

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1+612.111

### ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. И. В. Горончаровская<sup>1, \*</sup>, А. К. Евсеев<sup>1</sup>, Ю. М. Вольфович<sup>2</sup>, В. Е. Сосенкин<sup>2</sup>,  
М. М. Гольдин<sup>3</sup>, А. К. Шабанов<sup>1</sup>, С. С. Петриков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт им. Н.В. Склифосовского, Большая Сухаревская пл., 3, Москва, 129090 Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

<sup>3</sup>Колледж Глен Окс Коммьюнити, Центerville, MI 49032, Шиммель-роуд, 62249 США

\*e-mail: goririna22@gmail.com

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследовано влияние режима электрополимеризации пиррола на поверхности активированного угля (АУ) марки Norit RXS на физико-химические свойства, биосовместимость полученных композитных материалов и их порометрические характеристики. Методом эталонной контактной порометрии было показано, что полипиррол, осажденный на данном АУ, при предварительном контакте с раствором пиррола практически не оказывает влияния на кривые распределения объема пор по размерам получаемых композитов, однако влияет на их гидрофильные свойства: увеличение длительности контакта приводит к увеличению гидрофильности поверхности синтезированных композитов. Впервые обнаружена электрохимическая активность композитов АУ/полипиррол, при отсутствии такой активности у исходного АУ. Обнаруженное явление является доказательством образования на поверхности синтезированных композитов электрохимически активных комплексов предполагаемого состава [поверхностные соединения]/[промежуточные продукты электрополимеризации пиррола]. Существенное влияние микроколичеств полипиррола на поверхности АУ (около 0.13%) на его электрохимические, гидрофильно- гидрофобные и адсорбционные свойства вероятно свидетельствует об электрокаталитических свойствах указанных комплексов на поверхности композитов. Обнаружено также влияние режима электрополимеризации на активность композитов по отношению к клеткам крови.

**Ключевые слова:** активированный уголь, полипиррол, гемосовместимость, эталонная контактная порометрия, гидрофильно-гидрофобные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044185621050089

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование поверхности активированных углей для придания им необходимых свойств является объектом интереса многих исследователей. Это связано с широкой областью применения активированных углей, в первую очередь в качестве сорбентов – для очистки сточных вод и воздуха, носителей катализаторов [1], для электродов электрохимических суперконденсаторов [2–6] и емкостной деионизации воды [7–11], также в медицине в качестве гемо- и плазмсорбентов для экстракорпоральной детоксикации [12]. При этом к углям – потенциальным биосорбентам выдвигаются особые требования: они должны обладать высокой сорбционной емкостью по отношению к удаляемым веществам, низкой зольностью и, что особенно важно, биосовместимостью [13, 14].

Несмотря на то, что активированный уголь обладает высокими адсорбционными характеристиками, гемосорбенты на его основе часто вступают во взаимодействие с компонентами крови – адсорбируют на своей поверхности не только целевые токсиканты, но и белки плазмы крови, а также травмируют клетки крови, в частности, вызывая гемолиз и образование микротромбов [15]. Поэтому повышение биосовместимости активированных углей является чрезвычайно актуальной задачей, которую можно решить путем модификации поверхности активированного угля.

Электрохимическое модифицирование поверхности активированного угля является одним из возможных путей достижения их биосовместимости, оно может быть реализовано как посредством поляризации угля до определенных потенциалов [16], так и посредством нанесения на по-

верхность угля электропроводных полимеров методом электрохимической полимеризации [17]. В качестве полимера-модификатора поверхности активированного угля может использоваться полипиррол. Известно также, что композитные материалы на основе активированного угля, покрытого полипирролом, использовались в качестве сорбентов для очистки сточных вод от сульфат-анионов [18, 19] и бромат-анионов [20], а также как материалы для изготовления электродов суперконденсаторов [21–23]. Применение полипиррола в качестве покрытия в медицинских целях обусловлено его стабильностью и биосовместимостью. Ранее было показано, что нанесение полипиррола на поверхность активированного угля позволяет добиться его гемосовместимости [17], а также придавать свойства селективности, например, по отношению к свободному гемоглобину [24].

Поскольку молекула пиррола имеет меньший размер, чем диаметр микро и мезо пор, она может адсорбироваться в порах активированного угля и при электрохимической полимеризации закрывать активные центры угля, улучшая его гемосовместимость и одновременно придавая стабильность поверхности. Так, в работе [17] показано, что величина стационарного потенциала угля, покрытого полипирролом, сохраняется постоянной в течение длительного времени, при этом сохраняются также приданные углю СКТ-6А гемосовместимые свойства.

Можно предположить, что предварительный контакт активированного угля с раствором мономера до начала электросинтеза позволит пирролу проникнуть в мезо- и микропоры угля и, таким образом, вовлечь большее количество пиррола в процесс электрополимеризации. Среди немногочисленных работ по электрохимической полимеризации пиррола на поверхности активированного угля, лишь в некоторых указывается, что до проведения процесса полимеризации активированный уголь предварительно выдерживается в растворе мономера от 2 до 16 ч [19], однако нет данных о том, влияет ли длительность предварительного контакта раствора пиррола с углем на конечные характеристики композитного материала на его основе.

Кроме того, в настоящее время не найдено данных о влиянии концентрации пиррола в электролите для электрополимеризации и количестве полипиррола на поверхности полученного композитного материала на его свойства.

Целью настоящей работы является исследование влияния режима электрополимеризации пиррола на активированном угле марки Norit RXS на физико-химические и биологические свойства синтезированного композитного материала.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез композитов

Электрохимический синтез полипиррола на поверхности активированного угля марки Norit RXS проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF (ЗАО “Кронас”, Россия) в потенциостатическом режиме при потенциале +800 мВ из раствора 0.15 М NaCl, содержащего 0.1 М пиррола, электрополимеризацию пиррола заканчивали по достижении количества пропущенного электричества 20 Кл. В качестве вспомогательного электрода использовали прокатанный лист из термически расширенного графита, электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для выявления влияния предварительного контакта исходного угля с раствором пиррола, уголь выдерживали в растворе пиррола в течение от 1 ч до 1 сут, после чего проводили электрохимическую полимеризацию. Синтезированные композитные материалы состава [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] тщательно отмывали в дистиллированной воде и хранили в течение месяца в растворе 0.15 М NaCl, контролируя величины потенциала композита при разомкнутой цепи (ПРЦ), которую измеряли по методике, описанной в [25]. Одновременно оценивали величины pH с помощью pH-метра Beckman Ф360 (Beckman Coulter, USA).

### 2.2. Характеристика композитов

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на гранулах немодифицированного и модифицированного угля снимали в растворе 0.15 М NaCl со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с.

