

УДК 621.921.343-492.2.:541.128.13

Г.А. Базалий; Г.Д. Ильницкая, канд. техн. наук;

Н.А. Олейник, канд. техн. наук; В.В. Тимошенко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Украина

Тел: +38 (067) 446-36-48; E-mail: oleynik_nonna@ukr.net

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Углеродсодержащие материалы широко применяются в качестве адсорбентов. В работе представлены результаты исследования адсорбционной активности нанопорошков различных углеродных материалов. Показано, что функционализированные нанопорошки углеродных материалов обладают адсорбционной селективной активностью к ионам тяжелых металлов и токсичных веществ органического происхождения. Результаты исследований являются основой создания функционализированных углеродных материалов для применения в технике, электронике, медицине, фармакологии и других отраслях.

Ключевые слова: адсорбционная активность, функционализированные нанопорошки, нанопорошки алмазные ультрадисперсные, порошки алмазные поликристаллические, углеродные нанотрубки, адсорбционно-структурные характеристики.

Введение

Актуальной проблемой современности является удаление токсичных продуктов различного происхождения из водных сред с помощью адсорбентов. Среди адсорбентов углеродсодержащие материалы занимают особое место. При этом, обладая высокой адсорбционной активностью углеродсодержащие адсорбенты имеют ряд недостатков, таких как механическая хрупкость и невозможность регенерации их поверхности. В последние годы появился новый класс адсорбентов – углеродные наноматериалы, обладающие высокой адсорбционной активностью, прочностью и возможностью регенерации [1, 2]. Такие материалы удобны в использовании и сохраняют адсорбционную активность. В настоящее время благодаря выполненным исследованиям и новым разработкам были созданы новые углеродные адсорбционные материалы на основе нанопорошков алмазных ультрадисперсных и поликристаллических, углеродных нанотрубок [1-3]. Проведенные исследования [4-6] показали, что углеродные материалы (нанопорошки алмазные ультрадисперсные и поликристаллические, нанопорошки углеродных нанотрубок) обладают высокой адсорбционной активностью, в основном, за счет большой площади поверхности, характера ее энергетического и функционального покрова. Повышение адсорбционной активности и улучшение селективности адсорбции этих углеродных материалов за счет их функционализации – путь к повышению эффективности их работы при очистке водных сред от тяжелых металлов и органических соединений.

Цель настоящей работы – исследование адсорбционной активности функционализированных нанопорошков углеродных материалов к веществам органического и неорганического происхождения.

Методика эксперимента и исходные материалы

Исследования проводили на углеродных материалах, опытные экспериментальные образцы которых изготовлены в ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. Эксперименты выполняли на образцах трех видов углеродных наноматериалов: нанопорошки многостенных углеродных нанотрубок марки МУНТ-А; алмазные ультрадисперсные нанопорошки марок АСУД-50 и АСУД-99; алмазные наноструктурные поликристаллические порошки марки АРН-А зернистостью 1/0. Функционализацию поверхности образцов углеродных наноматериалов осуществляли разработанными термическими, физико-химическими, электрохимическими, термохимическими методами [4-8]. В исходных порошках и после их функционализации определяли адсорбционно-структурные характеристики, степень гидрофильности, степень адсорбционной активности (емкость), электрокинетический потенциал.

Адсорбционные характеристики поверхности образцов материала исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (БЭТ) с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA): удельную площадь поверхности $S_{уд}$ (m^2/g), адсорбционный A (Дж/г) и удельный адсорбционный A' (Дж/ m^2) потенциалы [3, 5, 8]. Электрокинетический потенциал измеряли методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» фирмы «Mikromeritics» [8]. Исследования процесса адсорбции веществ из растворов на поверхности образцов материала проводили потенциостатическим методом. Использовали растворы солей одноименных металлов в концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л. Степень заполнения поверхности образцов (C , % или C , мг/г) ионами металлов или органическими веществами определяли по изменению параметров электрохимической адсорбции водорода. Электрохимическую адсорбцию водорода на поверхности оценивали методом катодных потенциодинамических импульсов, который заключается в оценке изменения количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода из фонового и рабочего растворов [5]. Фоновым раствором был выбран физиологический раствор (0,9 % раствор хлористого натрия). В исследованиях использовали в качестве токсичных веществ в растворах соли тяжелых металлов (ионы хрома, железа, никеля, кадмия, свинца) и органические вещества (фенол, этиловый спирт, глюкоза, ацетон, белок).

