

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.774.2:66.081.3

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ  
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ  
АДСОРБЦИИ АРГОНА ИЗ СМЕСИ С КИСЛОРОДОМ

© 2021 г. А. О. Дудолов<sup>1</sup>, М. Б. Алехина<sup>1, \*</sup>, Ю. А. Решетникова<sup>1</sup>, П. Ю. Цыганков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 21.04.2021 г.

На основе альгината кальция и углеродных нанотрубок золь–гель методом синтезированы наноконпозиты и исследованы их адсорбционные свойства по отношению к аргону для выделения его из смеси с кислородом. Адсорбенты охарактеризованы с помощью термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии образцов, полученные методом СЭМ свидетельствовали, что углеродные нанотрубки находятся на поверхности альгинатной матрицы. Показано, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру наноконпозитов привело к повышению селективности этих материалов по отношению к аргону. Значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение коэффициентов Генри по изотермам адсорбции аргона и кислорода при 25°C, максимальный значение коэффициента разделения составило 1.9.

*Ключевые слова:* наноконпозиты, альгинат кальция, углеродные нанотрубки, кислород, аргон, разделение воздуха

**DOI:** 10.31857/S0044185621050065

## ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные установки для разделения воздуха, работающие по методу короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) широко распространены на сегодняшний день. Действие кислородных генераторов основано на селективном поглощении азота из воздуха цеолитами. Подобные установки могут продуцировать кислород с максимальной чистотой 95.7%, остальное, 4.3 об. % составляет примесь аргона [1]. Это обусловлено близкими адсорбционными свойствами молекул кислорода и аргона.

Для селективного выделения аргона из аргон-кислородной смеси и повышения чистоты кислорода в продуктовом потоке необходим адсорбент, обладающий энергетически однородной поверхностью, не содержащей активные центры, способные к ориентационным взаимодействиям с молекулами, представляющими собой диполи или квадруполь (например, кислород). Как правило, это – катионы металлов, протоны гидроксильных групп и др. Введение модификаторов, способных экранировать активные центры, будет способствовать преимущественной адсорбции аргона из аргон-кислородной смеси за счет дис-

персионных сил, вследствие его большей массы относительно кислорода.

Модифицирование поверхности оксидных адсорбентов углеродом и создание композитов на основе кремнеземных и других матриц, содержащих различные наполнители, приводит к созданию новых материалов, свойства которых качественно отличаются от свойств исходных составляющих. Интересными материалами, свойства которых активно исследуются в лабораториях мира, являются гели на основе альгинатов натрия и кальция [2]. Альгинат кальция, иммобилизованный каолином, был получен с использованием золь–гель метода и предложен для удаления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из сточных вод [3]. В [4, 5] исследовались свойства наноконпозитных микросфер альгинат натрия/углеродные нанотрубки (УНТ) и оценивался их потенциал в качестве лекарственного носителя. В работах [6, 7] гибридный гель, полученный на основе альгината натрия и оксидов графена, предложен для очистки сточных вод от органических соединений. Альгинат натрия служит в качестве шаблона для формирования трехмерной пористой сетевой структуры, которая может эффективно предотвращать агломерацию и повторную укладку листов оксида графена.

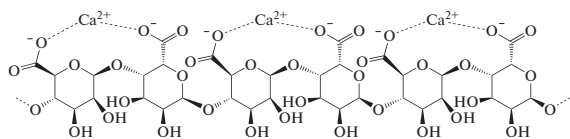


Рис. 1. Структурная формула альгината кальция.

Кислородсодержащие функциональные группы на краях и в плоскости оксидов графена способны как к ковалентным, так и к нековалентным взаимодействиям с различными молекулами.

Добавление водных растворов альгината натрия в растворы, содержащие ионы кальция (например, хлорид кальция), приводит к образованию нерастворимых гелей альгината кальция (рис. 1).

Адсорбенты на основе альгината кальция с инкапсулированным оксидом графена [8], и УНТ [9] предложены для удаления ионов меди из водных растворов.

