраста пациента, диаметр каналов составляет $1 \div 3$ мкм, а расстояние между соседними каналами – около 10 мкм. Внутри каналов циркулирует дентинная жидкость, по химическому составу близкая к ротовой жидкости [4]. Дентинная матрица заполнена сеткой коллагеновых волокон толщиной $3 \div 5$ мкм и упрочнена плоскими гексагональными кристаллами гидроксиапатита кальция размером $30 \div 40$ нм [5]. По массе дентин ин-

тактных зубов человека состоит на 30% из биологических и на 45% из неорганических соединений [6]. Оставшиеся 25% объема занимает вода, которая содержится в дентинных каналах (~75%) и химически связана внутри дентина (~25%) [7, 8]. Поэтому состояние дентина, когда дентинные каналы заполнены водной средой и / или данная твердая ткань гидрирована, следует считать его естественным состоянием [9]. Благодаря иерархическому строению и сложному биохимическому составу, дентин зубов человека способен выдерживать значительную упругую и необратимую деформацию при достаточно больших нагрузках, а также демонстрировать высокое сопротивление росту трещины [10].

В работах [7, 8, 11–13] было показано, что вода существенным образом влияет на механические свойства лабораторных образцов денти-



Рис. 1. Дентинные каналы в образце корневого дентина intactного зуба человека, вырезанного перпендикулярно главной оси зуба (оптический микроскоп в режиме “на просвет”).

на по сравнению с другими жидкостями. Так при испытании дентина на одноосное сжатие в воде происходит снижение величины предела прочности и упругой деформации, а необратимая деформация возрастает по сравнению с испытаниями на воздухе [14]. Влияние воды на деформационное поведение дентина может проявляться по-разному, что связано, как различиями в схемах приложения нагрузки, так и с разницей в объемах воды, содержащейся в образцах, включая глубину ее проникновения в дентинную матрицу [15]. Глубина проникновения воды в дентинные каналы или степень их заполнения водой зависит от толщины образца и ориентировки каналов относительно его поверхностей. Меняя толщину образца, можно оценить, как влияет вода на механические свойства дентина при одинаковой ориентировке каналов относительно плоскостей образца.

Испытания на срез/сдвиг являются наиболее подходящей схемой приложения механической нагрузки для экспериментального изучения влияния воды на механические свойства дентина, поскольку только при данной геометрии нагружения можно обеспечить практически одинаковую ориентировку дентинных каналов по отношению к приложенному напряжению. Помимо того, данная схема близка к распределению механических напряжений в челюстно-лицевом аппарате человека при пережевывании пищи [16]. Поэтому целью данной работы является изучение механических свойств образцов дентина intactных зубов человека в зависимости от тол-

щины при испытании на срез при комнатной температуре при разной степени заполнения дентинных каналов водой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве экспериментального материала для исследования использовали intactные зубы пациентов молодого возраста (18–25 лет), удаленные по медицинским показаниям¹. Для приготовления образцов было выбрано около десятка премоляров и моляров, не содержащих видимых патологий. Каждый зуб был разрезан при помощи алмазной дисковой пилы под водным орошением вдоль главной оси на две равные части. После чего каждую половинку разрезали пополам в направлении перпендикулярном главной оси зуба. Затем путем шлифовки на алмазном диске с водным орошением из этих заготовок делали образцы для механических испытаний в форме параллелепипедов длиной 10 мм, шириной 2,5 мм и толщиной от 1,50 мм до 0,25 мм с шагом 0,25 мм. После каждой технологической операции заготовки промывали в проточной водопроводной воде не менее 10 минут. Плоскость приложения нагрузки при срезе была ориентирована перпендикулярно главной оси зуба и располагалась либо в середине коронки, либо в середине корня зуба. Следовательно, направление дентинных каналов по отношению

¹ Работы с биологическими тканями человека проводили согласно Этическому протоколу Уральского федерального университета.

к плоскости среза было приблизительно одинаковым для всех образцов. Для механических испытаний использовали два одинаковых набора образцов разной толщины. Перед испытаниями образцы из первого набора выдерживали в течение 24 часов в водопроводной воде, которая по своему минеральному составу близка к используемому в медицине физиологическому раствору (0,9% раствор NaCl в H₂O). Время после приготовления образцов и суточной выдержки в воде и началом механических испытаний не превышало 24 часов. Во всех случаях, лабораторные образцы дентина, используемые при проведении экспериментов, можно было считать гидрированным дентином [2, 6, 8].

Механические испытания по схеме среза или сдвига проводили на воздухе при комнатной температуре на разрывной машине ShimadzuTM AGX-50kN, оснащенной устройством для испытаний на срез (скорость перемещения ножа 0,1 мм/мин). Для обработки экспериментальных данных использовали пакет TrapeziumTM, поставляемый вместе с испытательной машиной. Продолжительность одного испытания, включая монтаж образца в устройстве для среза, не превышала 3 минут, что предохраняло образцы от потери жидкости в процессе приложения нагрузки. Инженерные деформационные кривые на срез, величину модуля сдвига, определяемую по наклону деформационной кривой на линейном участке, величину максимального напряжения при сдвиге и величину деформации

до разрушения образца использовали для описания деформационного поведения дентина зубов человека и оценки влияния воды на его механические свойства. Анализ морфологии поверхностей изломов образцов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGATM.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Деформационные кривые, полученные при механических испытаниях на срез при комнатной температуре, образцов дентина intactных зубов человека разной толщины, как выдержанных в воде в течение суток, так и сразу после их изготовления, показаны на рис. 2. Ход инженерной кривой дентина, который по химическому составу и строению близок к вязкоупругому наполненному полимеру, можно аппроксимировать прямой линией. После достижения высшей точки, деформационная кривая резко падала вниз. С другой стороны, подобный ход деформационной кривой, но при деформациях, не превышающих ~1%, является признаком хрупкого поведения материала, когда траектория опасной трещины определяется геометрией приложенной нагрузки.

Результаты анализа морфологии поверхности изломов образцов согласуются с предположением о хрупком типе деформационного поведения дентина: поверхность разрушения совпадает с плоскостью среза и на ней отсутствует макро-

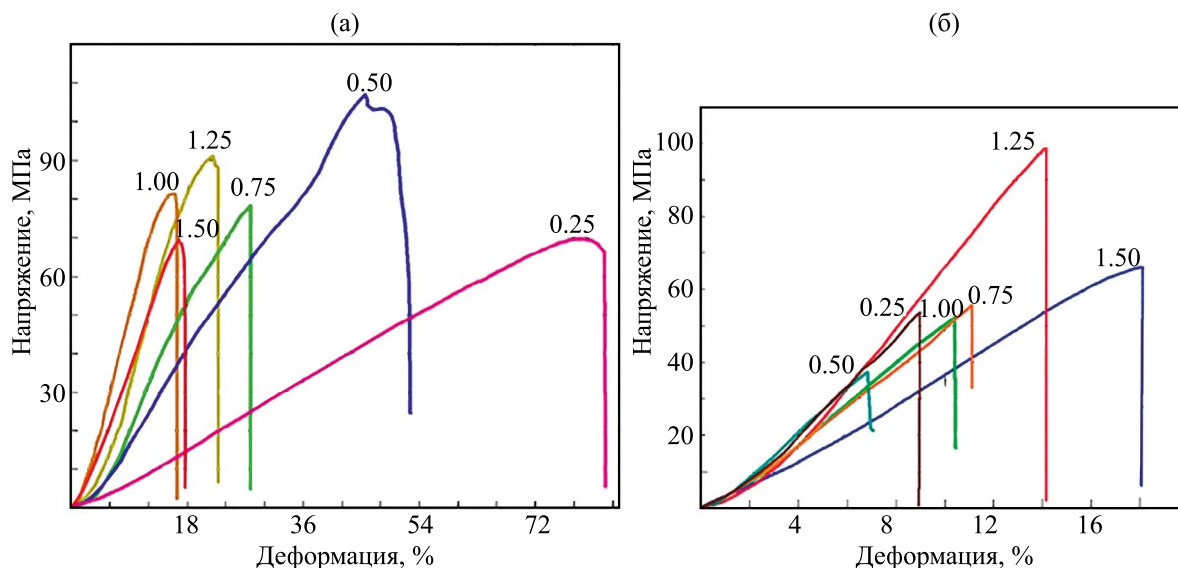


Рис. 2. Деформационные кривые при срезе на воздухе при комнатной температуре образцов дентина зубов человека различной толщины: (а) — выдержка в воде 24 часа; (б) — после приготовления.

скопический рельеф, то есть присутствуют признаки хрупкого разрушения (рис. 3). Отсутствие макроскопического рельефа следует считать существенным обстоятельством при аттестации моды разрушения дентина при срезе, поскольку, в отличие от растяжения и изгиба, траектория движения опасной трещины при данной схеме нагружения задается геометрией приложения нагрузки, независимо от типа деформационного поведения материала. Следует заметить, что подобная морфология изломов образцов дентина регистрируется и при других способах приложения растягивающей нагрузки [17–19]. Однако, в отличие от таких хрупких материалов, как кремний (кристалл с ковалентным типом химической связи) или силикатное стекло (аморфный материал с ковалентным типом химической связи), величина деформации до перегиба деформационной кривой дентина при срезе была не менее 10%, что очень много для хрупкого поведения твердого тела, когда предельная деформация находится на уровне 1%.

