МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

УДК 543.423
БАК 02.00.21

Гражулене С.С., д.х.н., **Золотарева Н.И.**, к.х.н., **Редькин А.Н.**, д.ф.-м.н., Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, grazhulene@mail.ru

Углеродные нанотрубки – перспективный сорбент для извлечения малых количеств вещества из большого объема растворителя. Основная проблема, возникающая при их применении в твердофазной экстракции, связана с трудностью отделения после сорбции. Для преодоления этих трудностей может быть использован метод магнитной сепарации веществ. Статья посвящена получению и исследованию композитных наносорбентов на основе углеродных нанотрубок и магнетита. Обсуждены возможности их применения в аналитических и технологических целях, продемонстрирована зависимость сорбционных свойств от условий синтеза как составляющих компонентов, так и конечного композита. Отмечены существующие нерешенные проблемы и предложены пути их возможного решения.

Извлечение малых содержаний элементов из больших объемов жидких сред, в том числе технологических и экологических, требует применения различных физико-химических методов. Существенную роль среди них играют сорбционные методы, которые реализуются как в технологических схемах, так и для концентрирования примесей перед анализом. Однако, несмотря на растущее число примеров их успешного использования, существующие сорбенты по тем или иным причинам не всегда позволяют достичь желаемого результата. Поэтому продолжается поиск новых веществ, сочетающих эффективность разделения с простотой и экономичностью и отвечающих растущим требованиям науки и практики. Один из путей повышения эффективности сорбционных материалов – использование высокодисперсных сорбентов с большой площадью поверхности. Такие сорбенты обладают высокой сорбционной емкостью и хорошими кинетическими свойствами и могут применяться в твердофазной экстракции (ТФЭ) для концентрирования примесей из органических и неорганических растворов. В то же время работа с высокодисперсными сорбентами сопряжена с рядом проблем, связанных с их отделением от больших объемов раствора после сорбции. Так, в статических методах для этих целей используют фильтрование и центрифугирование, что чрезвычайно трудоемко и не всегда осуществимо. В динамических методах концентрирования сложности связаны с заполнением колонки высокодисперсными сорбентами, особенно имеющими рыхлую,

ватообразную консистенцию. Кроме того, скорость пропускания раствора через колонку с наносорбентом падает в результате возрастания сопротивления потоку жидкости. Для преодоления этих трудностей весьма перспективным представляется метод магнитной сепарации веществ. Этот метод известен достаточно давно: магнитное разделение минералов железа впервые описано Вильямом Фуллартоном еще в 1792 году. А в 70-х годах XX столетия метод магнитной сепарации получил новый мощный толчок к развитию в различных областях, начиная от производства стали до биотехнологий. Возрождение интереса к методу магнитной сепарации обусловлено применением низкоразмерных магнитных частиц, которые обладают рядом необычных физических и химических свойств, связанных с проявлением квантовых размерных эффектов.

В 1999 году Сафарикова и сотр. [1] назвали метод концентрирования сорбата из больших объемов, основанный на использовании намагниченных сорбентов, магнитной твердофазной экстракцией (МТФЭ). Суть этого метода заключается в сорбции микроэлементов на суперпарамагнитном сорбенте с последующим его отделением от раствора с помощью постоянного магнита. После снятия внешнего магнитного поля сорбент теряет свои магнитные свойства и вновь превращается в суспензию, из которой после промывания элюируются сконцентрированные вещества. Метод уже нашел широкое применение в радиохимии, а также в электро- и биосенсорах. Благодаря большой удельной поверхности сорбентов, они легко иммобилизуют протеины, ДНК,

Рис.1. Схема процесса магнитной твердофазной экстракции [2]

ферменты и антитела. Схема процесса сепарации может быть проиллюстрирована рис.1.