Основное содержание и результаты работы

В таблице 1 приведены значения адсорбционно-структурных характеристик, адсорбционная емкость, степень гидрофильности и электрокинетический потенциал исходных углеродных наноматериалов: алмазных ультрадисперсных нанопорошков марок АСУД-50 и АСУД-99, порошков алмазных наноструктурных поликристаллических марки АРН-А зернистости 1/0 на их основе, а также нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок марки МУНТ-А.

Из таблицы видно, что величины удельной поверхности образцов углеродных наноматериалов находятся в пределах 138–220 m^2/g . Электрокинетический потенциал имеет положительное значение у алмазных нанопорошков, вероятно, в связи с наличием на их поверхности ионов H_3O^+ или катионов, а отрицательное значение на поверхности многостенных углеродных нанотрубок МУНТ-А связано с наличием адсорбированных анионов и групп OH^- .

Исследования алмазных нанопорошков АСУД-50 и АСУД-99, которые отличаются между собой соотношением углеродных фаз sp^2 - и sp^3 -гибридизации [4], показали, что адсорбционный потенциал и удельная площадь поверхности выше у АСУД-50. Можно предположить, что увеличение содержания более активной углеродной фазы

sp^2 -гибридизации в алмазных порошках АСУД-50 способствует увеличению значения адсорбционного потенциала и удельной площади поверхности этих алмазных нанопорошков. Проведенные на образцах АСУД-99 и АСУД-50 исследования степени заполнения их поверхности ионами тяжелых металлов (железа, никеля, шестивалентного хрома) при их концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ г-моль/л в одноименных растворах солей этих ионов подтверждают это предположение (рис.1).

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики исходных образцов нанопорошков углеродных материалов

Наименование характеристики	Наименование материала			
	АСУД-50	АСУД-99	АРН-А	МУНТ-А
Удельная площадь поверхности, m^2/g	220	178	180	138
Адсорбционный потенциал, Дж/г	820	640	950	470
Удельный адсорбционный потенциал, Дж/ m^2	3,7	3,3	5,6	3,4
Степень гидрофильности, Дж/г·моль	100	60	---	37
Электрокинетический потенциал, мВ	+0,020	+0,025	+0,035	-0,817
Адсорбционная емкость к ионам железа, мг/г	8,1	6,5	11,0	5,7
Адсорбционная емкость к ионам никеля, мг/г	9,2	6,0	9,2	5,2

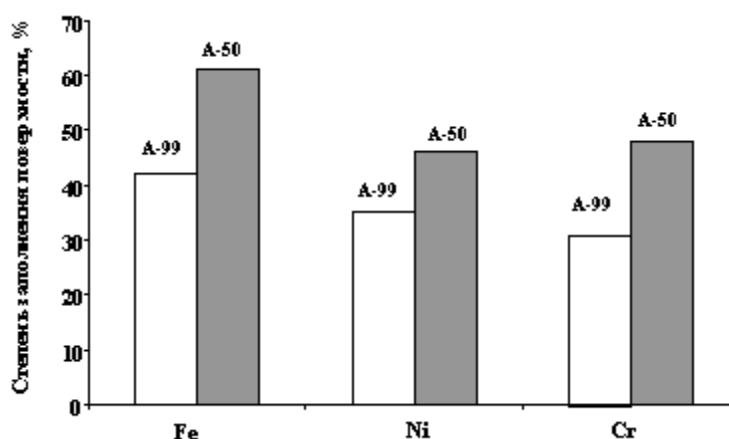


Рис. 1. Степень заполнения поверхности (%) образца АСУД-99 (А-99) и АСУД-50 (А-50) ионами железа (Fe), никеля (Ni) и шестивалентного хрома (Cr)

Из рисунка 1 видно, что степень заполнения ионами железа, никеля, шестивалентного хрома поверхности АСУД-50 в 1,2 – 1,5 раза выше, чем АСУД-99.

По величине адсорбционной активности поверхности образцов АСУД-50 и АСУД-99 к ионам тяжелых металлов можно расположить в следующем порядке: ионы железа > никеля > шестивалентного хрома.

Результаты исследования адсорбционной активности поверхности нанопорошка многостенных углеродных нанотрубок марки МУНТ-А представлены на рис.2.