В [10] показано, что аэрогели на основе диоксида кремния и альгината кальция, модифицированные УНТ, обладают селективностью по отношению к аргону. Выбор модификатора обусловлен низкой химической активностью поверхности углеродных нанотрубок. Литературные данные говорят об отсутствии как хемосорбции, так и диссоциативной сорбции кислорода поверхностью углеродных нанотрубок. Сорбция кислорода и аргона на их поверхности обусловлена исключительно ван-дер-ваальсовым взаимодействием [11–13].

Целью работы являлось получение и исследование свойств нанокompозитных материалов на основе альгината кальция, с внедренными углеродными нанотрубками по макрокомпонентам воздуха для создания адсорбента селективной адсорбции аргона из его смеси с кислородом при разделении воздуха методом КБА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы нанокompозитов были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Нанокompозиты были получены по золь–гель технологии с последующей сушкой, в качестве прекурсора был использован альгинат натрия. В качестве наполнителя в

структуру геля были добавлены многослойные углеродные нанотрубки УНМ № 205/18.09. производства г. Химки Московской обл. и компании LG производства Республики Корея (табл. 1).

Коллоидный раствор УНТ в дистиллированной воде вместе с ПАВ Тритон X-100 помещали в ультразвуковую ванну для получения нанодисперсии с однородным распределением УНТ, затем в систему добавляли альгинат натрия. После полного растворения альгината натрия полученный раствор капельно вводили в раствор сшивающего агента (1% раствор хлорида кальция) при постоянном перемешивании для получения геля. Соотношение масс раствор альгината натрия: раствор гелирующего агента = 1 : 4. Полученный гель выдерживали 24 ч в растворе хлорида кальция для завершения процесса сшивания. Избыток раствора сшивающего агента удаляли фильтрованием, затем промывали гель несколько раз дистиллированной водой. Сушку образцов после синтеза проводили сублимационным методом (температурный диапазон 0–20°C, остаточное давление менее 3 гПа, 35 ч) в различных режимах. Диаметр частиц нанокompозитов составлял 1–1.5 мм. Исследовался интервал концентраций УНТ от 0 до 30 мас. %. В табл. 2 приведены обозначения образцов и условия их получения. Для более эффективного процесса сушки при синтезе добавляли трет-бутиловый спирт (образцы 4–7).

Анализ микроструктуры синтезированных образцов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 6510 LV (JEOL, Япония) в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Микрофотографии участков поверхности получали при ускоряющем напряжении электронов 20 эВ на детекторе вторичных электронов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили в среде аргона на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments), позволяющем одновременно регистрировать кривые ТГА и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для проведения термогравиметрического анализа нанокompозитов образцы предварительно при комнатной температуре насыщали в эксикаторе парами воды до состояния равновесия. Для измерения использовали корундовый тигель. Нагрев проводили от комнатной температуры до 300°C в потоке аргона со скоростью нагрева 2.5°C/мин. Точность определения массы составляла 0.1 мкг, температуры – 0.001°C. Полученные

Таблица 1. Характеристики УНТ

Обозначение УНТ	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Длина, мкм	Диаметр, нм	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>
УНТ LG	250	10–70	10–40	120
УНМ № 205/18.09	552	–	20	150

**Таблица 2.** Обозначения образцов альгинатов кальция с внедренными нанотрубками

№ обр.	Обозначение	Условия получения образца
1	Alg–Ca	Без УНТ. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 5 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 10 ч
2	Alg–Ca + 30 мас. % УНТ LG	Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 5 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 10 ч
3	Alg–Ca + 30 мас. % УНТ LG	Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
4	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
5	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	На стадии промывки использовали 20% водный раствор трет-бутилового спирта. Образцы на сушку ставили в чашке Петри под слоем жидкости. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
6	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	На стадии промывки использовали 20% раствор трет-бутилового спирта. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
7	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	Нанодисперсию вводили в раствор CaCl <sub>2</sub> вместе с 20% водным раствором трет-бутилового спирта, промывка геля так же проводилась раствором трет-бутилового спирта. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
8	Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205	Нанодисперсию вводили в раствор CaCl <sub>2</sub> вместе с 20% водным раствором трет-бутилового спирта, промывка геля так же проводилась раствором трет-бутилового спирта. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч

дериватограммы обрабатывались с помощью пакета TA Universal Analysis.

