

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2022 г. В. Н. Постнов, О. В. Родинков, Л. И. Кильдиярова, О. А. Крохина\*, Г. О. Юрьев, И. В. Мурин

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 190034 Россия  
\*e-mail: olga.a.kro@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 сентября 2021 г.  
После доработки 22 ноября 2021 г.  
Принято к печати 29 ноября 2021 г.

Разработана методика получения композиционных сорбентов на основе многослойных углеродных нанотрубок и аэросила, включающая механохимическую обработку и гелеобразование. Сорбенты охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии и адсорбционными методами. Многослойные углеродные нанотрубки закрепляются в кремнеземной матрице, сохраняя свою индивидуальность; синтезированные сорбенты имеют мезопористую структуру и развитую поверхность. Наноконпозиты на основе углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 200–270 м<sup>2</sup>/г могут быть эффективными сорбентами для выделения чистого фуллерена C<sub>70</sub> и концентрирования летучих органических соединений.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, фуллерены, летучие органические соединения

**DOI:** 10.31857/S0044460X22020202

Композиты на основе углеродных нанотрубок широко используются в различных областях науки и техники, они применяются в качестве сорбентов и хроматографических материалов [1–3]. В последние годы значительно усовершенствовалась технология получения углеродных нанотрубок, появились новые методы их синтеза [4]. Это способствовало снижению их стоимости и расширило сферу применения углеродных нанотрубок и композитов на их основе.

Другим востребованным углеродным продуктом являются фуллерены, которые используются для создания композиционных материалов, полимерных покрытий, алмазных пленок и в биомедицинских исследованиях [5]. Широкое использование фуллеренов ограничивается их высокой стоимостью, связанной с особенностями технологии их синтеза, очистки и разделения.

Наиболее эффективный метод выделения индивидуальных фуллеренов – жидкостная хроматография, сорбентами служат кремнеземы, модифицированные органическими группами (пентабромбензильными, пиренильными и др.) [6]. Эти сорбенты получают с использованием сложных модификаторов, что существенно повышает их стоимость и отражается на стоимости фуллеренов. В связи с этим для разделения фуллеренов применяют различные углеродные сорбенты, в частности, для выделения в чистом виде с высоким выходом фуллерена C<sub>60</sub> применяют некоторые виды активных углей [7]. Но эти сорбенты не позволяют получать фуллерен C<sub>70</sub> с высоким выходом из-за его необратимой сорбции в микропорах.

Были разработаны минерально-углеродные сорбенты на основе силохрома, в которых химиче-

ская природа поверхности углеродных материалов сочетается с пористой структурой кремнеземной матрицы [7]. Они обеспечивают высокой выход чистого фуллерена  $C_{70}$  при хроматографическом разделении фуллеренов. Синтез таких сорбентов достаточно сложен, так как включает высокотемпературный пиролиз углеводородов в режиме кипящего слоя. Поэтому актуально создание новых минерально-углеродных сорбентов для хроматографического разделения фуллеренов. Эти сорбенты должны сочетать развитую поверхность с отсутствием значительного количества микропор, необратимо сорбирующих фуллерен  $C_{70}$ .

Оптимальная пористая структура необходима также для сорбентов, которые используются для концентрирования и анализа летучих органических соединений в газовой фазе. Определение большинства летучих органических соединений в атмосферном воздухе и воздухе закрытых помещений на уровне предельно-допустимых и фоновых концентраций включает стадию предварительного концентрирования, которую часто совмещают со стадией отбора проб [8, 9]. В плане достигаемых пределов обнаружения более предпочтительно использовать динамическую твердофазную экстракцию, основанную на пропускании больших объемов анализируемого газа через сорбционную колонку, с последующей термодесорбцией за пределами испарителя и газохроматографическим определением аналитов [10]. Сорбенты, используемые в этом процессе, должны сочетать высокую сорбционную активность с размером пор, обеспечивающим легкую термодесорбцию. Углеродные сорбенты на основе активных углей не всегда соответствуют этим требованиям [11]. В этом отношении перспективны углеродные нанотрубки и композиты на их основе. В качестве матрицы для создания композитов целесообразно использовать кремнезем, который может обеспечить развитую поверхность, размерную стабильность и механическую прочность сорбентов.

Нами разработана методика получения композиционных сорбентов на основе углеродных нанотрубок и исследованы их свойства при хроматографическом разделении легких фуллеренов и концентрировании летучих органических соединений. Для получения сорбентов использовали многослойные углеродные нанотрубки УНТ-В,

УНТ-Т, УНТ-Д с удельной поверхностью 197, 270, 97  $m^2/g$  соответственно. Методика синтеза сорбентов включала механохимическую обработку смеси углеродных нанотрубок с нанодисперсным кремнеземом – аэросилом в водной среде и гелеобразование, обеспечивающее образование кремнеземной матрицы. На заключительной стадии синтеза проводили высокотемпературную обработку образцов сорбентов в инертной атмосфере.