Гемосовместимости углей по отношению к клеткам крови оценивали по степени гемолиза эритроцитов при контакте с образцами углей. В контакт приводили 0.5 мл угля и 5 мл эритроцитарной массы, отмытой от остатков плазмы и разбавленной физиологическим раствором до гематокрита 0.4. Время экспозиции составляло 1 ч. Концентрацию свободного гемоглобина определяли спектрофотометрически по методу Harboe [26].

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств исходного немодифицированного угля марки Norit RXS и композитов из углей, модифицированных полипирролом, использовался метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [27, 28]. В отличие от других порометрических методов, в том числе БЭТ, МЭКП позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор ~ от 1 до  $3 \times 10^5$  нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При использовании в качестве измерительной жидкости октана измеряются порометрические кривые для всех пор, а при использовании воды – только гидрофильных пор. Этот метод был признан IUPAC [29]. Остановимся на вопросе, почему для данного исследования важны гидрофиль-

**Таблица 1.** Физико-химические и биологические параметры исходного и модифицированного угля марки Norit RXS

Название	ПРЦ, мВ			рН			Гемолиз, $\Delta C_{\text{Hb.св.}}$ , г/л
	0-е сут	30-е сут	$\Delta$	0-е сут	30-е сут	$\Delta$	
Norit RXS немодиф.	26	176	150	10.64	9.16	-1.48	0.12
[Norit RXS /Ox]	177	232	55	7.12	8.14	1.02	0.11
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 0 ч	159	199	40	7.63	8.14	0.51	0.05
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 1 ч	155	188	33	6.96	7.88	0.92	-0.02
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 24 ч	147	178	31	6.2	7.48	1.28	-0.02

но-гидрофобные свойства исходных и модифицированных углей, контактирующих с кровью. Как известно, смачиваемость материалов зависит от поверхностного натяжения контактирующих с ними жидкостей. Согласно [30], чем более высокое поверхностное натяжение  $\sigma$ , тем хуже смачиваемость материалов, в том числе углей. Оксан, величина  $\sigma$  для которого при комнатной температуре равна  $\sim 20.5 \times 10^{-3}$  Н/м, практически идеально смачивает все материалы, в том числе угли. Угли смачиваются водой, величина поверхностного натяжения которой  $72 \times 10^{-3}$  Н/м, лишь частично. Согласно [27, 31], активированные угли имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры. Известно, что величина поверхностного натяжения крови составляет  $55.9 \times 10^{-3}$  Н/м, согласно [32], или  $53.45 \times 10^{-3}$  и  $55.35 \times 10^{-3}$  Н/м для мужчин и женщин, соответственно, согласно данным, приведенным в исследовании [33]. А величина поверхностного натяжения сыворотки крови составляет  $51 \times 10^{-3}$  Н/м [34].

Поскольку все эти величины достаточно близки к величине поверхностного натяжения воды, то измерения МЭКП с использованием воды достаточно хорошо моделируют смачивающие свойства крови по отношению к активированным углям.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Физико-химические свойства синтезированных композитов

Прежде всего, по закону Фарадея (1) была оценена масса нанесенного на активированный уголь полипиррола в расчете на 1 г угля:

$$m = \frac{QM}{nFm_{AC}}, \quad (1)$$

где  $Q$  – количество электричества, затраченное на полимеризацию пиррола, Кл;  $M$  – 67.09 – молярная масса пиррола, г/моль;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электрополимеризации, принимали равным 2, согласно [35];  $F$  – 96500, константа Фарадея, Кл/моль;  $m_{AV}$  – масса образца угля, на который осаждали полипиррол, г. При

оценке было принято допущение о 100% выходе по току, чтобы расчеты не были заниженными.

Оказалось, что в среднем масса полипиррола, приходящаяся на 1 г активированного угля, составляет 4.9 мг (0.35% от общей массы угля).

Доля поверхности, занимаемая полипирролом, была рассчитана по формуле, приведенной в работе [36]. Так, при величине количества электричества, затраченного на электрополимеризацию пиррола равной 20 Кл, доля поверхности, покрытой полипирролом, оказалась равной всего лишь 0.13%.

Подчеркнем, однако, что, как показано выше, электрополимеризация пиррола значительно влияет на биологическую активность синтезированных композитов, вопреки столь низкой величине степени заполнения. Таким образом, изменение электрохимических свойств и биологической активности композитного материала по отношению к клеткам крови, вероятно обусловлено каталитическими свойствами, которые полипиррол придает композитам.

Затем нами было исследовано влияние условий электросинтеза полипиррола на поверхности активированного угля Norit RXS на характеристики сорбента, определяющие его гемосовместимость, ПРЦ и рН. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что электрополимеризация пиррола на угле после его контакта с раствором мономера приводила к смещению величин ПРЦ угля в область положительных потенциалов (табл. 1), что может являться либо следствием анодного окисления поверхности угля, либо следствием процесса электрополимеризации пиррола на поверхности угля. Действительно, как было показано нами ранее на примере электрополимеризации пиррола на активированных углях марок АГ-3 и СКТ-6А [37], электрохимическая полимеризация пиррола, как и анодное окисление углей в отсутствие пиррола, приводят к увеличению содержания кислых групп на поверхности указанных углей, в результате чего было обнаружено смещение величин ПРЦ углей в положительную область. Наряду с этим было отмечено смещение величин рН полученных модифицированных углей в область кислых значений

(табл. 1), что также смещает величину ПРЦ в положительную область.

Мониторинг величин ПРЦ и рН образцов немодифицированных углей, электрохимически окисленного при +800 мВ угля [Norit RXS/Ox] и углей, покрытых полипирролом в различных условиях [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>], при хранении в течение 30 сут в растворе 0.15 М NaCl показал, что длительность предварительного контакта угля с раствором пиррола оказывает существенное влияние на величину ПРЦ синтезированных композитов. Так, по мере увеличения длительности предварительного контакта происходил сдвиг величин ПРЦ от 159 мВ непосредственно после проведения электрополимеризации пиррола до 147 мВ при контакте с раствором пиррола в течение суток; и от 199 до 178 мВ через 30 сут хранения после проведения электрополимеризации. Подчеркнем, что сдвиги потенциалов в положительную область при хранении в течение 30 сут уменьшаются с увеличением времени предварительного контакта угля с раствором пиррола.

Существенное влияние оказал предварительный контакт угля с раствором пиррола также на величину рН полученных композитов: с увеличением длительности контакта величины рН получаемых композитов снижались (табл. 1). Так, если у композита [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>], синтезированного без предварительного контакта с раствором пиррола, величина рН составляла 7.63, то у композита, синтезированного после контакта с раствором пиррола в течение 1 ч, величина рН составила 6.96, а в течение 1 сут – 6.2. Однако при хранении образцов композитов величина рН практически во всех случаях, за исключением образца, контактировавшего с раствором пиррола в течение 1 сут, сместилась в область величин рН от 7.88 до 8.14, не соответствующих физиологическим нормам (рН 7.35–7.45 для крови).