В качестве адсорбатов использовали кислород и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Чистота газов: гелий марки А – 99.995 об. % He, кислород марки о.с.ч. – 99.999 об. % O<sub>2</sub>, аргон марки “высший сорт” – 99.993 об. % Ar.

Равновесные емкости по кислороду и аргону были измерены с помощью волюмометрической установки при 25°C и атмосферном давлении. Между параллельными измерениями проводили вакуумную откачку образцов. Ошибка эксперимента при определении равновесной емкости составляла не более 5%. В качестве меры адсорбционной селективности образцов использовали коэффициент разделения (K<sub>p</sub>), который рассчитывали, как соотношение коэффициентов Генри при атмосферном давлении и 25°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ образцов, предварительно насыщенных влагой до равновесия в эксикаторе, проводили в среде аргона. На рис. 2 представлены дериватограммы образцов

№ 4 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205 без добавления трет-бутилового спирта), рис. 2а и 7 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205 с добавлением трет-бутилового спирта), рис. 2б.

На представленных кривых ДСК виден один ярко выраженный эндопик, с температурой 48.97 и 43.54°C для образцов № 3 и 7 соответственно. Для образца № 7 площадь эндотермического пика существенно меньше, что скорее всего связано с использованием трет-бутилового спирта при его синтезе. Значения температурных минимумов для других образцов наноконпозитов отличались несущественно от значений для образцов, приведенных на рисунках. Температуры минимума эндопиков приведены в табл. 3.

На кривых ТГ можно выделить две области изменения массы образцов: большие потери массы при нагревании вплоть до 200°C, что объясняется удалением воды из объема пор в интервале 20–100°C [14] и физически связанной воды в интервале 110–200°C [15]. Потери массы в области после 200°C, связаны с началом процесса дегидроксилирования и декарбоксилирования [16].

Согласно рис. 2а образец 4 потерял 34.51% по массе до температуры 300°C и 25.90% массы в интервале 200–300°C. Образец 7 потерял 52.22% по массе до температуры 300°C и 20.10% массы в ин-