Поведение при срезе выдержанного в воде сутки дентина, дентинные каналы которого можно считать заполненными водой на максимальную величину, характеризуется следующими особенностями. Образцы толщиной $1,00 \div 1,50$ мм показывают примерно одинаковое поведение: упругий модуль $\sim 0,6$ ГПа, деформация до разрушения $\sim 20\%$ при прочности ~ 80 МПа. При уменьшении толщины образца до $0,75 \div 0,25$ мм происходит постепенное снижение упругого модуля до $\sim 0,1$ ГПа, а деформация до разрушения увеличивается в 3–4 раза. При этом величина предела прочности практически не меняется и составляет ~ 80 МПа. Графическая зависимость упругого модуля и деформации до разрушения от толщины образцов дентина интактных зубов человека при срезе для случаев полного заполнения дентинных каналов водой приведены на рис. 4. Если дентинные каналы заполнены водой не на максимальную величину, как в образцах дентина после изготовления, то упругий модуль при сдвиге практически

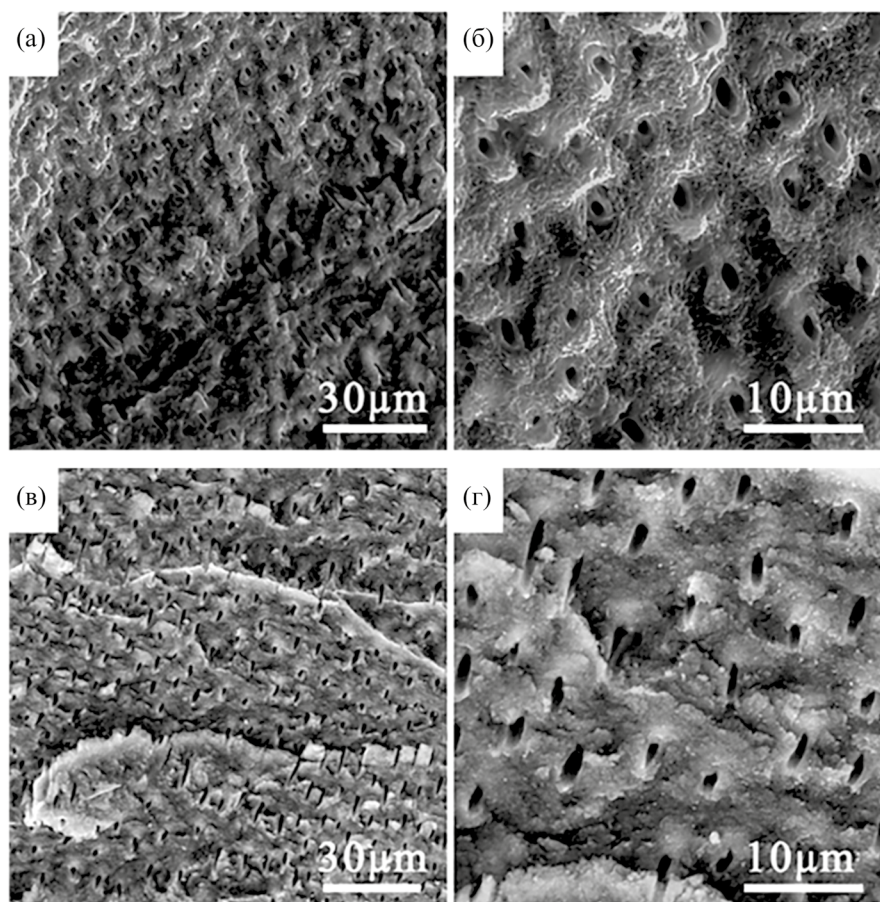


Рис. 3. Поверхности изломов образцов дентина толщиной 0,75 мм при срезе: (а), (б) — после выдержки в воде в течение 24 часов; (в), (г) — после приготовления.

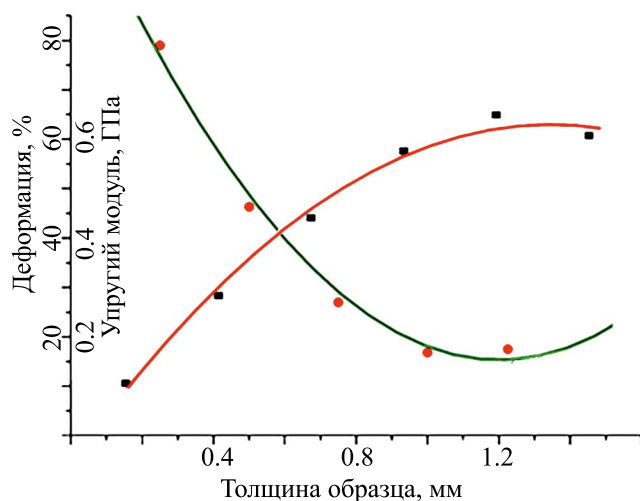


Рис. 4. Зависимость механических свойств дентина intactных зубов человека, выдержанного в воде в течение 24 часов, при срезе от толщины образца: красная кривая — упругий модуль, зеленая кривая — деформация до разрушения.

не зависит от толщины образца, а его величина составляет $\sim 0,6$ ГПа. В таких образцах наибольшую деформацию до разрушения $\sim 16\%$ демонстрируют образцы толщиной $1,25 \div 1,50$ мм, тогда как в более тонких образцах деформация до разрушения снижается до $\sim 7 \div 11\%$. Величина предела прочности образцов дентина intactных зубов человека с каналами, заполненными водой не на максимальную величину, не зависит от толщины и составляет ~ 60 МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что механические характеристики гидрированного дентина intactных зубов человека при срезе при комнатной температуре зависят от толщины образца и степени заполнения дентинных каналов водой. Тип деформационного поведения гидрированного дентина при срезе при комнатной температуре оказался близок к поведению вязкоупругих наполненных полимеров, поскольку деформация до начала распада образцов на части была значительной — находилась в пределах от 7% до 80% [20]. При этом моду разрушения образцов, если выбрать в качестве критерия морфологию поверхностей изломов, во всех изученных случаях можно аттестовать, как хрупкое разрушение, несмотря на значительную величину деформации

до начала распада образцов на части. Необходимо отметить, что подобные изображения поверхностей изломов образцов дентина зубов человека приводятся во многих работах [17, 21, 22].

Особенностью деформационного поведения гидрированного дентина после суточной выдержки в воде является значительное увеличение деформации до разрушения тонких образцов, тогда как механические свойства толстых образцов практически не зависят от толщины. Напротив, рост деформации до разрушения образцов гидрированного дентина, испытанных сразу после изготовления, наблюдается в толстых образцах (она достигает величины $\sim 18\%$, близкой к деформации толстых образцов после суточной выдержки в воде). Предел же прочности в этом случае оказался на ~ 20 МПа ниже, чем в образцах дентина, выдержанных в воде в течение суток. В толстых же образцах эта механическая характеристика практически не зависела от толщины. Следовательно, можно заключить, что деформационное поведение толстых образцов гидрированного дентина ($1,25$ мм и $1,50$ мм) не зависит от степени заполнения дентинных каналов водой. Степень заполнения дентинных каналов водой существенным образом сказывается на поведении только тонких образцов дентина ($0,25$ мм и $0,50$ мм).

То, что суточная выдержка в воде практически никак не сказалась на характере деформационного поведения толстых образцов гидрированного дентина можно объяснить тем, что степень заполнения дентинных каналов водой не зависит от времени выдержки дентина в воде. То есть 10 мин промывки в проточной воде вполне хватает толстым образцам дентина, чтобы “достичь максимального уровня” механических свойств, и дальнейшая выдержка в воде не оказывает влияние на деформационное поведение образцов дентина при срезе. Наоборот, деформационное поведение тонких образцов дентина, сутки выдержанного в воде, существенным образом отличается от описанного выше: происходит значительный рост деформации до разрушения по сравнению с образцами, испытанными сразу после изготовления. Представляется, что столь значительное различие можно объяснить только разницей в заполнении дентинных каналов водой: чем меньше толщина образца, тем больше деформация до разрушения. Если предположить, что глубина проникновения воды в дентинные

каналы обусловлена капиллярным эффектом, то разница в толщине образцов от 0,25 мм до 1,50 мм не должна влиять на глубину проникновения жидкости в канал. Однако влияние воды на механические свойства дентина может проявиться, когда отношение глубины проникновения воды в дентинные каналы с обеих сторон образца к толщине образца достигнет некоторого критического значения из-за чего прочностные свойства дентина, начнут меняться. Такую толщину можно оценить, как раз в $0,25 \div 0,50$ мм). В качестве механизма, оказывающего влияние на деформационное поведение дентина зубов человека в контакте с водной средой, следует рассматривать эффект Ребиндера [23], на действие которого указывалось в работах [14, 15].