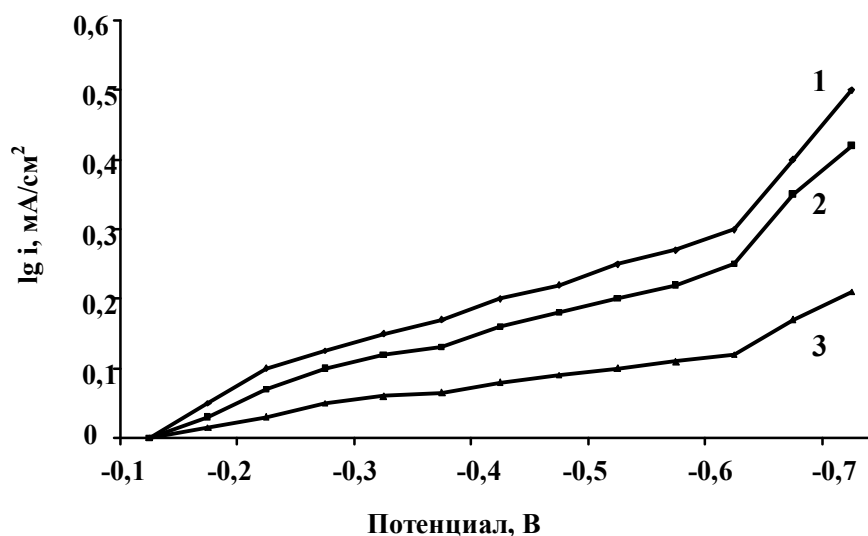


Рис. 2. Кинетика электрохимической адсорбции водорода на образце МУНТ-А из раствора 0,1н серной кислоты без добавок (1), с добавками ионов железа в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ (2) и $1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л (3)

Как видно из рисунка 2, кинетика электрохимической адсорбции водорода на поверхности порошка МУНТ-А из раствора 0,1н серной кислоты без добавок и с добавлением ионов железа при концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л различается. При введении в раствор ионов железа наблюдается снижение токов адсорбции водорода. Кривая 3, соответствующая адсорбции водорода из раствора, содержащего ионы железа наибольшей концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л, расположена значительно ниже, следовательно активные центры на поверхности углеродных нанотрубок заняты адсорбированными ионами железа в наибольшей степени.

Как следует из приведенных в таблице 1 значений адсорбционной емкости (С, мг/г) по отношению к ионам железа и никеля четырех исходных образцов нанопорошков углеродных материалов АСУД-50, АСУД-99, АРН-А 1/0, МУНТ-А, адсорбционная емкость к ионам железа и никеля у образцов АСУД-50 и АРН-А 1/0 значительно выше (в 1,2 - 1,8 раза), чем у образцов АСУД-99 и МУНТ-А, и максимальна у образца АРН-А 1/0.

Для повышения адсорбционной активности и возможности осуществления избирательности адсорбции органических или неорганических веществ из раствора была проведена функционализация [4-8] поверхности исходных образцов углеродных наноматериалов (АСУД-50, АСУД-99, АРН-А 1/0, МУНТ-А).

Нашими исследованиями было показано, что применение термической обработки в инертной атмосфере позволяет придать поверхности углеродного наноматериала гидрофобные свойства, а термохимическая и электрохимическая обработки способствуют гидрофилизации поверхности [4-8].

Исследования адсорбционной активности функционализированной (гидрофобной или гидрофильной) поверхности были проведены на образцах порошка алмазного поликристаллического наноструктурного марки АРН-А зернистости 1/0, у которого самая высокая адсорбционная емкость и адсорбционный потенциал. Определяли степень

заполнения гидрофобной поверхности образца (АРН-Б) ионами тяжелых металлов (железа, никеля, хрома, свинца и кадмия) из растворов одноименных солей, в которых концентрация этих ионов составляла $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л. По величине адсорбционной активности поверхности образца ионы тяжелых металлов можно расположить в следующем порядке:

ионы железа > никеля > шестивалентного хрома > свинца > кадмия.

При этом заполнение поверхности ионами натрия и калия, присутствующими и в биологических средах, минимально.

Влияние изменения гидрофобно-гидрофильного баланса поверхности образцов вследствие проведения функционализации на их селективную адсорбционную активность к ионам шестивалентного хрома и молекулам белка определяли по степени их заполнения на поверхности образцов: исходного АРН-А, с гидрофильной поверхностью АРН-БК, с гидрофобной поверхностью АРН-Б (рис. 3).