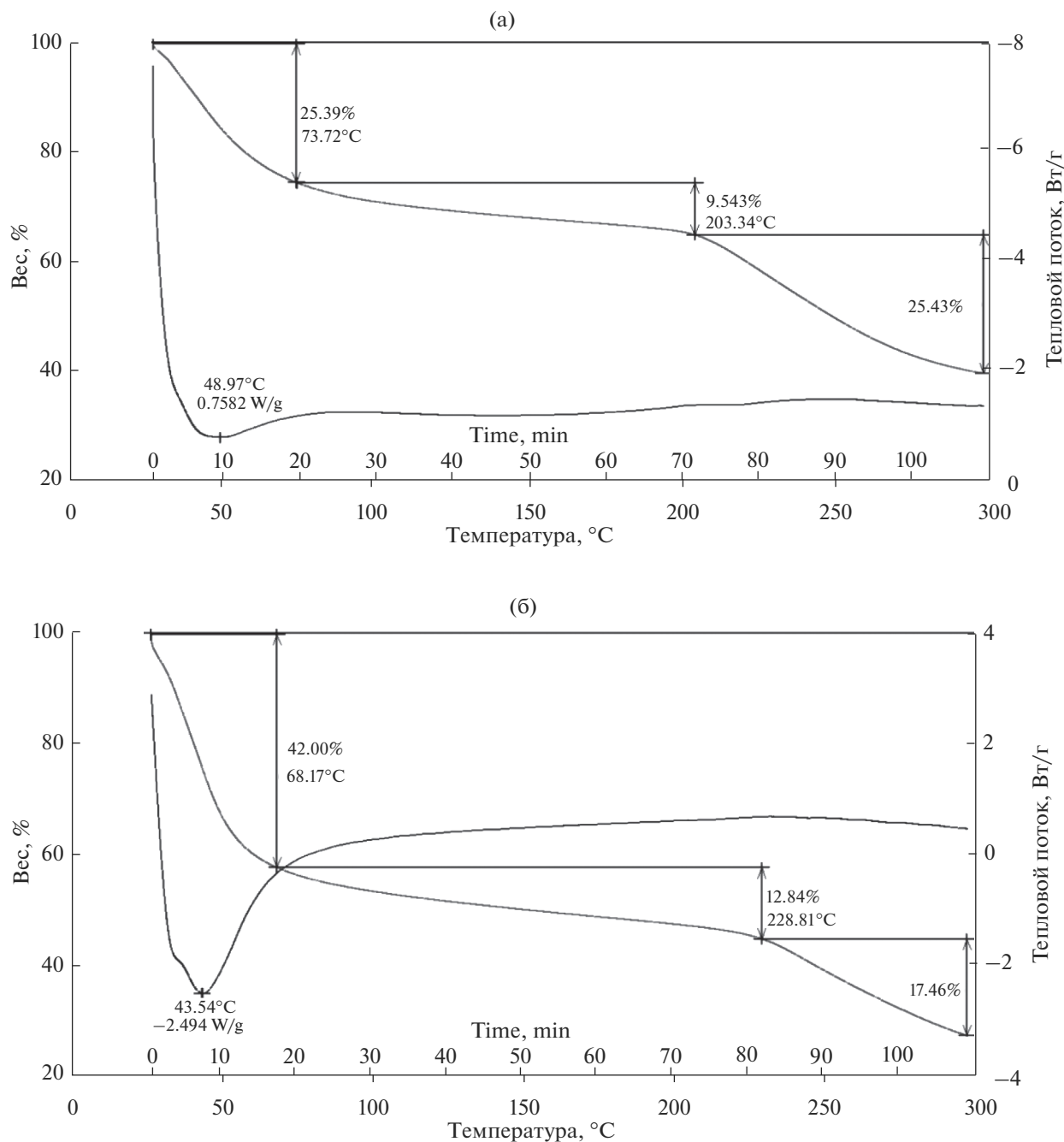


Рис. 2. Дериватограммы при нагревании образцов № 4 (а) и №7 (б) в среде аргона.

Таблица 3. Потери массы образцов нанокompозитов при нагревании в среде аргона

№	Температура эндопика, °C	Нагревание в аргоне		
		потеря массы при нагревании, $\Delta m$ , %		суммарная потеря массы, $\Delta m$ , %
		до 200°C	200–300°C	
4	48.97	34.51	25.90	60.41
5	54.64	25.86	24.10	49.96
6	48.71	33.37	24.22	57.59
7	43.54	52.22	20.10	72.32
8	44.61	34.68	23.97	58.65

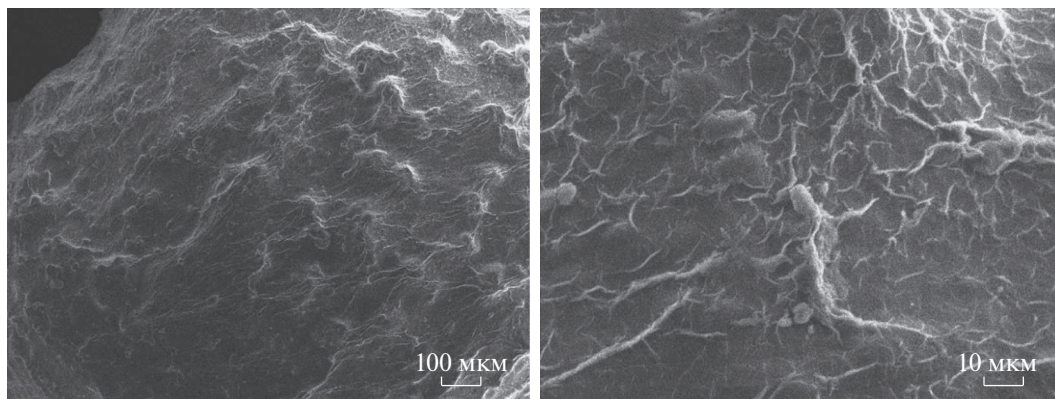


Рис. 3. СЭМ-снимки образца № 8 (Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205).