По сравнению с традиционным вариантом ТФЭ, МТФЭ обладает рядом преимуществ:

- высокой эффективностью сорбции за счет большого соотношения площади поверхности с объемом наночастиц;
- хорошей технологичностью массовых (например, экологических) операций вследствие простоты проведения эксперимента, что позволяет в ряде случаев отказаться от динамических методов разделения;
- быстрой кинетикой разделения;
- возможностью регенерации сорбента и его многократного использования.

В качестве магнитных наночастиц (МНЧ) для синтеза магнитных сорбентов используют железо, никель, кобальт или их оксиды, а также сплавы с ферромагнитными или суперпарамагнитными свойствами. Наиболее распространены оксиды железа: магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В практике в основном применяют наночастицы магнетита размером 1–100 нм, которые обладают низкой токсичностью, химической инертностью и хорошей биосовместимостью, а также отличаются простотой синтеза и высокими, по сравнению с другими оксидами железа, магнитными характеристиками. Их удельная намагниченность (M_s) составляет около 450 кА/м, что примерно в 4 раза ниже, чем у железа. Однако благодаря малому диаметру кристаллов, они становятся однодоменными, их коэрцитивная сила существенно увеличивается, что приводит к эффекту суперпарамагнетизма. Для магнетита Fe_3O_4 переход от многодоменной к однодоменной структуре происхо-

дит при размере частиц 128 нм [3]. Сорбционная емкость частиц на основе наноразмерных оксидов железа достаточно высока. Например, по отношению к катионам свинца сорбционная емкость при среднем размере частиц 20–30 нм превышает емкость активированного угля, углеродных нанотрубок, в том числе модифицированных оксидом марганца, оксида алюминия, гуминовых кислот и других природных и синтезированных сорбентов [4].

К сожалению, МНЧ обладают и недостатками. Прежде всего, к ним относится склонность к агрегации вследствие высокой поверхностной энергии, приводящей к взаимодействию частиц между собой. Кроме того, сорбционная емкость МНЧ недостаточна для очистки больших объемов растворов от экотоксикантов. В связи с этим в подавляющем числе работ по МТФЭ используют композиты: магнитные сорбенты со структурой "ядро-оболочка", синтезированные путем нековалентной или ковалентной иммобилизации различных веществ на поверхности предварительно синтезированных МНЧ. Для модификации МНЧ могут применяться как неорганические, так и органические соединения (рис.2). Обычно магнитные сорбенты с органической оболочкой используются для извлечения токсичных органических соединений, однако они находят все более широкое применение и для извлечения ионов металлов. Модифицирование позволяет направленно изменять свойства сорбирующей поверхности, а также повышает устойчивость частиц в различных средах, что важно для аналитического использования МТФЭ. Иногда удается также достичь селективности наносорбента для целевого извлечения того или иного вещества или элемента.

Рис.2. Соединения, используемые для модификации МНЧ

В последние годы в качестве модификатора оболочки магнетита хорошо зарекомендовали себя углеродные нанотрубки (УНТ). Сорбенты на основе УНТ достаточно детально изучены. Благодаря своей высокой сорбционной емкости, быстрой кинетике массообмена, полноте сорбции и десорбции, а также легкости их регенерации они широко применяются в экологии и технологии в сочетании с аналитикой. Такие сорбенты используют как в неизменном (непосредственно после синтеза), так и в модифицированном виде. Для ковалентной и физической модификации УНТ используют различные классы соединений, в том числе МНЧ.

Таким образом, УНТ могут выступать как модификаторы или как объекты модификации в зависимости от мотивации их использования и соотношения компонентов МНЧ и УНТ в сорбенте. По-видимому, синтез и изучение композитов, МНЧ@УНТ, можно отнести к новой области междисциплинарных исследований. Мотивацией для таких исследований служат относительная простота и экономичность синтеза композита, а также составляющих компонентов, МНЧ и УНТ, в том числе модифицированных различными неорганическими и органическими соединениями, а сочетание магнитных структур и углерода делает возможным существование синергетических эффектов. К сожалению, имеющиеся публикации на эту тему содержат противоречивые данные о свойствах композита: сорбционной емкости, коэффициентах распределения, синергетическом эффекте. Противоречивы и данные о времени достижения сорбционного равновесия (от нескольких минут до суток). С нашей точки зрения, возможными причинами этого могут быть различные условия синтеза как композита, так и составляющих компонентов, МНЧ и УНТ. Известно, что свойства наноразмерных