Как видно из рисунка 3, на гидрофобной поверхности алмазного поликристаллического порошка (АРН-Б)

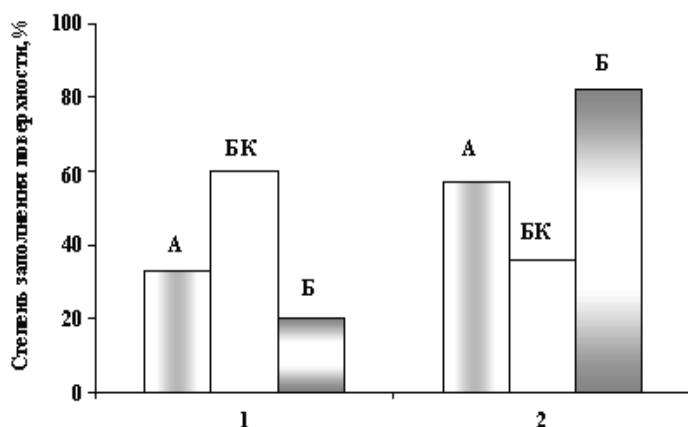


Рис. 3. Степень заполнения (%) ионами шестивалентного хрома (1) и молекулами белка (2) поверхности алмазных поликристаллических порошков:

А – исходный АРН-А; БК – порошок с гидрофильной поверхностью (АРН-БК);

Б – порошок с гидрофобной поверхностью (АРН-Б)

фильная поверхность.

Проведены исследования влияния способа функционализации на изменение физико-химических характеристик порошков углеродных нанотрубок (МУНТ-А). Из полученных данных следует, что после функционализации (образцы МУНТ-В и МУНТ-С) удельная площадь поверхности образцов увеличилась в 1,2 - 1,4 раза; снизились суммарное количество примесей с 1,8 % до 0,5 % и величина удельной магнитной восприимчивости с $127 \cdot 10^{-8}$ до $3,9 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Величина удельного электросопротивления образца МУНТ-В возросла в 3,0 раза, образца МУНТ-С снизилась в 1,5 раза. Величина электрокинетического потенциала образцов МУНТ после функционализации снизилась на порядок с -0,817 мВ (МУНТ-А) до -0,087 мВ (МУНТ-В) и +0,095 мВ (МУНТ-С).

Исследования адсорбционной активности поверхности образцов МУНТ после функционализации показали, что процесс электровыделения водорода проходит в 1,5–

преимущественно адсорбируются ионы тяжелых металлов, а на гидрофильной (АРН-БК) – органические молекулы, т.е. на функционализированной поверхности материала наблюдается избирательность при ведении процесса адсорбции. Степень заполнения гидрофильной поверхности материала ионами металла почти в два раза выше чем степень заполнения гидрофобной поверхности. При сравнении адсорбционной активности поверхности к молекулам белка, видно, что гидрофобная поверхность материала имеет адсорбционную активность почти в три раза выше, чем гидро-

2,0 раза интенсивнее, чем на исходном материале. По-видимому, снижение содержания примесей освобождает активные центры поверхности и создает условия для увеличения адсорбционной активности. Результаты определения степени заполнения поверхности образцов МУНТ-А и МУНТ-В ионами железа, адсорбированными из раствора с их концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л, показали, что степень заполнения ионами железа поверхности исходного образца МУНТ-А составляет 24%, функционализированного МУНТ-В - 70%.

Таким образом, исследования адсорбционно-структурных и электрофизических характеристик функционализированных нанопорошков углеродных материалов показали возможность направленного их изменения и послужили основой для разработки в ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины широкого спектра марок нанопорошков углеродных материалов для эффективного их применения в технике, электронике, медицине, фармакологии и других отраслях:

- нанопорошков многостенных углеродных нанотрубок марок МУНТ-А, МУНТ-В и МУНТ-С для использования в качестве адсорбентов, катализаторов, наполнителей и др.;
- алмазных ультрадисперсных нанопорошков марок АСУД-50 – АСУД-99 для использования в качестве адсорбентов марки БСА-Ф для очистки водных и биологических сред от органических веществ, марки БСА-Т – от тяжелых металлов;
- алмазных наноструктурных поликристаллических порошков марок АРН-А, АРН-Б, АРН-БК для использования как в качестве адсорбентов, носителей, наполнителей, так и для обработки при изготовлении медицинского инструмента, протезов из биокерамики.