Этим способом были получены композиционные сорбенты УНТ-В@ $SiO_2$ , УНТ-Т@ $SiO_2$ , УНТ-Д@ $SiO_2$  на основе углеродных нанотрубок и кремнезема. На микрофотографиях всех композиционных сорбентов хорошо видны отдельные углеродные нанотрубки и области, в которых присутствуют агломераты глобулярных наночастиц кремнезема. Таким образом, механохимическая обработка не приводит к заметной деструкции углеродных нанотрубок. Морфология поверхности образцов УНТ-В@ $SiO_2$ , УНТ-Т@ $SiO_2$  имеет сходный характер, а у сорбента УНТ-Д@ $SiO_2$  существенно отличается. Углеродные нанотрубки в этом образце имеют больший диаметр, а наночастицы кремнезема видны не столь отчетливо, как в других образцах.

Доля углерода во всех сорбентах, по данным метода термогравиметрии, близка к расчетному и составляет для образцов УНТ-В@ $SiO_2$ , УНТ-Т@ $SiO_2$ , УНТ-Д@ $SiO_2$  50.2, 49.8 и 50% соответственно. При 500–800°C наблюдается выгорание всей массы образца. Этот температурный интервал типичен для окисления углеродных нанотрубок. По результатам термогравиметрического анализа можно сделать вывод, что при введении углеродных нанотрубок в композит практически не изменяется характер окисления углерода, т. е. кремнезем не блокирует поверхность углеродного материала, и это соответствует данным, полученным методом сканирующей электронной микроскопии.

Кремнезем в полученных сорбентах выполняет роль гидрофильной матрицы, в которой фиксируются гидрофобные углеродные нанотрубки. Кремнеземная матрица обеспечивает механическую прочность и возможность применения сорбентов в хроматографических колонках для разделения фуллеренов и в колонках для концентрирования летучих органических соединений в виде частиц

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры полученных сорбентов

Композит	Поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
УНТ-D@SiO <sub>2</sub>	140	0.77	25
УНТ-B@SiO <sub>2</sub>	201	1.09	24
УНТ-T@SiO <sub>2</sub>	226	1.07	25

**Таблица 2.** Хроматографические свойства полученных сорбентов при разделении фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>

Сорбент	Выход фуллерена C <sub>70</sub> с чистотой 99%	
	в расчете на элюированный, %	в расчете на введенный, %
УНТ-T@SiO <sub>2</sub>	92	88
УНТ- B@SiO <sub>2</sub>	86	66
УНТ-D@SiO <sub>2</sub>	31	17

с размером 0.2–0.5 мм. Агломераты исходных нанотрубок имеют существенно меньшие размеры, и это создает высокое сопротивление потоку жидкости или газа, препятствуя их практическому использованию.

Эффективность применения сорбентов зависит от их удельной поверхности и особенностей пористой структуры. В этой связи полученные сорбенты были исследованы сорбционными методами. Изотермы композитов на основе углеродных нанотрубок можно отнести к 4 типу по классификации Брунауэра, характерному для мезопористых тел. На изотермах в областях невысоких относительных давлений наблюдается незначительный скачок величины адсорбции, что можно связать с наличием небольшого количества микропор. Характеристики сорбентов, определенные методами Брунауэра–Эммета–Теллера и Баррета–Джойнера–Халенды, представлены в табл. 1. Как видно из полученных данных, все сорбенты имеют крупные переходные поры по классификации IUPAC и развитую поверхность, а удельная поверхность образца УНТ-D@SiO<sub>2</sub> существенно меньше поверхности других сорбентов.

В табл. 2 приведены результаты исследования свойств сорбентов при хроматографическом разделении фуллеренов. Анализируя результаты хроматографического разделения фуллеренов на композитах с различными углеродными нанотрубками,

можно констатировать, что для получения чистого фуллерена C<sub>70</sub> целесообразно использовать композиты на основе нанотрубок УНТ-B и УНТ-T. При их использовании в качестве стационарных фаз выходы чистого фуллерена C<sub>70</sub> около 66 и 88% соответственно в расчете на введенное количество.

Сорбент УНТ-D@SiO<sub>2</sub> не подходит для данной цели, поскольку в выбранных условиях эксперимента происходит неполная сорбция и очень быстрая десорбция, не позволяющая качественно провести выделение чистого фуллерена C<sub>70</sub> хроматографическим методом. По-видимому, это связано с тем, что величина удельной поверхности этого сорбента существенно меньше, чем у других композитов, а диаметр УНТ-D больше, чем диаметр УНТ-B и УНТ-T.