материалов, прежде всего, степень дисперсности и диапазон однородности, в значительной степени определяются условиями получения. В связи с этим представляет интерес критическое рассмотрение наиболее часто используемых методов синтеза композита МНЧ@УНТ, а также составляющих его компонентов: магнетита и УНТ.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТА Fe_3O_4

Существует несколько методов синтеза магнетита, в частности: соосаждение в щелочной среде, гидротермальный, золь-гель и микроэмульсионный методы. Наиболее распространен метод соосаждения, предложенный еще в 1938 году [5]; к его преимуществам относятся простота и хорошая воспроизводимость синтеза. На его основе разработан ряд хорошо известных методик получения магнетита, несколько различающихся по своим параметрам, одна из которых приведена ниже.

Свежеприготовленный раствор хлоридов железа (III) и (II) мольном соотношении 2:1, содержащий 11,7 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 4,3 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ интенсивно перемешивают в атмосфере аргона при 80°C в течение одного часа. Затем в раствор добавляют 20 мл 25–30% раствора NH_4OH до достижения pH 10. После охлаждения осадок удерживают в колбе с помощью магнита, промывают деионизованной водой и этанолом до pH 7, высушивают в сушильном шкафу при 60°C и помещают в бьюкс для хранения в эксикаторе. Полученные физико-химические характеристики магнетита, включая размер частиц, пористость и площадь поверхности, зависят от условий получения, температуры и скорости роста кристаллитов. Как правило, увеличение скорости роста при низкой температуре снижает площадь поверхности кристаллитов в несколько раз по сравнению с более высокой температурой и меньшей скоростью формирования наночастиц. Например, методом рентгенофазового анализа нами показано [6], что при температуре 80°C получается более мелкодисперсный порошок МНЧ, чем при комнатной температуре. На рис.3 представлены дифрактограммы порошков, полученных осаждением при различных температурах. Как видно из рисунка, полученные кривые идентичны и их состав соответствует однофазному магнетиту Fe_3O_4 , однако средний размер частиц различается и составляет 15,0 и 21,7 нм для осажденных при 80°C и 25°C соответственно.

СИНТЕЗ УНТ

Одним из распространенных методов синтеза УНТ является каталитический пиролиз углеродсодержащих веществ в газовой фазе с осаждением образующегося углерода на поверхности катализатора (CVD-метод).

Рис.3. Диффрактограммы образцов магнетита, полученных при различных температурах: 25°C (кривая 1); 80°C (кривая 2)

В своих работах мы используем каталитический пиролиз паров этанола на катализаторах группы железа: Ni, Co, Fe (рис.4).

Характеризация полученных УНТ методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также методом Брюнера–Эммета–Теллера (БЭТ-метод), основанным на нахождении величины адсорбированного инертного газа, свидетельствует о том, что средний диаметр УНТ равен 20–40 нм, длина трубок составляет несколько микрон и удельная поверхность – 160–180 м²/г [7]. Полученный материал обладает гидрофобными свойствами и после минимальной обработки, заключающейся в отмывке от катализатора, может быть успешно использован, например, для сорбции неполярных органических соединений по механизму физической сорбции. Однако более привлекателен модифицированный материал с введенными функциональными (в простейшем варианте – кислородсодержащими) группами. Введение функциональных групп способствует повышению гидрофильности УНТ и уменьшению ван-дер-ваальсовых сил, что приводит к снижению агрегации трубок, стабилизации УНТ и оптимальной дисперсии материала.