У исходного угля Norit RXS величина ПРЦ составила 26 мВ, при его хранении в физиологическом растворе в течение 30 сут она смещалась до 170 мВ, что, по-видимому, следует объяснить окислением поверхности немодифицированного образца.

Также при сравнении полученных образцов [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] с образцом угля, электрохимически окисленным при потенциале +800 мВ при отсутствии пиррола, оказалось, что образец угля, модифицированный полипирролом, оказался менее окисленным, по сравнению с образцом [Norit RXS/Ox].

Было предположено, что этот эффект, может быть связан с образованием на поверхности модифицированного угля [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] устойчивых комплексов полипиррола или промежуточных его соединений при электрополимеризации пиррола с поверхностными группами угля. Впервые предположение об образовании подобных стабильных комплексов полипиррола было сделано

нами в работе [17] и развито в работе [37]. Косвенным доказательством этого предположения являлась исключительная стабильность композитов углей СКТ-6А, модифицированных полипирролом. Величины ПРЦ этих композитов мало менялись в течение длительного хранения композитов в водных растворах.

Детальное исследование кислотно-основных свойств поверхности углей АГ-3 и СКТ-6А, модифицированных полипирролом [37] показало, что природа угля в значительной степени оказывает влияние на итоговые характеристики композитов. Так, при нанесении полипиррола на поверхность угля АГ-3 не происходило дополнительного снижения количества основных групп на поверхности, относительно окисленного угля, в то время как нанесение полимера на поверхность угля СКТ-6А приводило к большему снижению количества основных групп. Эти наблюдения выявили влияние состава поверхностных групп углей различной природы на электрохимические свойства синтезированных на их основе композитов.

Однако прямых доказательств, подтверждающих гипотезу образования стабильных комплексов полипиррола с поверхностными соединениями угля в цитированных работах найдено не было.

### 3.2. Исследование гемосовместимости

Исследование травмирующей активности полученных в настоящей работе образцов (табл. 1) по отношению к эритроцитам показало, что исходный уголь Norit RXS оказался обладающим наибольшей травмирующей активностью, что приводило к частичному разрушению эритроцитов и, соответственно, увеличению уровня свободного гемоглобина на 0.12 г/л. Отсутствие гемосовместимости этого угля, связано, вероятно, с высокими величинами рН угля (табл. 1). Нанесение полипиррола на поверхность угля приводило к сдвигу рН до физиологических значений, и, соответственно, повышению его гемосовместимости. Так, при контакте с эритроцитами композита [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>], синтезированного без предварительного контакта с раствором пиррола, уровень гемолиза снизился до 0.05 г/л, а предварительный контакт угля с раствором пиррола до проведения электрохимического синтеза позволил получить композиты с еще меньшим травмирующим действием. Отметим, что норма содержания свободного гемоглобина в плазме крови составляет не более 50 мг/л [38].

Так, при предварительном контакте угля в течение 1 ч с раствором пиррола испытания синтезированного композита [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] с эритроцитами показали, что изменение уровня свободного гемоглобина составило –0.02 г/л, так же, как и при контакте композита в течение 1 сут – –0.02 г/л. Отрицательные изменения концентрации свободного гемоглобина могут быть объясне-

ны повышением по отношению к нему адсорбционной активности синтезированных композитов. Подобный эффект влияния полипиррола на сорбционную активность по отношению к свободному гемоглобину известен [36, 37].

С учетом оценки травмирующего действия и характеристик углей при хранении, было установлено, что предварительный контакт угля Norit RXS в растворе пиррола в течение 1 сут до синтеза оказался вполне достаточным для получения композитов, практически не разрушающих эритроциты.

Таким образом, было обнаружено влияние предварительного контакта угля с раствором пиррола на важнейшие характеристики поверхности угля – ПРЦ и рН. Было предположено, что изменение условий электросинтеза может повлиять на структурные характеристики синтезированных композитов и их гидрофобно-гидрофильные свойства. В то же время сдвиги величин ПРЦ композита относительно исходного угля указывают на изменение электрохимических свойств синтезированных композитов. Подчеркнем, что связь изменений величин ПРЦ в результате электрополимеризации пиррола на угле с образованием упомянутых выше комплексов полипиррола с поверхностными соединениями угля представляется нам весьма вероятной, но для прояснения механизма процесса электрополимеризации пиррола на углях требуется получение дополнительных данных.

### 3.3. Электрохимическая характеристика композитов

С этой целью было предпринято изучение электрохимических свойств углей и композитов на их основе, с электрохимически полимеризованным пирролом. Для этого были исследованы образцы исходного и синтезированных материалов методом циклической вольтамперометрии в растворе 0.15 М NaCl (рис. 1).

Из рис. 1 можно видеть, что ЦВА для угля Norit RXS относительно симметрична в диапазоне потенциалов – от –200 до +100 мВ. При потенциале отрицательнее –200 мВ начинают протекать необратимые катодные процессы восстановления кислородосодержащих групп. Кроме того, из рис. 1 видно, что ЦВА кривые при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, имеют равновесный характер, что означает соответствие этой скорости развертки скорости протекающих на электроде процессов.

Как известно, для двойнослойных конденсаторов на основе активированных угольных электродов в концентрированных электролитах форма ЦВА кривых имеет форму, близкую к прямоугольной [2–6]. Вогнутую форму ЦВА кривых на рис. 1 можно объяснить использованием разбавленного электролита. Согласно закону Гуи–Чапмена для диффузной части двойного электриче-

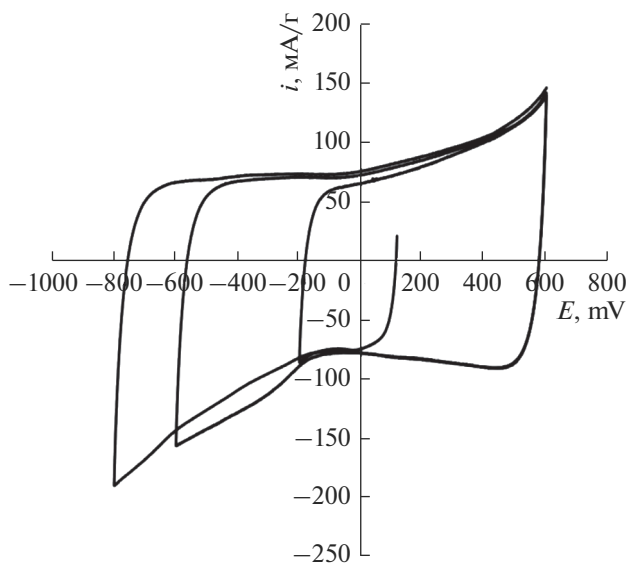


Рис. 1. ЦВА активированного угля Norit RXS в 0.15 М NaCl, скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

ского слоя ЦВА кривые для электродов в разбавленных электролитах имеют минимумы [39]. Отсюда можно заключить, что ЦВА кривые на рис. 1 имеют двойнослойный характер.