Полученные результаты согласуются с данными клинической практики о том, что интактные зубы, дентинные каналы которых заполнены дентинной жидкостью, способны в течение длительного времени выполнять основную функцию челюстно-лицевого аппарата человека — пережевывание пищи, благодаря высоким вязкоупругим свойствам дентина. Напротив, механические свойства зубов, подверженных различным патологиям, из-за чего в их дентинных каналах либо совсем нет, либо мало дентинной жидкости, например, в результате удаления пульпы при лечении или из-за склерозирования дентинных каналов, снижаются по сравнению с интактными зубами [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена зависимость деформационного поведения дентина интактных зубов человека при срезе при комнатной температуре от толщины образцов и степени заполнения дентинных каналов водой. Во всех случаях тип деформационного поведения гидрированного дентина оказался близок к поведению вязкоупругих наполненных полимеров, тогда как мода разрушения образцов была аттестована, как хрупкое разрушение. Деформационное поведение толстых образцов гидрированного дентина не зависело от степени заполнения дентинных каналов водой, которая существенным образом сказывалась только на поведении тонких образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 22-29-00268).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е. Природа прочности дентина и эмали зубов человека, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017, 173 с.
2. Kinney J.H., Marshall S.J., Marshall G.W. // The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature, *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 2003, V. 14. № 1. С. 13–29.
<https://doi.org/10.1177/154411130301400103>.
3. Bertassoni L.E. // Dentin on the nanoscale: Hierarchical organization, mechanical behavior and bioinspired engineering, *Dental Materials*, 2017, V. 33. № 6. P. 637–649.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.03.008>
4. Боровский Е.Б., Леонтьев В.К. Биология полости рта. М.: Медицинская книга, 2001, 301 с.
5. Panfilov P., Kabanova A., Guo J., Zhang Z. // Transmission electron microscopical study of teenage crown dentin on the nanometer scale // *Materials Science & Engineering C*. 2017, V. 71. P. 994–998.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.016>
6. Waters, N. E. // Some mechanical and physical properties of teeth / N. E. Waters, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 1980, V. 34. P. 99–135.
7. Van Der Graaf, E. R., & Ten Bosch, J. J. // The uptake of water by freeze-dried human dentine sections. *Archives of Oral Biology*, 1990, V. 35. № 9. P. 731–739.
[https://doi.org/10.1016/0003-9969\(90\)90096-s](https://doi.org/10.1016/0003-9969(90)90096-s)
8. Agee K.A., Prakki A., Abu-Haimed T., Naguib G.H., et al. // Water distribution in dentin matrices: Bound vs. unbound water // *Dental Materials*, 2015, V. 31. № 3. P. 205–216.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.12.007>
9. Самусев Р. П., Дмитриенко С. В., Краюшкин А. И. Основы клинической морфологии зубов, М.: Оникс, 2002, 368 с.
10. Meyers M.A. // *Structural Biological Materials: Critical Mechanics-Materials Connections*, Science, 2013, V. 339. P. 773–779.
<https://doi.org/10.1126/science.1220854>
11. Nalla R.K., Balooch M., Ager III J.W. et al. // Effects of polar solvents on the fracture resistance of dentin: role of water hydration, *Acta Biomaterialia* 2005, V. 1. P. 31–43.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2004.08.002>.
12. Maciel K.T., Carvalho R.M., Ringle R.D. et al. // The Effects of Acetone, Ethanol, HEMA, and Air on the Stiffness of Human Decalcified Dentin Matrix, *J. Dent. Res.* 1996, V. 75. № 11. P. 1851–1858.
<https://doi.org/10.1177/00220345960750110601>.

13. *Arola D., Zheng W.* // Hydration and dynamic fatigue of dentin, *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 2006, V. 77A. № 1. P. 148–159.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.30634>.
14. *Зайцев Д.В., Селезнева Н.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е.* // Влияние жидкости на деформационное поведение человеческого дентина, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2013, V. 49. № 5. P. 479–482.
<https://doi.org/10.7868/S0044185613050112>
15. *Кабанова А.В., Зайцев Д.В., Григорьев С.С., Панфилов П.Е.* Влияние жидкости на деформационное поведение дентина зубов человека при растяжении. Деформация и разрушение материалов, 2020, V. 6. P. 33–37.
<https://doi.org/10.31044/1814-4632-2020-6-33-37>.
16. *Imbeni V., Nalla R.K., Bosi C.* // In vitro fracture toughness of human dentin, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2003, V. 66, № 1. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.10548>.
17. *Zaytsev D., Ivashov A.S., Mandra J.V., Panfilov P.* // On the deformation behavior of human dentin under compression and bending, *Materials Science and Engineering C*, 2014, V. 41, P. 83–90.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.046>.
18. *Zaytsev D., Panfilov P.* // Influences of the sample shape and compression temperature on the deformation behavior and mechanical properties of human dentin, *Materials Science and Engineering C*, 2014, V. 43. P. 607–613.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.051>.
19. *Zaytsev D., Ivashov A.S., Panfilov P.* // Anisotropy of the mechanical properties of human dentin under shear testing, *Materials Letters*, 2015, V. 138. P. 219–221.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.140>
20. *Argon A.S.* The physics of deformation and fracture of polymers. Cambridge University Press, 2013. 509 p.
21. *Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O.* // Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: the role of toughening mechanisms, *Biomaterials* 2003, V. 24. P. 3955–3968.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00278-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00278-3).
22. *Kruzic J.J., Nalla R.K., Kinney J.H., Ritchie R.O.* // Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration, *Biomaterials*, 2003, V. 24. P. 5209–5221.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00458-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00458-7).
23. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979, 203 с.
24. *Боровский Е.В., Иванов В.С., Максимовский Ю.М.* // Терапевтическая стоматология, Москва: Медицинское информационное агентство, 2002, 840 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26–162:544.72.023.26:667.6

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ АЛМАЗА В РАЗРАБОТКЕ ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. Ю. А. Кондратенко^{a,*}, Н. К. Голубева^{a,b}, А. Г. Иванова^a, В. Ю. Долматов^c,
В. Л. Уголков^a, О. А. Загребельный^a, В. А. Алексеев^a, Chi Văn Nguyễn^d, Т. А. Кочина^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

^bСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

^cФГУП “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”,
Советский пр., д. 33а, Санкт-Петербург 192076, Россия

^dCoastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center,
Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.04.2023 г.

После доработки 10.02.2024 г.

Принята к публикации 25.08.2024 г.

В данной работе наноструктурированные частицы алмаза были рассмотрены в качестве наполнителей для эпоксидных покрытий. Наноалмазы и алмазная шихта, полученные в результате детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена, были охарактеризованы методами ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и термического анализа. Показано, что наноалмазы характеризуются термической устойчивостью до 450°C и повышают термическую устойчивость эпоксидного покрытия. Изучено влияние наноалмазов и алмазной шихты в зависимости от их количества и условий синтеза на физико-механические свойства (твердость, краевой угол смачивания, адгезия, прочность при ударе и изгибе) эпоксидных покрытий. Представлены результаты исследования антикоррозионной устойчивости эпоксидных покрытий с 10 мас. % наноалмазов в сравнении с покрытием на основе полиметилфенилсилоксановой смолы с использованием методов потенциодинамической поляризации, линейного поляризационного сопротивления и импедансометрии, дополненных натурными испытаниями в условиях влажного тропического климата.

Ключевые слова: наноалмазы, наноалмазная шихта, эпоксидная смола, антикоррозионные покрытия, атмосферная коррозия

DOI: 10.31857/S0044185624040118, EDN: LYDDDY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко используется подход, основанный на использовании наноразмерных частиц в составах композиционных материалов. Введение наноструктурированных добавок в полимерную матрицу позволяет повысить их антикоррозионную устойчивость и стойкость к биологическому обрастанию, улучшить

механические и физико-химические свойства [1–5]. В литературе известен широкий ряд неорганических нанонаполнителей, среди которых следует выделить оксиды: TiO₂ [6,7], SiO₂ [8,9], CeO₂ [10,11], ZrO₂ [12,13], ZnO [14,15], нанотрубки галлуазита [16,17] и углерода [18,19], слоистые двойные гидроксиды [20,21] и др., обеспечивающие превосходную защиту от коррозии. Введение наночастиц углерода (углеродные

нанотрубки, фуллерены, алмазосодержащие частицы, графен, оксид графена и др.) способствует повышению целостности, однородности и антикоррозионных свойств полимерных покрытий [2, 22–26].

Наноалмазы (НА) представляют собой наночастицы уникального строения, характеризующиеся трехслойной структурой, которая включает алмазное ядро (4–6 нм, 70–90% углерода), переходную углеродную оболочку (0.4–1.0 нм, 10–30% углерода) и поверхностный слой [27]. Алмазное ядро отвечает за основные физико-механические свойства, такие как механическая твердость, термическая и химическая стабильность, низкая электропроводность [28]. НА получают путем взрывного разложения смесей взрывчатых веществ (например, смесь тротил-гексоген) [27–29]. Алмазная шихта (АШ) является промежуточным продуктом в синтезе НА. Специфическими особенностями АШ являются повышенная реакционная способность ввиду развитой активной поверхности, дефектность углеродных структур и высокая дисперсность. Методы очистки НА основаны на использовании различных окислительных систем, воздействующих на неалмазные формы углерода [27, 28, 30, 31].