тервале 200–300°C. Результаты обработки кривых ДТГ также приведены в табл. 2.

Наибольшую суммарную потерю массы наблюдали у образца 7, она составила 72.32%.

Из рис. 2а и 2б следует, что основное количество воды из образцов выделяется при 50°C, дальнейшее нагревание вплоть до 200°C не приводит к существенным структурным изменениям образцов.

На рис. 3 представлены микрофотографии образца № 8 (Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205), полученные методом СЭМ. На рис. 3б видны углеродные нанотрубки, которые равномерно распределены на поверхности образца.

На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах № 1 (Alg–Ca) и № 8 (Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205).

У исходного образца альгината кальция, не содержащего углеродные нанотрубки, величины равновесной адсорбции аргона и кислорода близки, тем не менее наблюдается небольшое превышение равновесной адсорбции аргона по сравнению с кислородом.

Аргон – молекула с симметричной сферической электронной оболочкой, которая взаимодействует с поверхностью адсорбентов только за счет неспецифических сил: дисперсионного притяжения и поляризационных эффектов. Кислород обладает слабым квадрупольным моментом и взаимодействует с поверхностью адсорбентов как за счет неспецифических, так и специфических сил [17]: за счет взаимодействия с катионами Ca<sup>2+</sup> и протонами гидроксильных групп. По сумме сил взаимодействия скорости адсорбции молекул аргона и кислорода на образце № 1 были равны.

У образца, содержащего 5 мас. % УНТ (образец № 8), заметно более высокая скорость адсорбции аргона по сравнению с образцом без УНТ, а также более высокое значение равновесной емкости по аргону по сравнению с кислородом. Снижение

величины адсорбции кислорода, по всей видимости, связано с тем, что углеродные нанотрубки, распределяются по поверхности альгинатной матрицы, экранируя активные центры адсорбции кислорода.

В табл. 4 приведены средние значения равновесных величин адсорбции аргона и кислорода на исследуемых образцах нанокompозитов и расчетные значения коэффициента разделения смеси аргон–кислород.

Из представленных результатов следует, что все полученные образцы нанокompозитов обладали селективностью в отношении аргона. При этом все образцы, полученные с использованием УНТ № 205/18.09, имели низкие значения насыпной плотности.

Введение 30 мас. % УНТ в ксерогели на основе альгината кальция (образцы № 2 и 3) привело к снижению значений равновесной емкости по обоим адсорбатам по сравнению с немодифицированным альгинатом кальция, но при этом ем-

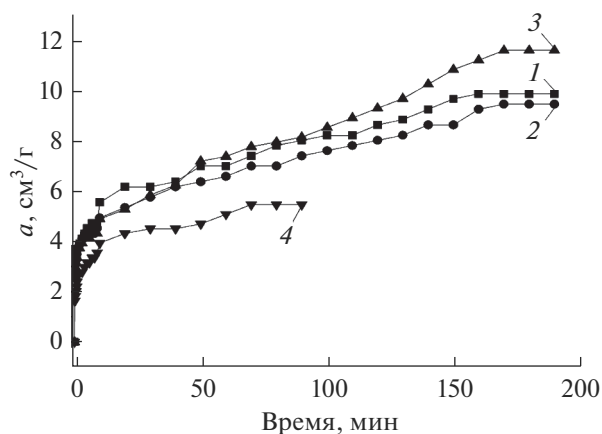


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции аргона и кислорода на образцах № 1 и 8: 1, 3 – для аргона. 2, 4 – для кислорода.