Заключение

Установлено, что проведение функционализации поверхности исследованных нанопорошков углеродных материалов дает возможность повысить адсорбционную активность и селективность адсорбции из растворов (водной или биологической среды) к веществам органического и неорганического происхождения функционализированных углеродных материалов.

Показано, что на функционализированной гидрофобной поверхности углеродных материалов преимущественно адсорбируются ионы тяжелых металлов; на гидрофильной – органические вещества. Наибольшей адсорбционной активностью обладают функционализированные алмазные наноструктурные поликристаллические порошки.

Результаты проведенных исследований стали основанием при создании функционализированных нанопорошков углеродных материалов с определенным набором физико-химических, адсорбционно-структурных и эксплуатационных характеристик.

Список литературы:

1. Новиков Н.В. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения / Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева // *Сверхтвердые материалы*. – 2008. - № 2. - С. 3 – 12.
2. Ткачев А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. — М: Машиностроение-1. - 2007. – 316 с.
3. Физико-химические свойства нанопорошков алмазов / [Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. и др.]; под ред. Н.В. Новикова // *Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Монография: в 6 т.* – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2004. - Т. 2.: Структура свойства СТМ. Методы исследования. – 2004. – 320 с.

4. Богатырева Г.П. Инженерия поверхности алмазов микро- и нанодиапазона и ее влияние на эксплуатационные свойства / Г.П. Богатырева // Надтверді матеріали створення і застосування: зб. наук. праць (Серія: Матеріалознавство, серія Процеси механічної обробки, верстати та інструменти) / НАН України ІНМ ім. В.Н. Бакуля. - Київ, - 2007. - 234 с.

5. Формирование энергетического состояния и адсорбционной способности поверхности наноалмазных порошков при их изготовлении / [Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий и др.] // Физика твердого тела. – 2004. - Т.46, вып 4. - С. 649-651.

6. Перспективы использования наноалмазов в технологиях очистки для защиты окружающей среды / [Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий и др.]; под ред. В.Ф.Костенко // Сб. науч. тр. ХУ1 междунар. н.-т. конф. - Х.: УкрВОДГЕО, 2008. – С. 107-116.

7. Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу: патент України на винахід № 98146, МПК СО1В 31/06 (2006.01) / Богатирьова Г.П., Мариніч М.А., Базалій Г.А., Олійник Н.О, Ільницька Г.Д. — Опубл. 25.04.2012., Бюл. № 8.

8. Исследование влияния химической обработки на физико-химические свойства углеродных нанотрубок / [Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий и др.]; под ред. П.А. Витязя // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. тр. – Минск: ГНУ «Институт тепло-массообмена им. А.В. Лыкова» НАН Беларуси, 2011. – С. 141-146.

Надійшла до редакції 29.01.2013.

Г.А.Базалій, Г.Д. Ільницька,
Н.А. Олійник, В.В.Тимошенко
ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ НАНОПОРОШКІВ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Вуглецеві матеріали широко застосовують в якості адсорбентів. У роботі представлені результати дослідження адсорбційної активності нанопорошків різних вуглецевих матеріалів. Показано, що функціоналізовані нанопорошки вуглецевих матеріалів мають адсорбційну селективну активність до іонів важких металів та токсичних речовин органічного походження. Результати досліджень покладено в основу створення функціоналізованих вуглецевих матеріалів для застосування в техніці, електроніці, медицині, фармакології та інших галузях.

Ключові слова: адсорбційна активність, функціоналізовані нанопорошки, нанопорошки алмазні ультрадисперсні, порошки алмазні полікристалічні, вуглецеві нанотрубки, адсорбційно-структурні характеристики.

G.A. Bazaliy , G.D. Pnitskaya,
N.A. Oliinyk, V.V.Timoschenko
STUDY OF ADSORPTION ACTIVITY OF THE FUNCTIONALIZED NANOPOWDERS OF CARBON MATERIALS

Carbon materials are widely used as adsorbents. The paper provides the studies of adsorption of various carbon nanomaterials. Nanofunctionalized carbon materials have selective adsorption to the ions of heavy metals and toxic organic substances. Research results are the basis for creating functionalized carbon materials to be used in engineering, electronics, medicine, pharmacology, and other industries.

Keywords: adsorption activity, functionalized nanopowders, ultrafine diamond nanopowders, diamond polycrystalline powders, carbon nanotubes, adsorption-structural characteristics.