В работах [27, 28, 31, 32] продемонстрирована эффективность введения НА и АШ в полимерные покрытия и пленки. В целом, наблюдалось повышение прочностных и трибологических характеристик, увеличение сопротивления разрыву. Так, в работе [33] показано, что введение 1 мас. % НА и АШ в эпоксидную матрицу способствует существенному повышению разрывной прочности. Кроме того, литературные данные свидетельствуют о перспективности применения НА в биомедицинских областях. Благодаря содержанию поверхностных полярных OH , NH_2 , $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ групп НА обладают антиоксидантной активностью, участвуют в регулировании свободнорадикальных процессов. В составах композиционных материалов НА способны подавлять жизнедеятельность микроорганизмов, вызывающих биологическую деструкцию мрамора [27, 34].

Цель настоящей работы — изучить влияние добавок НА и АШ на физико-механические свойства и устойчивость к коррозии покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы. Ранее нами было показано, что циклоалифатическая эпоксидная смола является перспективной матрицей для разработки защитных антикоррозионных покрытий с улучшенными физико-механическими характеристиками [35, 36].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 с эпоксидным эквивалентом 227.8 г/экв (KUKDO Chemical Co., Ltd), слюда-мусковит $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (дисперсность <160 мкм, АО “ЛенРеактив”), TiO_2 в кристаллической модификации рутила (дисперсность <200 мкм, АО “ЛенРеактив”), полиэфирамин Т-403 с эквивалентной массой 81 г/экв (Huntsman Holland B.V.), толуол квалификации х.ч., 99.94% (АО “Вектон”).

Детонационные наноалмазы (НА) и алмазную шихту (АШ) получали путем подрыва зарядов из смеси тротила (2,4,6–нитротолуол) и гексогена (1,3,5–тринитро–1,3,5–триазадициклогексан) в соотношении ~50/50 в специальной взрывной камере сохранения “Альфа – 2М”, емкостью 2,14 м³ производства “Сибэнергомаш” (г. Барнаул, Россия). Более подробно условия синтеза представлены в табл. 1. Заряд формировался методом литья или прессования, массой 750 или 500 г соответственно. В момент смешения компонентов заряда в него, как правило, вносили расчетное количество добавки (элемент или химическое соединение с нужным элементом). Состав помещали в пластиковый пакет с водой или водным раствором уротропина и подрывали в газовой атмосфере предыдущих подрывов. После подрыва образовавшуюся водную суспензию АШ сливали в приемную емкость из взрывной камеры, отделяли от воды и сушили. Часть АШ отправляли на химическую очистку, работающую в непрерывном режиме (азотная кислота ~40%-ной концентрации, температура 220°–230°С, давление – до 100 атм), а часть АШ использовали в виде порошка в нативном виде.

Для получения композиций 2–13 (табл. 2) эпоксидную смолу, НА и/или АШ в толуоле загружали в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) для получения однородной суспензии. После 48 часов вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали и определяли массовую долю нелетучих компонентов (w) согласно ГОСТ 31939–2012.

Покрытия составов 1–13 были получены добавлением полиэфирамина Т-403 в количестве 40 мас. % (в пересчете на эпоксидный компонент) в эпоксидную смолу (состав 1) и композиции 2–13 и нанесены на стеклянные (76×26×1 мм), стальные (сталь 08ПС, 70×150×0.9 мм) и алюминиевые (100×100×1.5 мм) пластины, алюминиевую ленту (20×150×0.2 мм).

Таблица 1. Условия синтеза образцов НА и АШ

Образец	Условия получения			Мас.% НА в АШ	количество примесей, % мас.	
	состав заряда	добавка в заряд, % мас.	среда подрыва		несгор.	окисл.
АШ–I (содержание бора 0,91% мас.)	Прессован. тротил/гексоген 50/50	аморфный бор, 2,5%	водн. раствор уротропина	14.7	6.02	79.28
АШ–II	Сплав тротил/ гексоген 60/40	—	H ₂ O	70.8	1.68	27.52
НА–I	Прессован. тротил/гексоген 50/50	двуокисный фосфат аммония, 10%	H ₂ O	30.4	0.67	0.61
НА–II	Литье тротил/гексоген 50/50	тетрабутил фосфоний, 6%	H ₂ O	51.0	0.53	0.54

Таблица 2. Составы композиций 113

Состав	Мас.% эпоксидной матрицы	Наполнители	Мас.% наполнителей	w, %
1	100	—	—	
2	98	1) АШ-I 2) НА-I	1) 1 2) 1	90
3	95	АШ-I	5	90
4	95	НА-I	5	90
5	90	1) АШ-I 2) НА-I	1) 5 2) 5	90
6	90	НА-I	10	
7	90	АШ-I	10	90
8	80	1) АШ-I 2) НА-I	1) 10 2) 10	80
9	90	НА-II	10	85
10	90	АШ-II	10	85
11	60	1) Слюда-мусковит 2) TiO ₂	1) 35 2) 5	60
12	60	1) Слюда-мусковит 2) TiO ₂ 3) НА-I	1) 25 2) 5 3) 10	60
13	50	1) Слюда-мусковит 2) TiO ₂ 3) НА-I	1) 35 2) 5 3) 10	60

Спустя 7 суток после отверждения покрытий определяли твердость согласно ГОСТ 5233–89 “Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору”, прочность при ударе согласно ГОСТ 4765–73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе”, прочность при изгибе согласно ГОСТ 6806–73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе”. Адгезия покрытия нанесенного на стальную пластину была определена методом решетчатых надрезов (3×3 мм) с помощью адгезиметра-решетка “Константа АР” (ООО “К-М”) согласно ГОСТ 31149–2014 “Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза”. Краевой угол смачивания (КУС) на поверхности покрытия определен с помощью гониометра ЛК-1. Электронные микрофотографии НА и АШ были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 55-VP. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “ИнфралЮМ ФТ-08” с использованием приставки НПВО в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были сняты на установке синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 C в интервале температур 40°–800°С со скоростью нагрева 20°С/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 мл/мин).

Для изучения устойчивости к атмосферной коррозии покрытия составов 6 и 12 (табл. 2) были нанесены на стальные (сталь 08ПС, 70×150×0.9 мм) пластины. Испытания проводились в головном (КИС Хоа Лак, г. Ханой) отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра. Пластины были установлены на открытой бетонной площадке под углом 45° к горизонту. Период экспозиции образцов составил 2 мес. (декабрь 2022 г. по февраль 2023 г.). Атмосферные параметры, г. Ханой: средняя температура воздуха – 14.6°–24.1°С, средняя относительная влажность – 85.3–100%.

Для проверки коррозионной устойчивости состава 6 были проведены электрохимические испытания (кратность эксперимента равна трем) с использованием методов потенциодинамической поляризации, линейного поляризационного сопротивления и импедансной спектроскопии. Для сравнения антикоррозионных свойств дополнительно был подготовлен состав (состав 14), содержащий 90 мас.%

полиметилфенилсилоксановой смолы и 10 мас.% НА-I, полученный аналогично составам 2–13. В качестве отвердителя был использован аминпропилтриэтоксисилан (1 мас.%). Для электрохимических испытаний использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, которую поочередно подключали к потенциостату Р–45Х (“Electrochemical Instruments”) и к импедансметру Z-1500J (“Electrochemical Instruments”).

Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянную трубку цилиндрической формы с внутренним диаметром 3 см, которая была наклеена торцевой стороной на поверхность покрытия, нанесенного на стальную пластину (сталь 08ПС, 70×70×0.9 мм). Точно такая же стеклянная трубка была наклеена и на стальную пластину без покрытия. Образовавшееся при этом основание цилиндра, являлось рабочим электродом, площадь которого составляла 7,1 см². Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, а электродом сравнения – серебряная проволока, которые располагались в цилиндре, не соприкасаясь с его основанием. В качестве электролита использовался 3% раствор NaCl.

Измерение электрохимических параметров проводили 1 раз в нед. в течение трех мес, при постоянной экспозиции испытуемых участков поверхностей покрытий в 3% растворе NaCl. Перед началом всех измерений в потенциодинамическом режиме проводили измерение потенциала рабочего электрода при разомкнутой электрической цепи в течение 200 с. Измерения в потенциодинамическом режиме проводили при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в диапазоне потенциалов $-1 \div 0$ В. Измерения с использованием метода линейного поляризационного сопротивления проводили при скорости развертки потенциала 1 мВ/с при потенциалах, которые отличаются от значения стационарного потенциала рабочего электрода, измеренного при разомкнутой электрической цепи, на ± 10 мВ. Поляризационное сопротивление (R_p) рассчитывалось с помощью программы ES8 по углу наклона прямой линии, проведенной между начальной точкой стационарного потенциала ($I = 0$) и точками, соответствующими значениям $+10$ мВ и -10 мВ [37].

Для определения тока коррозии (I_k) и потенциала коррозии (E_k) экстраполировали линейные участки катодной и анодной поляризационных кривых до пересечения их друг с другом с помощью программы ES8. Поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I - E$). Координаты точки

пересечения линейных участков поляризационных кривых соответствуют на оси абсцисс — потенциалу коррозии, а на оси ординат — плотности тока коррозии [38].

Эффективность ингибиторной защиты покрытий (θ) была рассчитана по формуле [39]

$$\theta = (I_0 - I / I_0) \cdot 100\%,$$

где I_0 — ток коррозии стальной пластины без покрытия, I — ток коррозии стальной пластины с покрытием (составы 6 и 14).