**Таблица 4.** Адсорбция кислорода и аргона на нанокompозитах на основе альгината кальция и углеродных нанотрубок

№	Маркировка УНТ	Содержание УНТ, мас. %	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Равновесная адсорбция при 25°C и 0.1 МПа, см <sup>3</sup> /г		K <sub>p</sub> смеси Ar/O <sub>2</sub>
				O <sub>2</sub>	Ar	
1	AlgCa	0	0.17	9.6	11.1	1.2
2	LG	30	0.33	3.6	5.6	1.6
3		30	0.36	1.7	3.2	1.9
4	№ 205/18.09	10	0.18	8.9	12	1.4
5		10	0.11	17.9	26.0	1.5
6		10	0.10	12	20.3	1.7
7		10	0.04	11	21	1.9
8		5	0.11	5.4	10	1.9

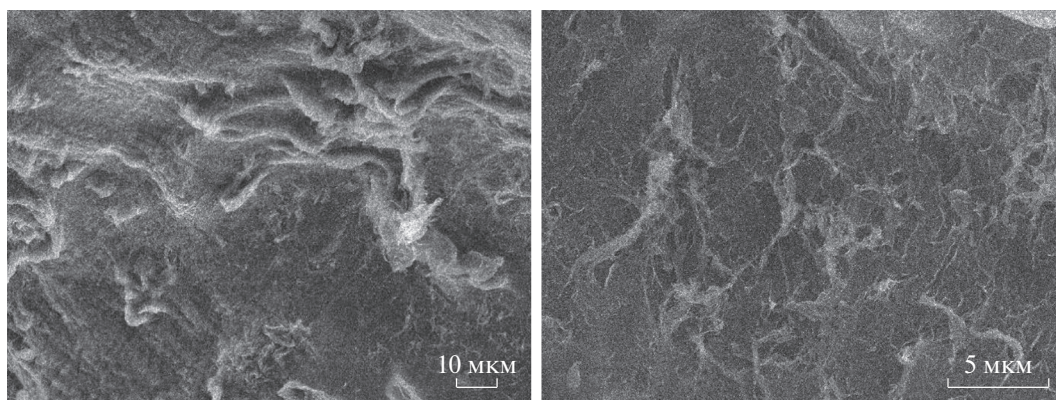
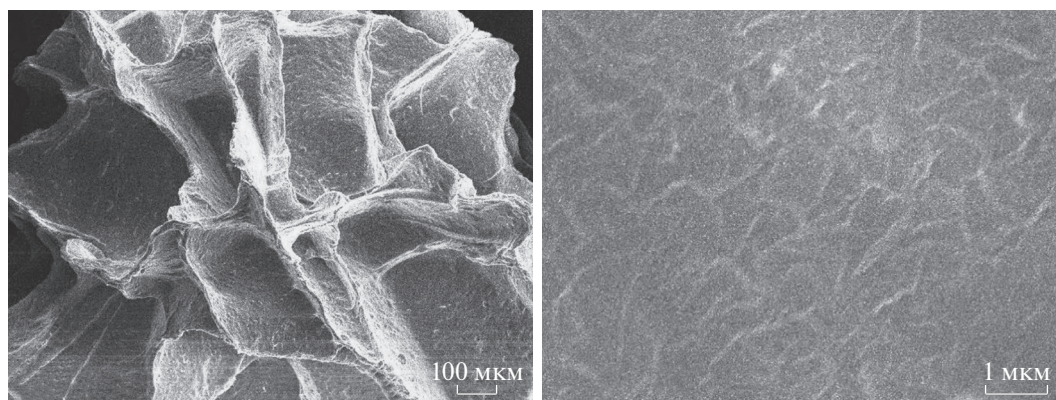
кость по аргону образца № 3 почти двукратно превышала емкость по кислороду: коэффициент разделения смеси составил 1.9.

Снижение величин адсорбции на образцах № 2 и 3 связано по всей видимости с образованием агрегатов УНТ (рис. 5), которые ухудшают микроструктуру образцов, закрывая доступ в поры образца.