Полученные сорбенты были исследованы при концентрировании летучих органических соединений. Эксперименты проводили с бутиловым спиртом – одним из загрязнителей воздуха. Объемы удерживания, определенные методом фронтальной хроматографии, представлены в табл. 3. Из полученных данных видно, что исследованные сорбенты обладают высоким объемом удерживания бутан-1-ола, а сорбент УНТ-T@SiO<sub>2</sub> превосходит по объему удерживания сорбент Carborack X, который широко используется для концентрирования летучих органических соединений из воздуха [12]. Коэффициент концентрирования ле-

**Таблица 3.** Характеристики полученных сорбентов при улавливании бутан-1-ола из воздуха

Сорбент	Удельный объем удерживания, дм <sup>3</sup> /г
УНТ-В@SiO <sub>2</sub>	32
УНТ-D@SiO <sub>2</sub>	60
Carbopack X	69
УНТ-T@SiO <sub>2</sub>	93

тучих органических соединений на синтезированных сорбентах ( $2 \times 10^3$ ) соответствует требованиям для их практического применения и решения задач санитарно-гигиенического и природоохранного контроля.

Таким образом, методом механохимической обработки многослойных углеродных нанотрубок, характеризующихся высокой удельной поверхностью, и аэросила с последующими гелеобразованием и прокаливанием в инертной атмосфере получены эффективные сорбенты, пригодные для выделения чистого фуллерена C<sub>70</sub> с использованием жидкостной хроматографии и для концентрирования летучих органических соединений из воздуха. Поверхность углеродных нанотрубок в полученных композитах не блокируется кремнеземной матрицей, и их функциональные свойства сохраняются.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционных сорбентов были использованы многослойные углеродные нанотрубки УНТ-В (BAYTUBES C 150 P, Bayer), УНТ-D (Dealtom, НПЦ «Центр нанотехнологий»), УНТ-T (Таунит-МД, НаноТехЦентр), а для формирования кремнеземной матрицы применяли аэросил А-380 (Evonik Industries)

**Получение композитов.** Смешивали одинаковые по массе навески (5 г) углеродных нанотрубок и аэросила, проводили механохимическую обработку на планетарной шаровой мельнице РМ 100 СМ (30 мин – сухой помол, 1 ч – помол с добавлением 30 мл воды), сушили 1 ч в сушильном шкафу при 200°C. Полученный материал дробили, фракционировали с помощью набора сит и прокаливали 1 ч в токе азота при 800°C. Во время сушки и прокаливания происходило образование аэро-

силогеля, удаление физически связанной воды, дегидроксилирование и декарбоксилирование поверхности углеродных нанотрубок, образование химических связей между глобулами SiO<sub>2</sub>.

Исследование морфологии поверхности проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Zeiss Supra 40VP. Термогравиметрический анализ проводили на приборе для термических испытаний материалов SETSYS Evolution 16 (Setaram, Франция) в температурном диапазоне 20–800°C на воздухе. Скорость нагрева – 10 град/мин. Для исследования пористой структуры композитов использовали низкотемпературную адсорбцию азота. Изотермы адсорбции снимали на приборе ASAP 2020MP (Micromeritics).

Хроматографическое разделение фуллеренов проводили в гравитационном режиме, используя раствор фуллеренов в толуоле с концентрацией 1 мг/мл. Исходная смесь фуллеренов состояла из 10% фуллерена C<sub>60</sub> и 90% фуллерена C<sub>70</sub> (ЗАО «ИЛИП»). 10 мл исходного раствора фуллеренов пропускали через колонку, заполненную 10 мл сорбента, элюировали толуолом со скоростью 10 мл/ч. Условия хроматографического разделения фуллеренов выбраны в соответствии с промышленной технологией, разработанной в ЗАО «ИЛИП». Фуллерены в элюате определяли фотометрически на приборе КФК-3, а также на жидкостном хроматографе Люмахром (Люмэкс, Россия). По результатам анализа, вычисляли выходы фуллерена C<sub>70</sub> с чистотой 99% относительно введенного в колонку количества фуллерена C<sub>70</sub> и относительно количества фуллерена C<sub>70</sub>, элюированного из колонки.