Измерение импеданса стальных пластин с покрытием состава 14 проводились в диапазоне частот от 0,01 Гц до 3 МГц при определенном значении потенциала коррозии. Импеданс покрытия состава 6 не удалось зафиксировать в течение 3 мес испытаний из-за достаточно высокого сопротивления покрытия, превышающего входное сопротивление регистрируемого прибора — импедасметра. Расчет элементов эквивалентной схемы при аппроксимации экспериментальных импедансов стальных пластин с покрытием проводился с помощью программы ZView.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны НА (НА-I и НА-II) и АШ (АШ-I и АШ-II), полученные в результате детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена. Сухой порошок НА имеет светло-серый цвет, а АШ характеризуется черным насыщенным цветом. Элементный состав несгораемых примесей (зола) представлен в табл. 3. Вне зависимости от степени чистоты АШ и НА, главной примесью (20–30% мас.) являются оксиды железа, причем в АШ их значительно больше (в 15 – 25 раз), затем идет медь и кремний. Значительные количества титана появляются в очищенных НА из-за коррозии титановой аппаратуры.

Метод ИК спектроскопии был использован для характеристики поверхностных групп в НА-I и НА-II (рис. 1). Положение полос в обоих ИК спектрах довольно схоже, что указывает на идентичный состав поверхностных групп в НА-I и НА-II. Уширенные полосы в области 3400–3200 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ групп. Полосы в области 1754–1736 см^{-1} связаны с валентными колебаниями связей $\nu(\text{C}=\text{O})$. Присутствие $\text{C}=\text{O}$ групп вызвано окислительными процессами во время очистки НА от неалмазных форм углерода [40]. Полосы в области 1650–1630 см^{-1} , вероятно, относятся

Таблица 3. Элементный состав несгораемых примесей АШ и НА (без кислорода)

Элементы	Состав примесей, % мас.			
	АШ-I	АШ-II	НА-I	НА-II
Na	—	—	0,0011	—
Mg	0,0263	—	0,0002	—
Al	0,0140	0,0109	0,0009	0,0007
Si	0,0550	0,0679	0,0022	0,0065
P	0,0039	—	0,0094	0,0441
K	0,0028	0,0018	0,0006	0,0004
Ca	0,0144	0,0211	0,0002	0,0005
Ti	0,0028	0,0046	0,0493	0,1804
Cr	0,0137	—	0,0008	0,0263
Mn	—	0,0084	—	—
Fe	0,5422	1,0078	0,0321	0,0481
Ni	—	—	0,0004	—
Cu	0,0291	0,2184	0,0006	0,0086
Zn	—	—	0,0004	—
W	—	—	0,0031	0,0029
S	0,0018	—	—	—
V	—	—	0,0009	—
Mo	—	—	—	0,0015
Zr	—	—	0,0029	—
Pb	—	—	0,0006	—
B	0,9600	—	—	—
Σ^*	3,5	1,68	0,18	0,53

* — сумма указана с кислородом

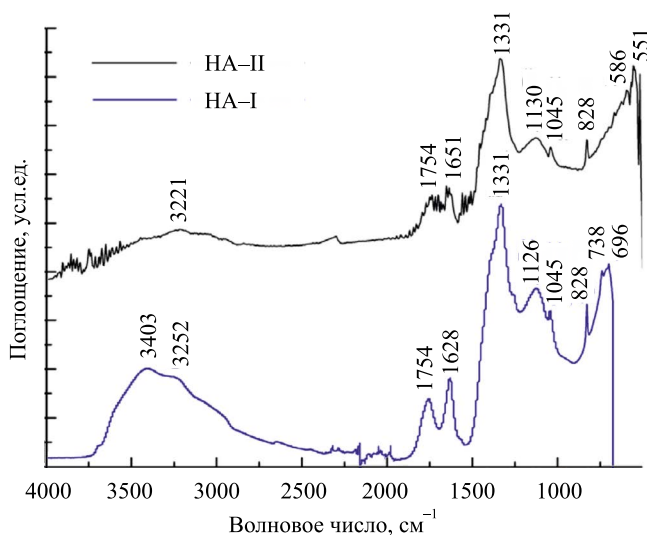


Рис. 1. ИК-спектры НА-I и НА-II.

к деформационным колебаниям $\delta(\text{ОН})$ групп. Смещение полосы $\delta(\text{ОН})$ в область более высоких волновых чисел (до 1650 см^{-1}) указывает на развитую систему водородных связей ОН групп с соседними функциональными группами [41]. Как известно, спектральную область ниже 1500 см^{-1} в спектрах НА довольно сложно интерпретировать, поскольку колебания алмазного ядра и поверхностных групп перекрываются. В этой области наблюдается очень интенсивная полоса при 1331 см^{-1} , которая связана с колебаниями как алмазной решетки, так и С–О связей поверхностных групп. Полосы с максимумами в области 1130 и 1045 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями групп $\delta(\text{СО})$, $\delta(\text{ОН})$, а также азотсодержащих групп, присутствующих как в алмазной решетке, так и в поверхностном слое.

Методом СЭМ была исследована структура частиц АШ и НА (рис. 2). Как видно, структура частиц представляет собой фрактальную систему с различным размером зерен. Наночастицы объединены в агломераты. Наличие большого количества функциональных поверхностных групп приводит к тому, что наноразмерные алмазы склонны к агрегации с образованием первичных

и вторичных структур. Детонационные НА-I и НА-II (рис. 2 в, г) характеризовались размытой хлопьевидной поверхностью кристаллитов, плохо контрастируемой при высоких разрешениях.

На следующем этапе синтезированные наночастицы (НА-I, НА-II, АШ-I и АШ-II) при различном мас. соотношении были введены в состав циклоалифатической эпоксидной смолы для изучения их влияния на физико-механические характеристики покрытий. Составы представлены в табл. 2. Как можно заметить из табл. 4, введение НА и АШ в эпоксидную матрицу не оказывает существенного влияния на значения адгезии (0–1 балл) и КУС (58° – 69°) по сравнению с эпоксидной матрицей без наполнителей. При этом наблюдалось существенное увеличение показателей твердости (до 0.86 усл. ед.), прочности при ударе (до 75 см) и изгибе (до 1 мм). В ряду составов 2–10 низкие значения прочности при ударе (30–45 см) и изгибе (10–15 см) показали только составы, содержащие одновременно НА и АШ (составы 2, 5 и 8). Замена НА-I на НА-II и АШ-I на АШ-II (составы 9 и 10) привела к существенному понижению показателя прочности при изгибе. В случае состава 10 существенно

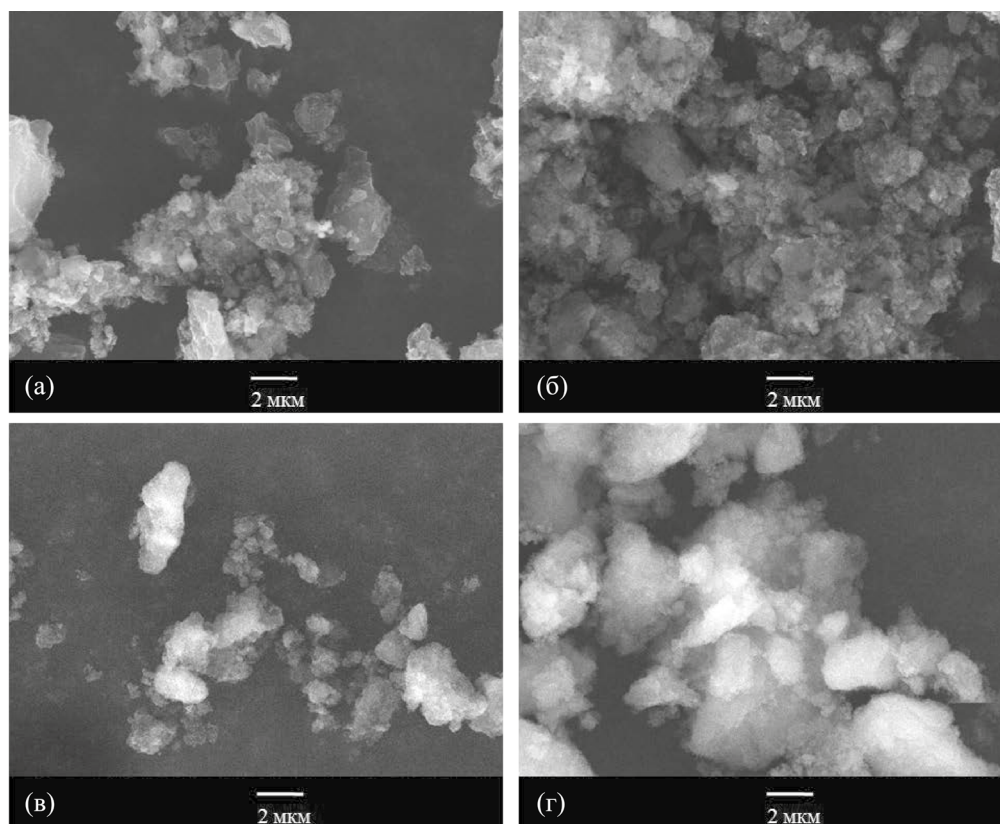


Рис. 2. Электронные микрофотографии (а) АШ-I; (б) АШ-II; (в) НА-I; (г) НА-II.