Из данных ЦВА была рассчитана средняя дифференциальная емкость угля Norit RXS, используя уравнение (2), предложенное в [40]:

$$C = Q/mE = \int Idt/m\Delta E, \quad (2)$$

где  $C$  – удельная емкость материала, Ф/г;  $m$  – масса гранулы угля, г;  $\Delta E$  – изменение потенциала, В, за время  $dt$ ;  $dt$  – время, с, за которое потенциал электрода изменился на величину  $\Delta E$ .

Согласно проведенным расчетам, средняя дифференциальная емкость исходного угля Norit RXS составила 82.5 Ф/г.

Оценка средней дифференциальной емкости исследованных образцов показала, что величина емкости пленки полипиррола, синтезированного при заданных условиях, значительно меньше по сравнению с исходным углем.

Оказалось также, что при увеличении времени предварительного контакта угля с раствором пиррола происходит определенное уменьшение удельной емкости образцов Norit RXS/ПП/Cl<sup>–</sup> (табл. 2).

Большая разница между величиной емкости полипиррольной пленки (22.4 Ф/г), исходного немодифицированного угля (82.48 Ф/г), окисленного угля, не содержащего полипиррола (79.32 Ф/г) и синтезированных нами композитов (от 74.27 до 72.9 Ф/г), обусловлена, вероятно, кардинальными различиями природы поверхностей полипиррола и активированных углей, как исходного, так и модифицированных полипирролом.

**Таблица 2.** Средняя дифференциальная емкость исходного и модифицированных углей

Название	$C, \Phi/\text{г}$
Norit RXS немодиф.	82.48
[Norit RXS /Ox]	79.32
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 0 ч	74.27
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 1 ч	70.97
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 24 ч	72.95
[ПП/Cl <sup>-</sup> ]	22.4

С другой стороны, обнаружена также значительная разница (около 10  $\Phi/\text{г}$ ) между величинами дифференциальной емкости исходного угля и композита, содержащего на своей поверхности лишь 0.13% полипиррола и гораздо меньшая разница (около 3  $\Phi/\text{г}$ ) между исходным и углем, окисленным при потенциалах, соответствующих электрополимеризации пиррола (+800 мВ). Более того, величины дифференциальной емкости модифицированных полипирролом углей тем больше отличаются, чем больше время предварительного контакта пиррольного раствора с углем (т.е. чем больше пиррола адсорбируется в порах угля).

Таким образом, полученные данные по определению дифференциальной емкости синтезированных композитов и исходного угля указывают на существенное изменение электрохимических свойств угля при модифицировании его поверхности путем электрополимеризации пиррола. Обнаруженные эффекты указывают на влияние

электрополимеризации пиррола на физико-химические свойства поверхности угля, вероятно, за счет изменения состава его поверхности.

Весьма неожиданные данные были получены методом циклической вольтамперометрии при исследовании исходного угля, Norit RXS, этого же угля, покрытого полипирролом [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>], и полипиррольной пленки. Эти данные представлены на рис. 2.

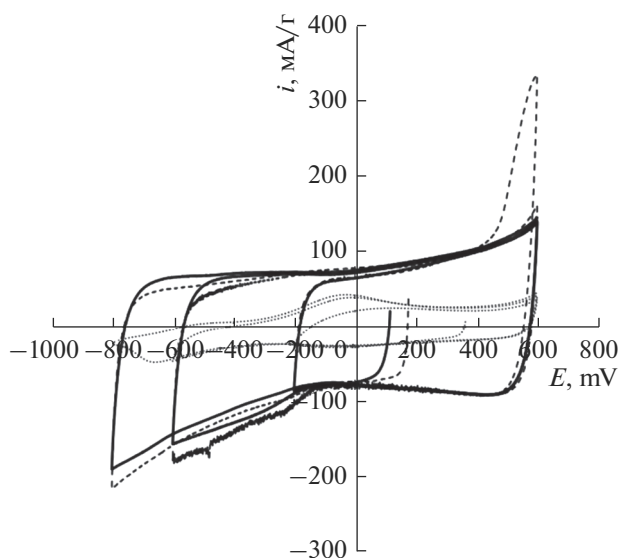
Очевидно, что лишь на синтезированном композите [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] имеется четкий анодный пик при потенциалах, положительнее +400 мВ, а также небольшая катодная волна при потенциалах отрицательнее -200 мВ. Более того, оказалось, что на этой кривой (рис. 2, пунктир) отсутствуют пики допирования и дедопирования, характерные для чистой пленки полимера (рис. 2, точки).

Таким образом, получены прямые электрохимические доказательства отличия природы продуктов взаимодействия полипиррола, образовавшихся на угле, от заведомо чистого полипиррола. По-видимому, эти продукты, в отличие от полипиррола и от поверхностных соединений угля, способны вступать в электрохимические реакции.

Для того чтобы оценить вероятность и возможные направления процессов взаимодействия молекул пиррола, находящихся в возбужденном состоянии в результате переноса зарядов с угля электрода, с поверхностными соединениями на поверхности угля, рассмотрим состав и некоторые свойства поверхностных соединений. Количество и номенклатура этих веществ зависят от природы угля и способа его активирования.

Это, как правило, реакционно способные алифатические фрагменты, “кислые” или “основные”, в том числе карбоксильные, карбонильные, фенольные функциональные группы, спиртовые гидроксилы, хинонные, лактонные, гиперперекисные и др. группы. Большое число названных функциональных групп являются комплексообразователями [41], то есть стремятся к взаимодействию с различными субстратами, находящимися в нестабильном состоянии [42].

Отметим, что в процессе электрополимеризации подобные субстраты имеются. Хотя механизм электрополимеризации исследовался многими авторами, он в настоящее время не вполне ясен [43]. По мнению этих авторов, старт процесса электрополимеризации пиррола связан с окислением молекул пиррола с образованием катион-радикалов, после чего идет димеризация путем  $\alpha$ - $\alpha$  присоединения двух катион-радикалов или присоединения к катион-радикалу другой молекулы пиррола. За счет выраженного сопряжения  $\pi$ -связей в димере окисление и присоединение повторяются, что приводит к росту полимерных цепей. Рост цепей приостанавливается при



**Рис. 2.** ЦВА активированного угля Norit RXS (—), для композита Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup> (---) и для ПП/Cl<sup>-</sup> (.....) в 0.15 M NaCl, скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

взаимодействии катион радикалов с водой или при стерической блокировке активного центра.