Сорбционная эффективность УНТ по ионам металлов определяется их способностью к модификации, т.е., в простейшем случае, к введению кислородсодержащих групп (-ОН, -С=О, -СООН и др.). Эта способность, в свою очередь, существенно зависит от морфологии исходного образца УНТ и связана с условиями синтеза (температурой и типом катализатора). В наших работах [8, 9] продемонстрирована корреляция между температурой синтеза, видом катализатора и способ-

Рис.4. Схема установки каталитического пиролиза паров этанола: 1 – внешняя электрическая печь; 2 – кварцевый реактор; 3 – лодочка с катализатором; 4 – перистальтический насос; 5 – тонкая керамическая трубка для ввода реагента

ностью полученного УНТ к окислительной модификации, а следовательно, и эффективностью сорбции по отношению к ряду ионов металлов. Результаты проведенного комплекса исследований различными физико-химическими методами (электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, БЭТ-метод) в корреляции с общей кислотностью УНТ, синтезированных и модифицированных при различных условиях, показали, что максимальной способностью к модификации обладают образцы, синтезированные при 400°C на никелевом катализаторе, что может быть объяснено большей дефектностью их структуры при низкой температуре синтеза. С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что УНТ, полученные на никелевом катализаторе, представляют собой жгуты из переплетенных друг с другом трубок. Диспергирование таких структур в воде посредством ультразвуковой обработки картину сильно не изменяет: лишь незначительная часть скрученных нанотрубок и их фрагментов диспергируется в раствор в индивидуальном виде. Установлено также, что материал, полученный на Ni-катализаторе, обладает хорошими насыпными и гидродинамическими свойствами, что существенно при его использовании в качестве сорбента для хроматографических колонок. В то же время при использовании Fe-катализатора получается материал, состоящий из более прямых нанотрубок, достаточно равномерно распределенных в растворе после ультразвукового диспергирования. Синтез УНТ на Co-катализаторе дает материал с промежуточными свойствами. Изменение сорбционной емкости моди-

фицированных УНТ, полученных при прочих равных условиях на различных катализаторах, происходит в следующем порядке: $Ni > Co > Fe$.

Полученные результаты могут объяснить противоречивость опубликованных работ, в которых, как правило, обсуждаются условия модификации (вид и концентрация окислителей, температура и время обработки), но не условия синтеза УНТ. Вместе с тем эти результаты могут служить мотивацией к поиску оптимальных условий эффективного использования УНТ различных модификаций, полученных и при других условиях синтеза. Известно, что более жесткие условия, например, более высокая температура, а также использование железного и кобальтового катализаторов приводят к повышению выхода продукта синтеза, что экономически выгодно, однако полученный материал непригоден к использованию в виде сорбентов в динамических методах разделения. В этой ситуации становится чрезвычайно привлекательной магнитная сепарация с использованием магнитных наноконкомпозитов, совмещающих в себе сорбционные свойства УНТ и магнитные свойства магнетита, позволяющая обойтись без динамических методов.

СИНТЕЗ МАГНИТНОГО КОМПОЗИТА

Композиты $Fe_3O_4@УНТ$ могут быть получены различными способами:

- последовательным синтезом составляющих компонентов с последующим смешением синтезированных магнетита и УНТ:

- одностадийным способом при одновременном смешении исходных компонентов магнетита с УНТ в водных растворах:

И в том и в другом методе одновременно с проведением синтеза можно вводить раствор сорбата, который после

извлечения и, если необходимо, ресорбирования отделяют в магнитном поле.