уменьшился показатель прочности при ударе (с 70 см до 45 см). Таким образом, в ряду рассмотренных составов 2–10 эпоксидные покрытия, содержащие 10 мас.% НА-І (состав 6) и АШ-І (состав 7), продемонстрировали наиболее высокие прочностные показатели в совокупности с высокими значениями твердости.

Таблица 4. Физико-механические свойства покрытий 1–13

№ со- става	Твер- дость, усл.ед.	Адге- зия, балл	КУС, °	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм
1	0.58	0	68	40	10
2	0.80	0	64	45	15
3	0.82	0	63	70–75	3
4	0.80	0	63	70–75	3
5	0.85	0	58	30–35	3
6	0.80	0	65	70	1
7	0.85	0	63	70	1
8	0.81	0	63	35	1
9	0.85	0	69	65–70	10
10	0.86	0	67	45	5
11	0.53	0	70	50	10
12	0.56	0	76	70	5
13	0.44	0	70	25	<1

На рис. 3а представлены ТГ и ДСК кривые НА-І и АШ-І в интервале температур 40°–800°С. Начало термической деструкции наноалмазов наступает после 450°С и представляет собой одностадийный процесс с потерей массы – 97.5% при 668°С. На ДСК кривой наблюдается единственный уширенный экзотермический эффект в интервале температур 575°–620°С. Начало термической деструкции АШ-І наступает значительно раньше (после 220°С), что, вероятно, связано с деструкцией органических фрагментов, присутствующих в поверхностных группах АШ. На ДСК кривой можно заметить слабый уширенный экзотермический эффект с двумя максимумами при 261° и 332°С. Потери массы на первой стадии деструкции в интервале температур 221°–406°С составили –6.9%. Основная стадия деструкции АШ, как и в случае НА, наступает после 400°С и характеризуется сильным уширенным экзотермическим эффектом, который смещен в более низкотемпературную область (471°С) по сравнению с НА. На рис. 4 представлены микрофотографии образцов НА и АШ после термической деструкции. Известно [27, 42, 43], что после термообработки НА (>900°С) протекает процесс графитизации наноалмазов через структурный фазовый переход алмаз – графит. В случае АШ продукт термической деструкции после нагрева до 820°С характеризуется красно-коричневым цветом (рис. 4б), специфичным для Fe_2O_3 , что свидетельствует о высоком содержании оксидов железа в АШ и о низком содержании оксидных примесей в составе НА (рис. 4а).

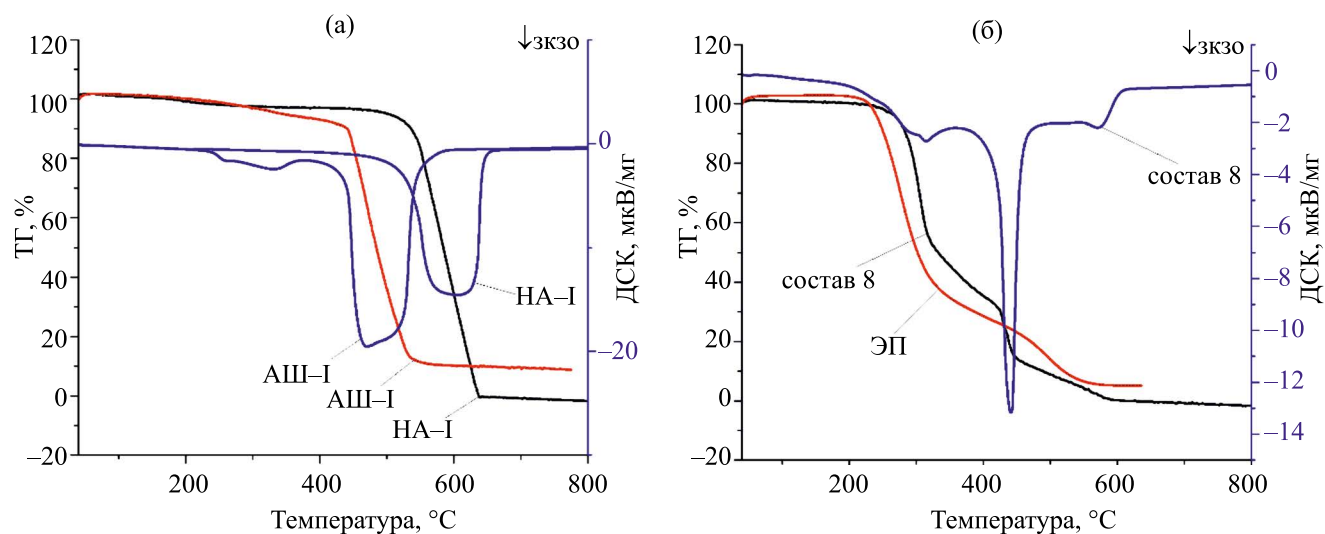


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК: (а) НА-І и АШ-І; (б) покрытия состава 8 и эпоксидной матрицы (ЭП).

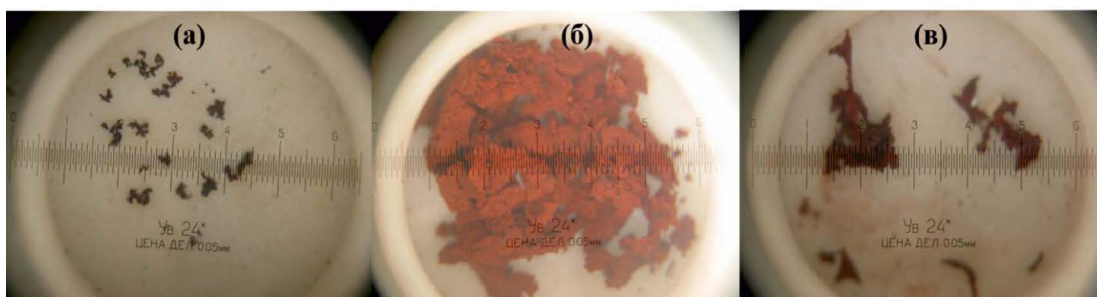


Рис. 4. Микрофотографии образцов после термического анализа при 24×кратном увеличении: (а) НА-I (950°C); (б) АШ-I (820°C); (в) покрытия состава 8 (1000°C).

На рис. 3б представлены кривые термического анализа эпоксидного покрытия, содержащего 10 мас. % АШ-I и 10 мас. % НА-I (состав 8) в сравнении с эпоксидным покрытием без наполнителей. Основная стадия термического разрушения покрытия состава 8 наступает после 230°C и сопровождается несколькими заметными стадиями потери массы. На ДСК кривой наблюдаются три экзотермических эффекта: уширенный пик при 314°C на первой стадии деструкции, сильный пик при 440°C на второй стадии и слабый уширенный пик при 571°C на последней стадии деструкции. Продукт термической деструкции после нагрева до 1000°C также характеризуется красно-коричневым цветом (рис. 4в), связанным с содержанием АШ в качестве нанонаполнителя. Характер термической деструкции эпоксидного связующего схож с составом 8 ввиду одинакового состава полимерной матрицы. Однако начало термической деструкции наступает значительно раньше, после 190°C. Сдвиг начальной температуры деструкции в более высокотемпературную область в случае состава 8, вероятно, связан со стабилизирующим действием введенных добавок НА-I и АШ-I в эпоксидную матрицу, которые в результате взаимодействия с ней в процессе получения композиции (нековалентные взаимодействия) и отверждения (ковалентные взаимодействия) приводят к получению более термически устойчивого материала.

На следующем этапе было исследовано влияние дополнительных наполнителей на физико-механические свойства покрытий. В состав, содержащий 10 мас.% НА-I, были введены слюда-мусковит и TiO_2 в качестве наполнителей (составы 12 и 13). Для сравнения физико-механических показателей был использован состав эпоксидного покрытия без НА-I, содержащий 35 мас. % слюды-мусковит и 5 мас.% TiO_2 (состав 11). Как можно заметить, переход

от составов 2–10 к составам 11–13 сопровождается понижением значений твердости (0.44–0.56 усл. ед.) без существенных изменений значений адгезии и КУС. В случае состава 12 прочность при ударе осталась неизменной, но ухудшилась прочность при изгибе по сравнению с составом 6. Повышение содержания слюды-мусковит до 35 мас. % за счет понижения мас. % эпоксидной матрицы (состав 13) приводит к сильному уменьшению прочности при ударе по сравнению с составами 11 (без НА-I) и 12. Таким образом, среди исследуемых составов покрытия 6 и 12 были выбраны для дальнейшего изучения устойчивости к атмосферной коррозии.

Период экспозиции образцов покрытий 6 и 12, нанесенных на стальные пластины, в условиях влажного тропического климата составил 2 мес (рис. 5). Покрытия характеризовались насыщенным серым (состав 6) и светло-серым цветом (состав 12) из-за высокого содержания НА-I и в процессе экспозиции не изменили внешнего вида. За 2 мес экспозиции следов коррозии, а также различного рода дефектов (отслоений, трещин и др.) на поверхности покрытий вне зависимости от состава зафиксировано не было. В настоящий момент испытания продолжают.

В связи с этим были проведены дополнительные электрохимические испытания для оценки относительной коррозионной устойчивости эпоксидного покрытия на примере состава 6. Для сравнения наблюдаемого эффекта был использован состав на основе кремнийорганической матрицы (полиметилфенилсилоксан), содержащий 10 мас. % НА-I (состав 14).