Однако, при наличии на электроде поверхностных соединений, склонных, как указано выше, к комплексообразованию, рост полипиррольных цепей может быть также приостановлен при взаимодействии промежуточных продуктов полимеризации с различными функциональными группами. Кроме этого, лактонные группы склонны к полимеризации [44, 45] и, таким образом, можно ожидать образования продуктов их сополимеризации с пирролом.

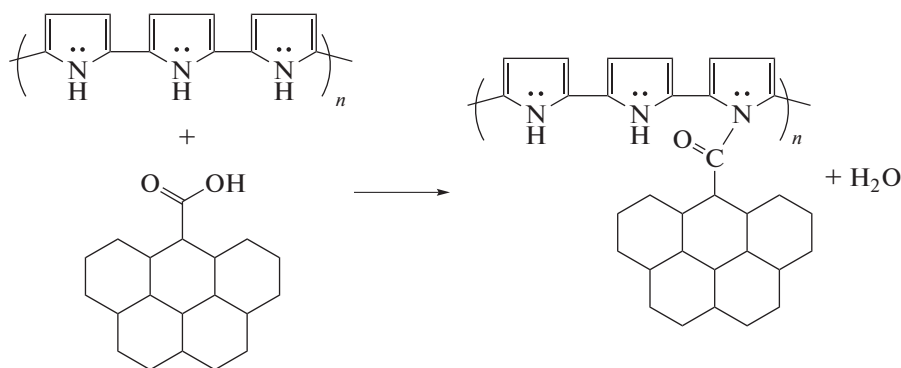


Схема 1. Возможный механизм взаимодействия полипиррола и карбоксильной группы на поверхности активированного угля.

Таким образом, проводя реакцию электрополимеризации на электроде из активированного угля, чья поверхность заполнена поверхностными функциональными группами различной природы, следует говорить о высокой вероятности образования комплексных соединений полипиррола с поверхностными соединениями, готовыми к реакциям нуклеофильного замещения  $S_N$  (например, с карбоксильными или хинонными функциональными группами) или с группами, вступающими в реакции полимеризации (например, лактонными) или иными группами, склонными к комплексообразованию.

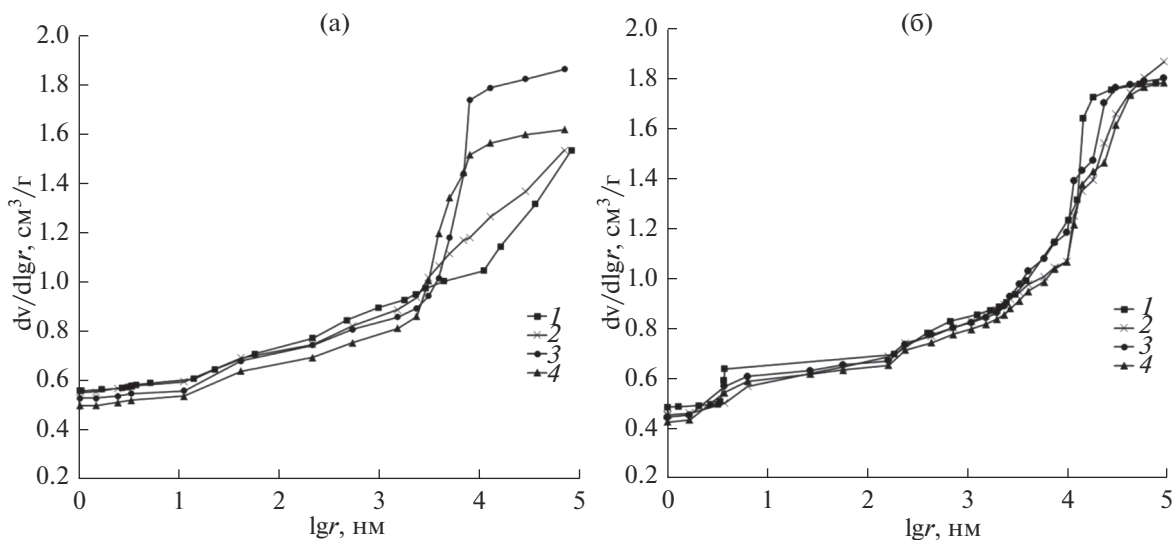
Такие поверхностные комплексы стабилизируют свойства поверхности за счет того, что исходные поверхностные соединения имеют прочные связи с поверхностью углей [47] и дополнительно связывают с поверхностью прореагировавшие с ними полипиррольные цепи. Повторим, что электрохимические подтверждения этого стабилизирующего эффекта были обнаружены еще в 2012 г. [17]. Полученные в данной работе пик электроокисления и небольшая по сравнению с анодным пиком катодная волна на циклической вольтамперной кривой, присутствие исключительно композитному материалу из угля и полипиррола, доказывают явное отличие природы поверхности композита от исходного немодифицированного и

модифицированного электроокислением в отсутствие пиррола угля.

#### 3.4. Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства

Итак, поскольку доля поверхности угля, занимаемая полипиррол-содержащими комплексами, незначительна даже в предположении о 100% выходе полимера по току, можно ожидать, что присутствие полипиррола на поверхности активированного угля не окажет влияния на его пористую структуру. Более того, в работе [18] была исследована пористая структура активированного угля до и после электрохимической полимеризации пиррола методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и было показано, что в случае электрохимической полимеризации пиррола на поверхности активированного угля не происходило значительных изменений, как общей удельной площади поверхности, так и объема микро- и мезопор.

На рис. 3 приведены интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для исходного угля марки Norit RXS (1), угля без предварительного выдерживания в растворе пиррола (2) и углей, предварительно выдержанных в растворе



**Рис. 3.** Интегральные кривые распределения пор по радиусам для модифицированного полипирролом и исходного угля марки Norit RXS, измеренные с использованием октана (а) и воды (б): 1 – исходный уголь Norit RXS, 2 – [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (0 ч), 3 – [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (1 ч), 4 – [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (24 ч).

пиррола в течение 1 ч (3) и 1 сут (4) измеренные, соответственно, в октане (рис. 3а) и воде (рис. 3б).

Как можно видеть из представленных данных, в интервале радиусов пор от  $r = 1$  нм до  $r \sim 3$  мкм все порометрические кривые близки друг к другу, что свидетельствует об отсутствии влияния полипиррола на объем мезопор. Расхождения же кривых в интервале  $r$  от  $\sim 3$  до 100 мкм обусловлены тем, что эти крупные поры расположены между частицами порошкообразного угля и поэтому воспроизводимость порометрических кривых в этой области не является достаточной для получения определенных выводов вследствие влияния на эти поры малейших изменений давления сжатия образцов.

Ввиду незначительности содержания полипиррола, и, как следствие, отсутствия его значимого влияния на пористую структуру угля, в данной работе было решено исследовать влияние полипиррола на смачиваемость полученных композитов водой, поскольку ранее [37] нами было установлено, что нанесение пленки полипиррола на поверхность активированного угля марки СКТ-6А приводило к его гидрофиллизации вследствие гидрофильности полипиррола.