К настоящему времени достаточно детально исследованы сорбционные свойства композита по отношению к различным органическим соединениям и металлам, в том числе и токсичным, а также вклад в общую величину сорбции составляющих компонентов. В большинстве опубликованных работ утверждается, что сорбционная емкость композита сопоставима с таковой для УНТ и существенно превышает емкость МНЧ. В то же время имеются и противоречивые сведения, утверждающие о существенном вкладе в величину сорбции оксида железа. Данные свидетельствуют о наличии синергетического эффекта в такой системе, который приводит к увеличению емкости композита по сравнению с сорбцией на отдельных компонентах. Убедительные объяснения этого эффекта пока отсутствуют. Можно, однако, предположить, что существенный вклад в изменение сорбционных характеристик вносят особенности синтеза, о которых шла речь выше: изменение размера частиц оксида железа в зависимости от характера осаждения аммиаком либо изменение его реакционной способности при переходе от двустадийного к одностадийному синтезу, при котором образующийся оксид железа функционирует *in situ*. Эти вопросы еще ожидают своих решений в дальнейших исследованиях, но уже сегодня очевидно, что существенное преимущество магнитного сорбента перед УНТ, используемыми в традиционном колонном варианте ТФЭ, заключается в простоте и эффективности разделения жидкой и твердой фаз. Полученные нами предварительные данные свидетельствуют о перспективах применения магнитного сорбента при работе с мелкодисперсными, ватообразными порошками УНТ, что позволит существенно снизить требования на ограничение модификаций УНТ, используемых в качестве сорбентов для широкого круга материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Safarikova M., Safarik I.** Magnetic solid-phase extraction // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 194. P. 108–112.
2. **Толмачева В.В.** Магнитные сорбенты на основе сверхшито полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов // *Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ*, 2016. 143 с.
3. **Кубракова И.В., Кощеева И.Я., Пряжников Д.В. и др.** Микроволновой синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // *Ж. аналит. химии*. 2014. Т. 69. № 4. С. 378–389.
4. **Nassar Nashaat N.** Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 184. P. 538–546.
5. **Elmore W.C.** Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures // *Physical Review*. 1938. V. 54. No. 4. P. 309–310.
6. **Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Редькин А.Н., Шилкина Н.Н., Митина А.А., Колесникова А.М.** Магнитный сорбент на основе магнетита и модифицированных углеродных нанотрубок для извлечения некоторых токсичных элементов // *Ж. прикл. хим.* 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1642–1648.
7. **Редькин А.Н., Кипин В.А.** Газофазный синтез углеродного нановолокнистого материала из водно-спиртовых смесей // *Неорг. материалы*. 2009. Т. 45. № 9. С. 1057–1062.
8. **Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженов А.В., Фурсова Т.Н.** Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки // *Ж. аналит. химии*. 2010. Т. 65. № 7. С. 699–706.
9. **Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф.** Исследование корреляций между физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза // *Ж. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 5. С. 479–484.

Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова РАН

Юбилейная международная конференция,
посвященная 65-летию ИНЭОС РАН
и 120-летию со дня рождения академика А. Н. Несмеянова

«Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019»

Москва, ИНЭОС РАН, 18–22 ноября 2019 года

www.ineos.ac.ru

Цель конференции – обсуждение последних достижений и обмен опытом между ведущими российскими и зарубежными учеными в области химии элементоорганических соединений и полимерных материалов. С пленарными лекциями перед участниками конференции выступают ведущие российские и зарубежные ученые: академики РАН А.Р. Хохлов и И.Л. Еременко, члены-корреспонденты РАН И.Л. Федюшкин и С.Н. Калмыков, профессора К. Matyjaszewski (США), S.P. Nolan (Бельгия), Р. Chirik (США), С. Coréret (Швейцария), Т. Yokozawa (Япония) и др.

В рамках конференции пройдет традиционный ежегодный открытый конкурс научных работ «ИНЭОС OPEN CUP 2019». Для участия в конкурсе принимаются экспериментальные и теоретические работы в области химии элементоорганических соединений, высокомолекулярных соединений, органической химии, а также физико-химических методов исследования строения вещества. Работы для участия в конкурсе «ИНЭОС OPEN CUP» проходят экспертизу независимым жюри конкурса, которое также отбирает работы для публикации в специальном сборнике «ИНЭОС OPEN SELECT».

Работы, имеющие выраженные прикладные перспективы, будут выделены в отдельную сессию очной части конкурса «ИНЭОС OPEN APPLIED», после которой 22 ноября 2018 года состоится круглый стол «Металлокомплексный катализ: от теории к практике». Победители конкурса будут отмечены денежными премиями.