Электрохимические коррозионные испытания стальных пластин с покрытиями 6 и 14 в 3%-ном растворе NaCl показали, что исследуемые покрытия обладают различной коррозионной устойчивостью, которая в большей степени определяется химическим составом, а также



Рис. 5. Внешний вид образцов покрытий составов 6 (обозначение Г-1) и 12 (обозначение Д-1) после 2 месяцев экспозиции на открытом испытательном стенде (Ханой, СР Вьетнам).

наличием дефектов (в основном пористостью), адгезионной и когезионной прочностью покрытия. Так, стальные пластины с покрытием состава 14 показали наибольший ток коррозии по сравнению с составом 6, где был зафиксирован наименьший ток коррозии (рис. 6). Стальные пластины с покрытием состава 14 на основе кремнийорганической матрицы показали ток коррозии после 15–20 дней экспозиции в растворе NaCl. Во всех трех экспериментах ток коррозии сначала увеличивается, потом, вероятно, после образования продуктов коррозии уменьшается, и через некоторое время снова

увеличивается. Потенциал коррозии во всех трех экспериментах оказался примерно одинаковым (≈ 500 мВ). Стальные пластины с покрытием состава 6 показали ток коррозии только после двух месяцев электрохимических испытаний. Тенденция изменения величины этого тока такая же, как и у стальных пластин с покрытием 14.

Ряд потенциодинамических поляризационных кривых стальных пластин с покрытиями составов 6 и 14 были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I-U$) для сравнения с аналогичной кривой стальной пластины

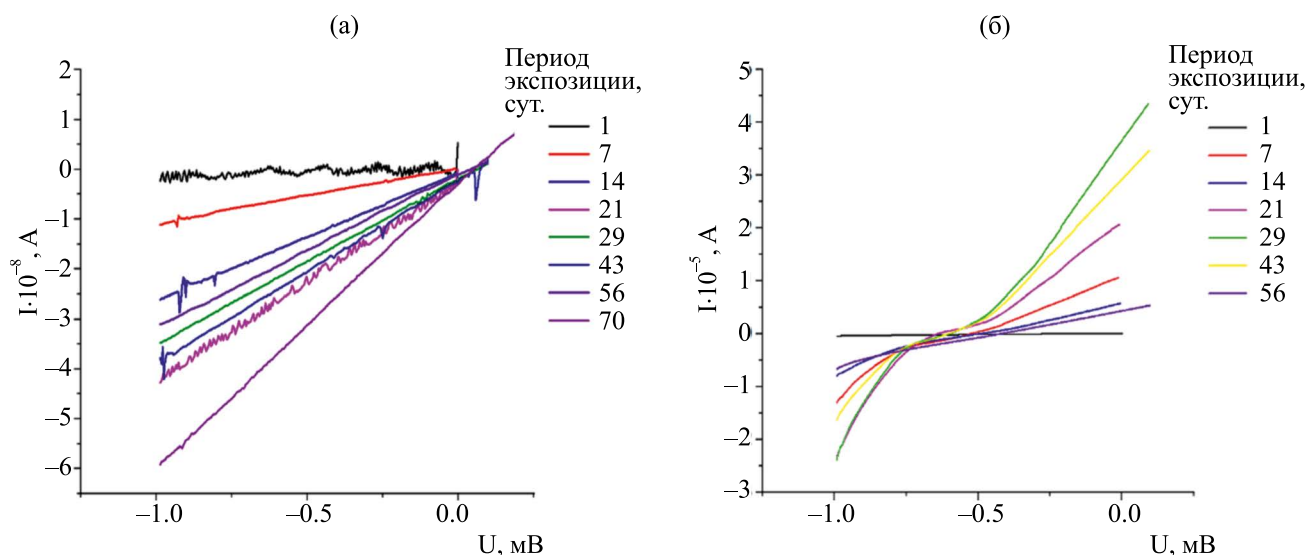


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые стальных пластин с покрытием состава 6 (а) и 14 (б) после экспозиции в 3%-ном растворе NaCl.

без покрытия и расчета их электрохимических параметров. Как видно из рис. 7 и табл. 5, ток коррозии стальных пластин с покрытиями 6 и 14 значительно ниже тока коррозии стальной пластины без покрытия. Повышение потенциала коррозии стальных пластин с покрытиями в отличие от пластины без покрытия (–730 мВ) свидетельствует об анодной защите. Наибольшую защиту обеспечивает покрытие состава 6. В данном случае значение тока коррозии было наименьшее ($\sim 10^{-10}$ А/см²), а потенциал коррозии значительно сдвинут в анодную область и достигал значений в интервале от +60 мВ до +127 мВ. В процессе экспозиции стальных пластин с покрытием 14 в растворе NaCl в течение ≥ 20 суток наблюдалось увеличение тока

коррозии и сдвиг потенциала коррозии в сторону меньших потенциалов, приближенных к потенциалу коррозии стальной пластины без покрытия.

Полученные результаты электрохимических испытаний отражают достаточно высокие антикоррозионные свойства разработанных покрытий. При этом их антикоррозионная устойчивость оказалась значительно выше, чем, например, оксидных покрытий с добавкой графена в качестве ингибитора коррозии или органо-неорганических золь-гель покрытий [44, 45].

Расчетные значения импеданса стальных пластин с покрытием состава 14 коррелируют с полученными результатами потенциодинамической поляризации и линейного поляризационного сопротивления. Импеданс покрытия состава 6 не удалось зафиксировать в течение 3 месяцев испытаний из-за достаточно высокого сопротивления покрытия, превышающего входное сопротивление регистрируемого прибора.

Как известно, в результате проникновения коррозионного раствора через дефекты покрытия возникает граница раздела раствор–металл. Данной электролитической системе соответствует эквивалентная электрическая схема с двумя постоянными времени [46], изображенная на рис. 8. Необходимость использования элементов СРЕ с постоянной фазой, описывающих поведение емкости с распределенными в пространстве параметрами, возникает из-за наличия неоднородности и пористости поверхности покрытий.

Аппроксимация экспериментального импеданса пластины с покрытием 14 представлена

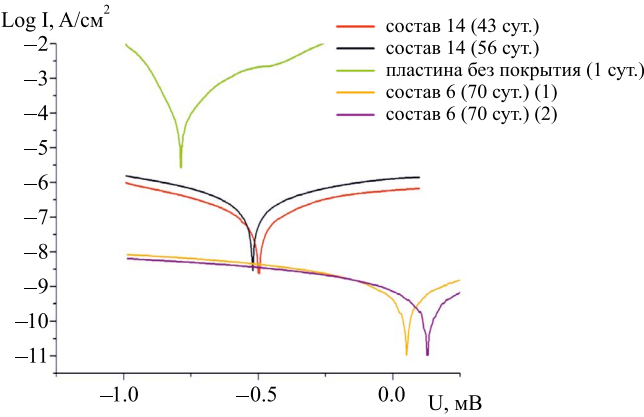


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые, построенные в полулогарифмических координатах, пластин с покрытиями составов 6 и 14 и пластины без покрытия после экспозиции в 3%-ном растворе NaCl.

Таблица 5. Электрохимические параметры стальных пластин без покрытия и с покрытиями составов 6 и 14 после их экспозиции в 3%-ном растворе NaCl

Образец	Период экспозиции, сут.	I_k , А/см ²	U_k , мВ	Табелевские углы наклона, мВ β_a/β_k	R_p , кОм	Эффективность ингибиторной защиты
Пластина без покрытия	1	$7.8 \cdot 10^{-5}$	790	76/–51	0.04	–
6 (1)	70	$2.0 \cdot 10^{-10}$	127	118/–119	26500	100
6 (2)	70	$5.0 \cdot 10^{-10}$	60	125/–130	19275	100
14 (1)	29	$4.5 \cdot 10^{-8}$	–496	214/–212	84.3	99.9
14 (1)	56	$9.0 \cdot 10^{-8}$	–519	225/–215	55.8	99.7
14 (2)	14	$3.8 \cdot 10^{-8}$	–500	196/–211	41.0	99.9
14 (2)	29	$6.3 \cdot 10^{-8}$	–602	138/–192	24.0	99.9

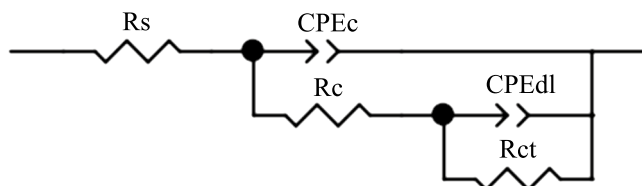


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема: R_s — сопротивление электролита; R_c — сопротивление слоя, образуемого покрытием; R_{ct} — сопротивление переноса заряда в окислительно-восстановительных реакциях на границе металл-электролит; CPE_c — емкость покрытия и CPE_{dl} — емкость двойного слоя на границе металл-электролит.