В табл. 3 приведены величины полной площади удельной поверхности ( $S_{\text{полн}}$ ) и площади удельной поверхности мезопор ( $S_{\text{мезопор}}$ ), измеренные октаном и водой.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, величины  $S_{\text{полн}}$  для всех образцов композитов, измеренных октаном, больше, чем соответствующие величины  $S_{\text{полн}}$ , измеренных водой. Это объясняется наличием в угле кроме гидрофильных микропор также и некоторой доли гидрофобных микропор.

Это обусловлено тем, что из сопоставления соответствующих кривых на рис. 3 следует, что объем микропор, измеренных по октану, для всех образцов больше соответствующего объема микропор, измеренных по воде. Из табл. 3 также видно, что соответствующие величины  $S_{\text{полн}}$ , измеренные и по октану, и по воде, уменьшаются после полимеризации. Это объясняется блокировкой полипирролом некоторой части микропор, что видно из рис. 3. При этом нужно иметь ввиду, что величина  $S_{\text{полн}}$  для Norit RXS более, чем на порядок больше, чем  $S_{\text{мезопор}}$  вследствие очень малого радиуса микропор с  $r < 1$  нм и их достаточно большого объема (см. табл. 3 и рис. 3). Поскольку нами не было выявлено значительных изменений гидрофильно-гидрофобных свойств микропор, то было решено проанализировать влияние полипиррола на смачиваемость водой мезопор.

Из табл. 3 видно, что модифицирование полипирролом угля Norit RXS приводит к увеличению  $S_{\text{мезопор}}$ , измеренных водой, причем разность между величинами  $S_{\text{мезопор}}$ , измеренными водой и октаном возрастает с увеличением времени контакта угля с раствором пиррола вплоть до 1 сут.

На рис. 4 приведены интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам для исходного угля Norit RXS (а), угля без предварительного контакта с раствором пиррола (б), угля после предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 ч (в) и угля после предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 сут (г), измеренные в октане и воде, а на рис. 5 приведены дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам для исходного угля Norit RXS (а), угля без предварительного контакта с раствором пиррола (б), угля после

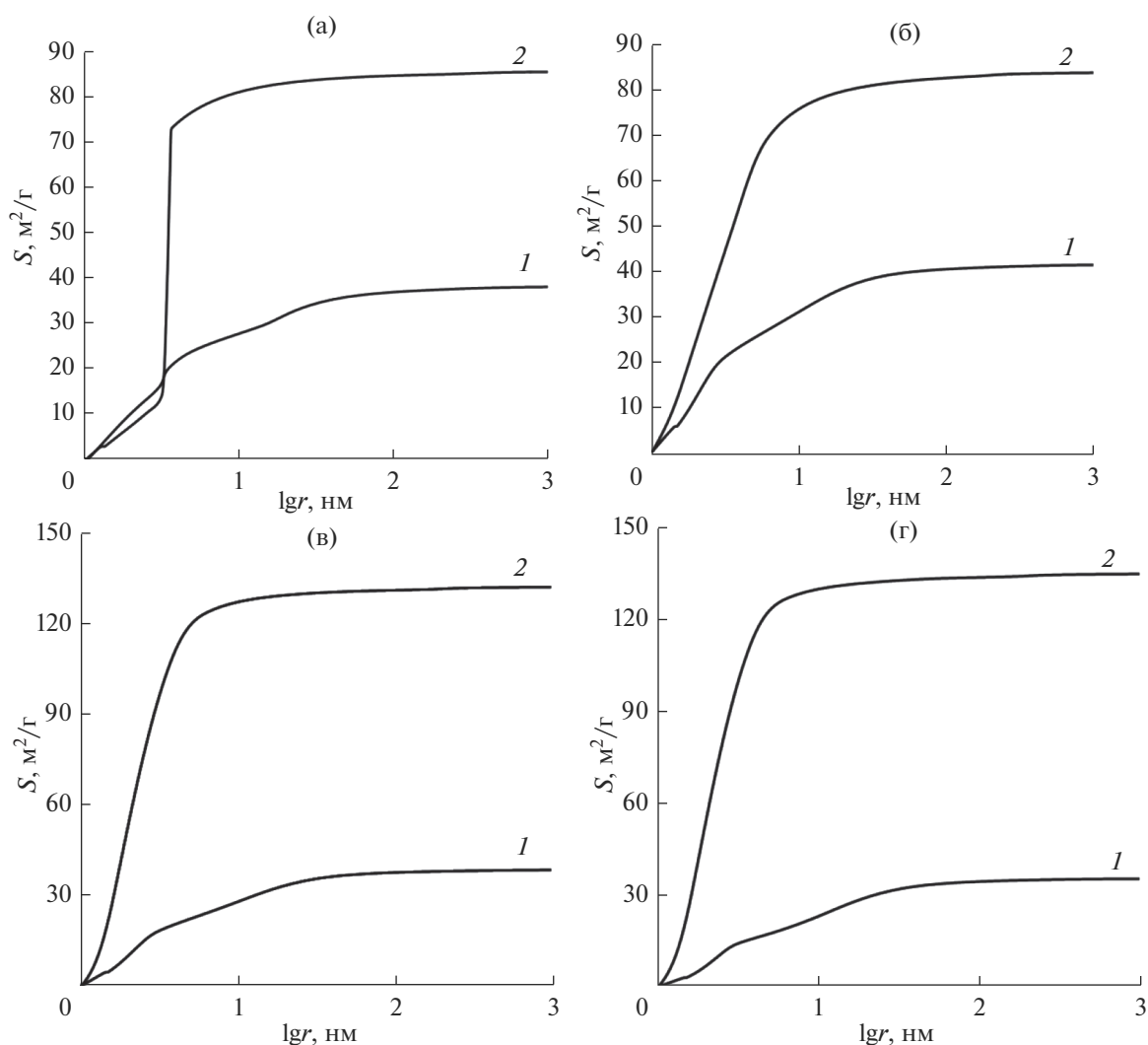


**Таблица 3.** Величины полной площади удельной поверхности ( $S_{\text{полн}}$ ) и площади удельной поверхности мезопор ( $S_{\text{мезопор}}$ ), измеренные октаном и водой