Оценку эффективности исследуемых сорбентов для концентрирования летучих органических соединений проводили путем пропускания газовых смесей, содержащих бутан-1-ол в концентрации 50 мг/м<sup>3</sup>. Эту модельную газовую смесь получали пропусканием воздуха через водные растворы бутан-1-ола с концентрацией 1 г/л, используя методику [13]. Модельную газовую смесь с заданным расходом пропускали через металлические колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм, заполненные навесками сорбентов. Концентрацию бутан-1-ола на выходе из колонки определяли с помощью газового хроматографа «Кристалл-5000.2» (Хроматэк, Россия).

Сорбционные свойства сорбентов исследовали методом фронтальной хроматографии. Для построения выходных кривых удерживания тестовых веществ использовали зависимость  $S/S_0$  от  $V$ , где  $S$  и  $S_0$  – концентрации тестового вещества в газовой фазе на выходе и на входе из колонки;  $V$  – объем газовой смеси, пропускаемой через колонку. Объем удерживания определяли при  $S/S_0 = 0.5$  по методике [14].

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Крохина Ольга Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6551-4617>

Постнов Виктор Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6094-3607>

Родинков Олег Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7071-8171>

Кильдиярова Лилия Ильдусовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3076-2287>

Мурин Игорь Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1869-7590>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00285а) с использованием оборудования ресурсных центров «Инновационные технологии композитных наноматериалов» и «Нанотехнологии» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kataoka H. // J. Chromatogr. (A). 2021. Vol. 1636. P. 461787. doi 10.1016/j.chroma.2020.461787
2. Wang Z., Zhang X., Jiang S., Guo X. // Talanta. 2018. Vol. 180. P. 98. doi 10.1016/j.talanta.2017.12.034
3. Rodinkov O., Postnov V., Spivakovskiy V., Vlasov A., Bugaichenko A., Slastina S., Znamenskaya E., Shilov R., Lanin S., Nesterenko P. // Separations. 2021. Vol. 8. 50. doi 10.3390/separations8040050
4. Постнов В.Н., Новиков А.Г., Романычев А.И., Мурин И.В., Постнов Д.В., Мельникова Н.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 962; Postnov V.N., Novikov A.G., Romanychev A.I., Murin I.V., Postnov D.V., Mel'nikova N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 5. P. 962. doi 10.1134/S1070363214050302
5. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
6. Грушко Ю.С., Седов В.П., Колесник С.Г. Пат. 2456233 (2010) РФ // Б. И. 2012. № 20.
7. Постнов В.Н., Блохин А.А., Кескинов В.А., Крохина О.А. Пат. 2373992 (2008) РФ // Б. И. 2009. № 33.
8. Demeestere K., Dewulf J., De Witte B. Van Langenhove H. // J. Chromatogr. (A). 2007. Vol. 1153. P. 130. doi 10.1016/j.chroma.2007.01.012
9. Plotka-Wasyłka J., Szczepańska N., Guardia M., Namieśnik J. // Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 77. P. 23. doi 10.1016/j.trac.2015.10.010
10. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V. // Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 80. P. 641. doi 10.1016/j.trac.2015.08.015
11. Woolfenden E. // J. Chromatogr. (A). 2010. Vol. 1217. P. 2685. doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.015.
12. Andrade-Eiroa A., Canle M., Leroy-Cancellieri V., Cerdà V. // Trends Anal. Chem. 2016. Vol. 80. P. 641. doi 10.1016/j.trac.2015.08.015
13. Платонов И.А., Родинков О.В., Горбачева А.Р., Москвин Л.Н., Колесниченко И.Н. // ЖАХ. 2018. Т. 73. № 2. С. 83; Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. // J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 2. P. 109. doi 10.1134/S1061934818020090
14. Родинков О.В., Москвин Л.Н. // ЖАХ. 2012. Т. 67. № 10. С. 908; Rodinkov O.V., Moskvina L.N. // J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 10. P. 814. doi 10.1134/S1061934812100073

## Silica-Based Composite Sorbents and Multilayer Carbon Nanotubes

V. N. Postnov, O. V. Rodinkov, L. I. Kildiyarova, O. A. Krokhina\*, G. O Yuriev, and I. V. Murin

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia*

*\*e-mail: olga.a.kro@gmail.com*

Received September 29, 2021; revised November 22, 2021; accepted November 29, 2021

A method for obtaining composite sorbents based on multilayer carbon nanotubes and aerosil was developed, including mechanochemical treatment and gelation. The sorbents were characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetry and adsorption methods. Multilayer carbon nanotubes were fixed in a silica matrix, retaining their individuality; the synthesized sorbents have a mesoporous structure and a developed surface. Nanocomposites based on carbon nanotubes with a specific surface area of 200–270 m<sup>2</sup>/g can be effective sorbents for the isolation of pure C<sub>70</sub> fullerene and the concentration of volatile organic compounds.

**Keywords:** carbon nanotubes, fullerenes, volatile organic compound