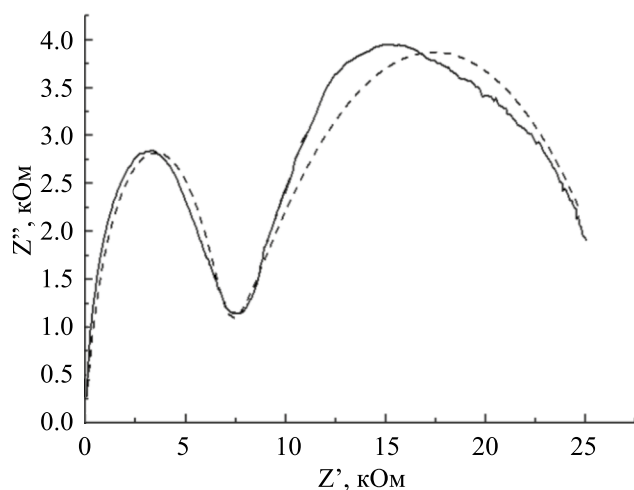


Рис. 9. Импеданс покрытия состава 14 после 29 суток экспозиции в 3%-ном растворе NaCl. Сплошная линия — экспериментальный импеданс, пунктирная линия — аппроксимация импеданса в программе ZView.

на рис. 9, а расчет элементов эквивалентной схемы — в табл. 6.

Сопротивление слоя покрытия R_c и сопротивление переноса заряда R_{ct} снижаются с увеличением доступности металла для коррозионно-активных веществ. Увеличение доступности металла может быть обусловлено прохождением электролита внутрь матрицы покрытия [47], нарушением его целостности, а также повреждением адгезионных связей между покрытием и подложкой [46]. Более низкое значение R_c и R_{ct} свидетельствует о том, что коррозионно-активные ионы проходят через покрытие с меньшими препятствиями, обуславливая таким образом более высокую скорость коррозии [48].

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые изучено влияние добавок наноструктурированных частиц алмаза, полученных в результате детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена, на физико-механические и антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий. Показано, что их введение в эпоксидную матрицу позволяет улучшить показатели твердости, прочности при ударе и изгибе. Кроме того, наноалмазы и алмазная шихта оказывают стабилизирующее действие и сдвигают начальную температуру деструкции эпоксидного покрытия в область более высоких температур. Электрохимические испытания с применением методов потенциодинамической поляризации, линейного поляризационного сопротивления и импедансометрии показали, что наноалмазы детонационного синтеза являются эффективными ингибиторами коррозии для эпоксидных

Таблица 6. Расчетные значения физико-химических параметров пластин с покрытием 14, полученные на основе импедансометрии

Период экспозиции, сут.		Est, мВ	Rs, Ом	CPEс-T	CPEс-P	Rс, Ом	CPEdl-T	CPEdl-P	Rct, Ом
1	21	387	15.2	2.560·10 ⁻¹⁰	0.99909	9482	3.9288·10 ⁻⁵	0.30739	19084
	43	459	14.3	4.560·10 ⁻¹⁰	0.89709	4512	7.34·10 ⁻⁵	0.504439	8075
2	43	380	11.82	3.281·10 ⁻¹⁰	0.79825	52381	9.9288·10 ⁻⁶	0.30752	53128
	56	444	12.41	8.825·10 ⁻¹⁰	0.85625	38281	7.8624·10 ⁻⁵	0.32456	24284
3	14	428	12.54	9.522·10 ⁻¹⁰	0.77628	54580	7.9354·10 ⁻⁶	0.73362	51987
	29	479	10.81	1.028·10 ⁻⁹	0.87615	6621	9.5271·10 ⁻⁶	0.43826	21575

Est — стационарный потенциал пластины с покрытием при разомкнутой электрической цепи.

покрытий. Антикоррозионная устойчивость эпоксидного покрытия с 10 мас.% наноалмазов оказалась существенно выше покрытия на основе силиконовой матрицы. Натурные испытания в условиях влажного тропического климата подтвердили высокую антикоррозионную устойчивость эпоксидных покрытий с наноалмазными наполнителями. В течение 2 мес экспозиции следов коррозии на стальных пластинах зафиксировать не удалось.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081–2022–0005). Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14–2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sehrish H., Amani H., Ramazan K. et al. // Mater. Des.* 2021. V. 207. Article № 109839.
2. *Hosseinpour A., Abadchi M.R., Mirzaee M. et al. // Surf. In.* 2021. V. 23. Article № 100994.
3. *Pourhashem S., Saba F., Duan J. et al. // J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 88. P. 29.
4. *Dave P.N., Chopda L.V., Sahu L. Applications of Nanomaterials in Corrosion Protection Inhibitors and Coatings. In: Functionalized Nanomaterials for Corrosion Mitigation: Synthesis, Characterization, and Applications // ACS Symposium Series 2022.* V. 1418. P. 189.
5. *Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А., Шилова О.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
6. *Ubaid F., Radwan A.B., Naeem N. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 372. P.121.
7. *Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O. // Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. № 11. P.2136.
8. *Feng Y., Cheng Y.F. // Chem. Eng. J.* 2017. V. 315. P. 537.
9. *Lin B., Zhou Sh. // Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 145.
10. *Habib S., Fayyad E., Nawaz M. // Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 791.
11. *Nawaz M., Shakoor R.A., Kahraman R. et al. // Mater. Des.* 2020. V. 198. № 109361.
12. *Behzadnasab M., Mirabedini S.M., Kabiri K. et al. // Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 89.
13. *Ly X., Li X., Li N. et al. // Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 358. P. 443.
14. *Dhoke S.K., Khanna A.S., Sinha T.J.M et al. // Prog. Org. Coat.* 2009. V. 64. P. 371.
15. *Aung M., Li W.J., Lim H. N. // Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V.59. P. 1753.
16. *Khan A., Hassanein A., Habib S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. P. 37571.
17. *Shchukina E., Grigoriev D., Sviridova T. et al. // Prog. Org. Coat.* 2017. V. 108. P. 84.
18. *Vahedi F., Shahverdi H.R., Shokrieh M.M. et al. // Neq. Carbon Materials.* 2014. V. 29. № 6. P. 419.
19. *Ma Ch., Liu H., Du X. et al. // Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 114. P. 126.
20. *Hang T.T.X., Truc T.A., Duong N.T. et al. // Prog. Org. Coat.* 2012. V. 74. № 2. P. 343.
21. *Li D., Wang F., Yu X. et al. // Prog. Org. Coat.* 2011. V. 71. P. 302.
22. *Meng L., Soucek M.D. // Prog. Org. Coat.* 2019. V. 130. P. 168.
23. *Куркин Т.С., Тикунова Е.П., Яблокова М.Ю. и др. // Докл. РАН.* 2014. Т. 457. № 1. С. 53.
24. *Kirkland N.T., Schiller T., Medhekar N. et al. // Corros. Sci.* 2012. V. 56. P. 1.
25. *Chang K., Hsu M., Lu H. et al. // Carbon.* 2014. V. 66. P. 144.
26. *Ramezanzadeh B., Ghasemi E., Mahdavian M. et al. // Carbon.* 2015. V. 93. P. 555.
27. *Долматов В.Ю. // Успехи химии.* 2007. Т. 76. №4. С. 375. [*Dolmatov V. Yu. // Russ. Chem. Rev.* 2007. V. 76. № 4. P. 339]
28. *Долматов В.Ю. // Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 7. С. 706. [*Dolmatov V. Yu. // Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. № 7. P. 607.]
29. *Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Y., Shumilov F.A. // J. Superhard Mater.* 2014. V. 36. P. 165.
30. *Долматов В. Ю., Суцев В.Г., Марчуков В.А. и др. Пат. № 2109683 // Бюл. изобр.* 1996. С. 5
31. *Dolmatov V.Yu., Ozerin A.N., Kulakova I. I. et al. // Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 12. P. 1428. [*Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Кулакова И. И. и др. // Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 12. С. 1428.]
32. *Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M. et al. // Composites Part A.* 2014. V. 64. P. 49.
33. *Haleem Y.A., Liu D.B., Chen W.X. et al. // Composites Part B.* 2015. V. 78. P. 480.
34. *Хамова Т.В., Шилова О.А., Власов Д.Ю. и др. // Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 7. С. 803.

- [Khamova T.V., Shilova O.A., Vlasov D.Y. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 7. P. 702.]
35. Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г. и др. // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1309–1319.
36. Голубева Н.К., Кондратенко Ю.А., Иванова А.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 211–220.
37. Tait W.S. // Chapter 5 – Electrochemical Corrosion Basics. In: Handbook of Environmental Degradation of Materials. 2018. P. 97–115.
38. Mattsson E. // Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers. Ellis Horwood, 1989. 193 p.
39. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. Семеновой И.В. М.: Физматлит, 2002. 336 с.
40. Petit T., Puskar L. // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 52.
41. Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 4619.
42. Xu N. S., Chen J., Deng S. Z. // Diamond Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 249.
43. Chen J., Deng S.Z., Chen J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. № 24. P. 3651.
44. Liu S., Gu L., Zhao H., et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 425.
45. Suleiman R., Khalil A., Khaled M., et al. Hybrid organosilicone materials as efficient anticorrosive coatings in marine environment. In: Marine Coatings and Membranes / Central West Publishing, Australia, 2019, P. 81–114.
46. Bahremand F., Shahrabi T., Ramezanzadeh B. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 403. № 123722.
47. Deyab M.A., El Bali B., Mohsen Q. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 8182.
48. Chhetri S., Samanta P., Murmu N.C. et al. // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. № 11.