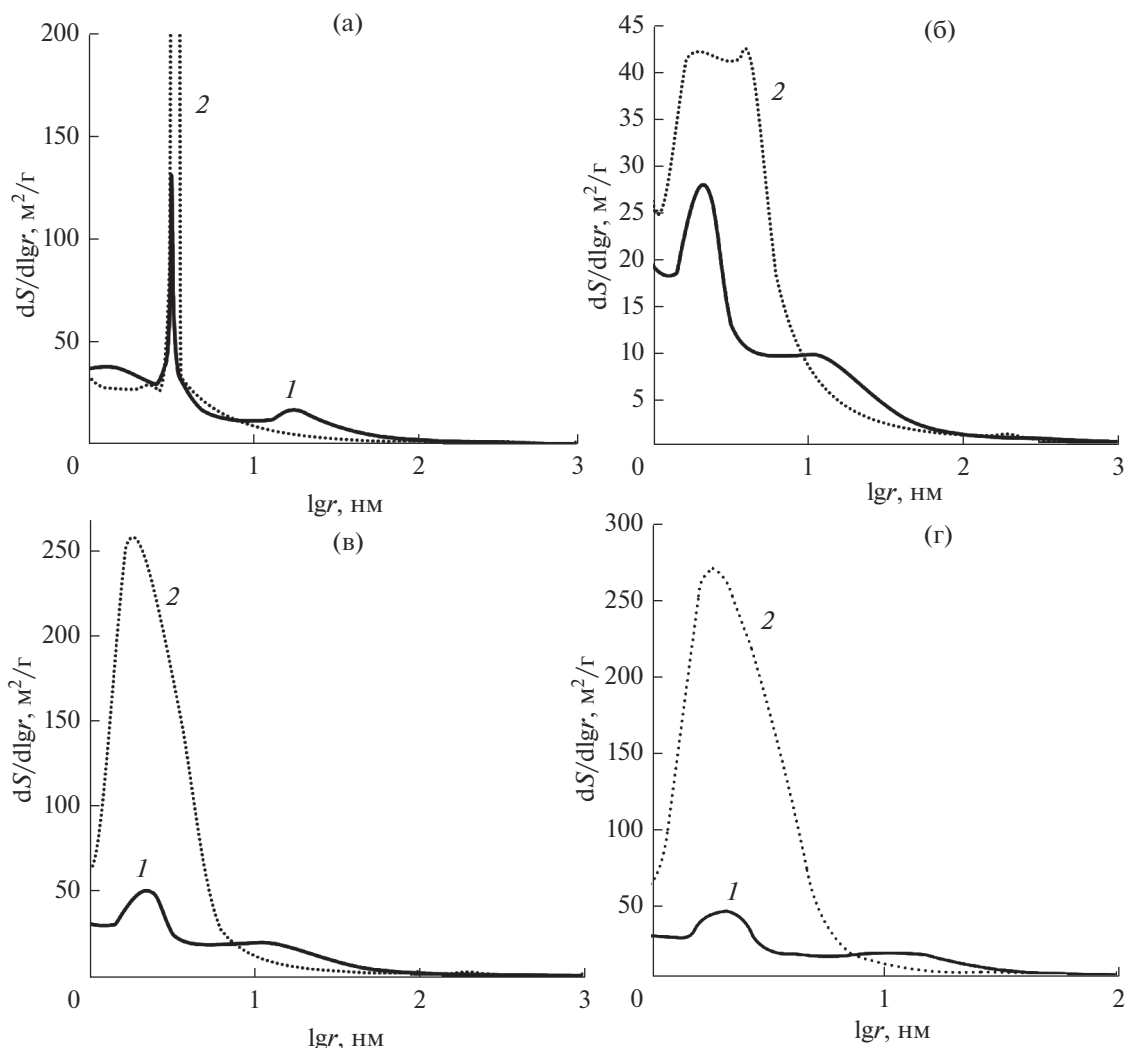
Название	$S_{\text{полн}}, \text{ м}^2/\text{г}$			$S_{\text{мезопор}}, \text{ м}^2/\text{г}$		
	октан	вода	$\Delta$	октан	вода	$\Delta$
Norit RXS исходный	1470	1310	160	38.8	86.8	-48
[Norit RXS/Ox]	1530	1290	240	44.9	102	-57
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 0 ч	1453	1230	223	41.7	83.9	-42.2
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 1 ч	1310	1165	145	39.3	133	-93.7
[Norit RXS /ПП/Cl <sup>-</sup> ] 24 ч	1390	1210	180	35.8	135	-99.2

предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 ч (в) и угля после предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 сут (г), измеренные в октане и воде.

Как видим, во всех случаях площадь гидрофильной поверхности допированного угля больше, чем у исходного угля. Из рис. 4 и 5 видно, что с увеличением времени предварительного кон-



**Рис. 4.** Интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам, измеренные с использованием октана (1) и воды (2) для исходного угля Norit RXS (а), [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (0 ч) (б), [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (1 ч) (в), [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (24 ч) (г).



**Рис. 5.** Дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам, измеренные с использованием октана (1) и воды (2) для исходного угля Norit RXS (а), [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (0 ч) (б), [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (1 ч) (в), [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] (24 ч) (г).

такта угля с раствором пиррола разность между величинами максимальной удельной поверхности, измеренными по воде и октану возрастает.

На рис. 6 приведена рассчитанная согласно [27] зависимость угла смачивания водой  $\theta$  от радиуса пор для композита [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>], синтезированного после контакта исходного угля с раствором пиррола в течение 1 сут.

Сложный вид этой зависимости объясняется, во-первых, наличием поверхностных групп [27, 37] и, во-вторых, гидрофилизацией поверхности полипирролом. Следует также учесть, что состав поверхностных групп должен изменяться после проведения электроосаждения полипиррола на поверхности угля [35]. Как видно из указанной выше кривой,  $\theta = 0$  в области мезопор в диапазоне  $\sim$  от  $r = 3$  до  $r = 25$  нм. Именно в этой области, со-

гласно вышеизложенному, имеет место гидрофилизация. Анализ порометрических данных показал, что этот вывод относится и к зависимостям  $\theta$  от радиуса пор для композитов [Norit RXS/ПП/Cl<sup>-</sup>] с предварительным контактом исходного угля с раствором пиррола.

Таким образом, на основании полученных порометрических данных можно заключить, что, несмотря на малое содержание полипиррола на поверхности угля Norit RXS (десятичные доли процента по массе), он оказывает существенное гидрофилизирующее влияние на этот уголь в области мезопор.

Более того, сравнение данных [24, 37] с данными, полученными в настоящей работе, показало, уменьшение доли поверхности активированного угля, занимаемой полипирролом, с 5–8 до 0.13%.