Использование нанотрубок № 205/18.09 привело к существенному увеличению адсорбцион-

ной емкости по обоим газам по сравнению с образцами, в которых использовали нанотрубки фирмы LG.

Образец № 4 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205), при синтезе которого не использовали трет-бутиловый спирт, показал значения равновесных емкостей по аргону и кислороду, близкие к значениям у образца № 1, альгината кальция, не содержащего УНТ.

**Рис. 5.** СЭМ-снимки образца № 3 (Alg–Ca + 30 мас. % УНТ LG).**Рис. 6.** СЭМ-снимки образца № 5 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205).

У всех образцов с содержанием УНТ 10 мас. %, в синтезе которых применялся трет-бутиловый спирт, наблюдалось увеличение значений равновесной адсорбции аргона. По всей видимости, добавление ТБС способствует образованию пористой матрицы при сублимационной сушке, что в свою очередь приводит к повышению адсорбционных емкостей образцов. Это хорошо видно на рис. 6 для образца № 5. Образец обладал наибольшей адсорбционной емкостью по обоим адсорбатам из всех полученных нами образцов. Видно, что помимо губчатой структуры, УНТ распределились равномерно по поверхности, что способствовало экранированию центров сорбционной активности  $O_2$  и снизило электростатический потенциал взаимодействия кислорода с поверхностью нанокompозита. Специфические взаимодействия, характерные для кислорода проходят на свободных и неэкранированных протонах гидроксильных групп [18].

Наибольшим коэффициентом разделения смеси аргон-кислород, равным 1.9, обладали образцы 3, 7 и 8. Образцы 7 и 8 обладали низкими значениями насыпной плотности, что затрудняет их потенциальное использование в качестве адсорбентов для разделения воздуха в адсорбционных установках.

Лучшим образцом с точки зрения, как селективности к аргону, так и по значению насыпной плотности обладал образец № 2, модифицированный УНТ фирмы LG.

Представленные результаты исследований показали, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру нанокompозитов привело к повышению селективности этих материалов по отношению к аргону, мерой которой является коэффициент разделения смеси  $Ar-O_2$ . По нашему мнению, это является следствием экранирования углеродными нанотрубками активных центров сорбции кислорода на поверхности нанокompозитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шумяцкий Ю.И.* Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС. 2009. 184 с.
2. *Martins M., Barros A.A., Quraishi S., Gurikov P. et al.* // *The J. Supercritical Fluids*. 2015. V. 106. P. 152–159.
3. *Yanhui Li, Bing Xia, Quansheng Zhao, Fuqiang Liu et al.* // *J. Environmental Sciences*. 2011. V. 23. Is. 3. P. 404–411.
4. *Zhang X., Hui Zh., Wan D. et al.* // *International J. Biological Macromolecules*. 2010. V. 47. P. 389–395.
5. *Stergar J., Maver U.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2016. V. 77. P. 738–752.
6. *Jiejie Feng, Hao Ding, Guang Yang et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2017. V. 508. P. 387–395.
7. *Ling Nie, Changhua Liu, Jia Wang et al.* // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 616–623.
8. *Wafa M. Algothmi, Narasimha Murthy Bandaru, Yang Y. et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. V. 397. P. 32–38.
9. *Yanhui Li, Bing Xia, Quansheng Zhao, Fuqiang Liu et al.* // *J. Environmental Sciences*. 2011. V. 23. Is. 3. P. 404–411.
10. *Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И.* // *Журн. прикладной химии*. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385–1391.
11. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
12. *Елецкий А.В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191–1231.
13. *Богдановская В.А., Кольцова Э.М., Жутаева Г.В. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 1. С. 41–51.
14. *Dhanapal V., Subramanian K.* // *Carbohydrate Polymers*. 2014. V. 108. P. 65–74.
15. *Ling Nie, Changhua Liu, Jia Wang et al.* // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 616–623.
16. *Zhao W., Qi, Wang Y. et al.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 990.
17. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
18. *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наук. думка, 1982. 216 с.