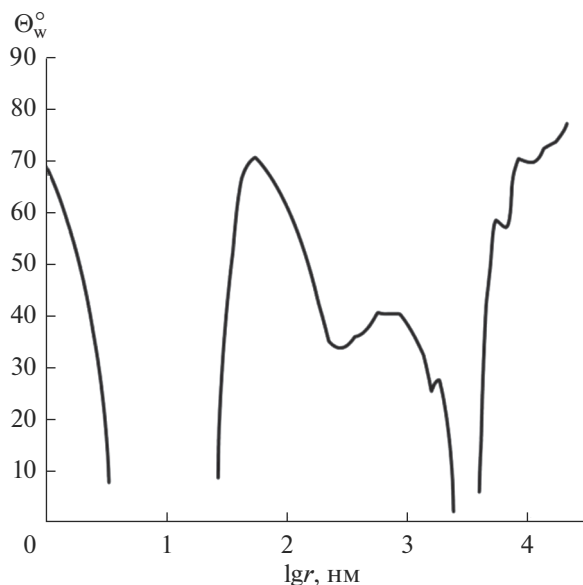


Рис. 6. Зависимость  $\Theta_w$  от  $r$  для [Norit RXS/ПП/СГ] 24 ч.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние предварительного контакта угля марки Norit RXS с раствором пиррола и электрополимеризации пиррола на поверхности этого угля на физико-химические свойства полученных композитных материалов. Показано, что длительность указанного контакта оказывает влияние на электрохимические свойства композитов и их гидрофобно-гидрофильные свойства.

Предварительный контакт угля с раствором пиррола позволяет стабилизировать изменение потенциала композитного материала при разорванной цепи и величины рН.

Методом МЭКП было показано, что полипиррол, осажденный на угле марки Norit RXS при предварительном контакте с раствором пиррола концентрации 0.1 М, практически не оказывает влияния на кривые распределения объема пор по радиусам получаемых композитов, однако влияет на их гидрофильные свойства: увеличение длительности контакта приводит к увеличению гидрофильности поверхности синтезированных композитов.

Впервые обнаружено существенное влияние микроколичеств полипиррола на поверхности активированного угля (доля, занимаемой поверхности составила 0.13%) на его электрохимические, гидрофобно-гидрофильные и адсорбционные свойства (имеется в виду активность композита по отношению к клеткам крови на примере эритроцитов).

Можно с большой долей вероятности предположить, что изменение указанных характеристик композита на основе активированного угля, покрытого микроколичествами полипиррола, свя-

заны с его электрокаталитическим воздействием на указанную систему.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина (регистрационный номер: АААА-А19-119041890032-6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC press, 2005. 520 p.
2. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. N.Y.: Springer Science & Business Media, 2013. 698 p.
3. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 24. P. 7880.
4. Ermakova A.S., Popova A.V., Chayka M.Yu. et al. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 6. P. 608.
5. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. Electrochemical power sources. Batteries, fuel cells, supercapacitors. Hoboken: John Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015. 400 p.
6. Lu Y., Zhang S., Yin J. et al. // Carbon. 2017. V. 124. P. 64.
7. Oren Y. // Desalination. 2008. V. 228. P. 10.
8. Avraham E., Noked M., Bouhadana Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 10. P. 157.
9. Volkovich Yu.M. // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. P. 18.
10. Porada S., Zhao R., Van Der Wal A. et al. // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 8. P. 1388.
11. Soffer A., Folman M. // J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1972. V. 38. № 1. P. 25.
12. Mikhailovsky S.V. // Perfusion. 2003. V. 18. P. 47.
13. Clark W.R., Ferrari F., Ronco C. Sorbents: from basic structure to clinical application. In: Ronco C., Kellum J.A., Bellomo R., Ricci Z. (eds.) Critical Care Nephrology, 3rd edn. Elsevier, 2019. P. 1137.
14. Пьянова Л.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 107.
15. Malik D.J., Warwick G.L., Mathieson I. et al. // Carbon. 2005. V. 43. P. 2317.
16. Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Y.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. J91.
17. Khubutiya M.Sh., Goldin M.M., Stepanov A.A. et al. // Carbon. 2012. V. 50. P. 1146.
18. Hou P., Byrne T., Cannon F.S. et al. // Carbon. 2014. V. 79. P. 46.
19. Hong S., Cannon F.S., Hou P. et al. // Chemosphere. 2017. V. 184. P. 429.
20. Hong S., Deng S., Yao X. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 467. P. 10.
21. Sudhakar Y.N., Cortiñas S.M., Selvakumar M. // Mater. Technol. 2019. V. 34. № 3. P. 126.
22. Wang J., Li X., Du X. et al. // Chem. Pap. 2017. V. 71. P. 293.
23. Muthulakshmi B., Kalpana D., Pitchumani S. // J. Power Sources. 2006. V. 158. P. 1533.

24. *Khubutiya M.S., Tsivadze A.Y., Garzaeva G.R. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. P. 440.
25. *Goldin M.M., Kolesnikov V.A., Khubutiya M.S. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. № 10. P. 1369.
26. *Harboe M.* // Scand. J. Clin. Lab. Invest. 1959. V. 11. P. 66.
27. *Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. London: Springer Publisher, 2014. 328 p.
28. *Volfkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* // Int. J. Nanotechnology. 2005. V. 2. P. 292.
29. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* // Pure. Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 107.
30. *Zisman W.A.* Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: Fowkes F.M. (ed) Contact angle, wettability, and adhesion. Advan. Chem. Ser. V. 43. Washington: American Chemical Society, 1964. P. 1.
31. *Volfkovich Y.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G. et al.* // J. Porous Mater. 2019. V. 26. P. 1111.
32. *Hrnčíř E., Rosina J.* // Physiol. Res. V. 46. P. 319.
33. *Yadav S.S., Sikarwar B.S., Ranjan P. et al.* // J. Med. Eng. Technol. 2020. V. 44. P. 227.
34. *Lewin S.* // Br. J. Haematol. 1972. V. 22. № 5. P. 561.
35. *Vernitskaya T.V., Efimov O.N.* // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 5. P. 443.
36. *Khubutiya M.Sh., Tsivadze A.Yu., Garaeva G.R. et al.* // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4–5. P. 321.
37. *Volfkovich Yu.M., Goroncharovskaya I.V., Evseev A.K. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1334.
38. *Dufour N., Radjou A., Thuong M.* // ASAIJ. 2020. V. 66. P. 239.
39. *di Caprio D., Borkowska Z., Stafiej J.* // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 540. P. 17.
40. *Zou W.J., Mo S.S., Zhou S.L. et al.* // J. Electrochem. Sci. Eng. 2011. V. 1. № 1. P. 67.
41. *Di Natale F., Erto A., Lancia A. et al.* // J. Hazard Mater. 2009. V. 169. P. 360.
42. *Jones R.A.* (ed.) Pyrroles, Part 1. The synthesis and the physical and chemical aspects of the pyrrole ring / By ed. Jones R.A. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1990. P. 410.
43. *Syugaev A.V., Maratkanova A.N., Smirnov D.A.* // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 2127.
44. *Albertsson A.-C., Varma I.K.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. P. 1466.
45. *Mai Y.-W., Yu Z.-Z.* (eds.) Polymer nanocomposites. Boca Raton: CRC Press, 2006. 594 p.
46. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения. Т. 3 / Пер. с англ. под ред. Юрьева Ю.К. М.: Иностранная литература, 1954. 366 с.
47. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.