

УДК 544.7

**Е.Г. Гогоци<sup>1</sup>, Н.В. Тищенко<sup>1,2</sup>, А.Г. Гогоци<sup>3</sup>,  
Л.С. Проценко<sup>1</sup>, О.Н. Будилина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"  
г. Киев, ул. Политехническая, 35, Украина, 03056

<sup>3</sup>ООО "Центр материаловедения"  
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

## **СРАВНЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

***Ключевые слова:** адсорбция, метиленовый голубой, наноалмаз, активный сферический углерод СКС<sub>030</sub>, активированный углеродный волокнистый материал*

*Исследована адсорбция метиленового голубого в диапазоне концентраций 0,047–1,5 мг/мл частицами наноалмаза, активированного сферического углерода СКС<sub>030</sub>, активированного углеродного волокнистого материала, изучены их пористая структура и удельная поверхность. Проведено сравнение адсорбционных свойств углеродных материалов, полученных разными методами.*

### **Введение**

Углерод в составе органических соединений принимает участие во всех биохимических процессах. В качестве же адсорбента медицинского назначения [4] активированный углерод с его большой полифункциональной поверхностью, особенной микроструктурой и гемостатическими свойствами остается самым известным биосовместимым материалом как энтеросорбент общего и направленного действия для фильтрации биологических жидкостей и аппликационной сорбции при лечении чистых и сложных ран, ожогов разной степени и этиологии, при профилактике раневой инфекции в хирургии, травматологии и стоматологии. Первым и необходимым этапом определения потенциальных возможностей использования тех либо иных углеродных материалов является оценка влияния их пористости и удельной поверхности на сорбционные характеристики.

### **Экспериментальная часть**

Для исследований выбраны активированный углеродный волокнистый материал (АУВМ) медицинского назначения трех типов: АУВМ 0,38, АУВМ 0,6, АУВМ 1,0, наноалмаз детонационного синтеза (НА) и сферический углерод СКС<sub>030</sub>. Приведенные образцы АУВМ имеют развитую систему микро-, мезо- и макропор в раз-

© Е.Г. ГОГОЦИ, Н.В. ТИЩЕНКО,  
А.Г. ГОГОЦИ, Л.С. ПРОЦЕНКО,  
О.Н. БУДИЛИНА, 2015

мерном диапазоне  $0,6 < x < 1,5$  нм,  $1,5 < x < 200$  нм и  $x < 300$  нм соответственно. Суммарный объем пор по бензолу –  $0,8-1,2$  см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность – до 2800 м<sup>2</sup>/г [6]. Наноалмаз состоит из сферических частиц с четко выраженной кристаллической решеткой, имеющих на поверхности различные функциональные группы [2]. Удельная поверхность находится в пределах 400–420 м<sup>2</sup>/г. Для сферического углерода СКС<sub>030</sub> характерны основные поры в пределах от 1 до 25 нм Средний радиус пор  $r = 1,886$  нм, объем пор  $V = 1,878$  см<sup>3</sup>/г.

Материалы отличаются своими поверхностными свойствами и внутренней структурой. Для сравнения адсорбционных свойств материалов, полученных разными методами, в качестве адсорбента использовали метиленовый голубой – органический основной тиазиновый краситель, химическая формула C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>S, молярная масса 319,85 г/моль.

Для изучения адсорбции был приготовлен набор водных растворов метиленового голубого пяти концентраций объемом по 10 мл (табл. 1).

Масса навесок порошка наноалмаза, гранул СКС<sub>030</sub> и волокон АУВМ трех видов, которые добавляли к растворам метиленового голубого указанных в таблице концентраций и встряхивали 1 ч в механическом аппарате для встряхивания, приведена в табл. 1. Для осаждения сорбентов смеси метиленового голубого и НА центрифугировали в течение 30 мин (скорость вращения 3000 об./мин), смеси метиленового голубого с СКС и метиленового голубого с АУВМ – 10 мин. Из каждого такого раствора отбирали аликвоты, размер которых доводили до 50 мл дистиллированной водой.

Для определения концентрации метиленового голубого в растворе измеряли оптическую плотность на приборе ФЭК-56М при двух длинах волн – 440 и 590 нм. Для каждой исходной концентрации метиленового голубого, а именно C<sub>исх</sub> = 0,047, 0,107, 0,462, 1,006, 1,499 мг/мл, были построены калибровочные кривые. Измерения проводили при температуре 16 °С.

На длине волны 440 нм концентрации ниже 0,150 мг/мл не регистрировались, поэтому их измеряли на длине волны 590 нм. Калибровки для низких концентраций приведены для измерений при двух длинах волн.

Адсорбционную активность, измеряемую в мг/г, рассчитывали по формуле ГОСТ [1]:

$$A = \frac{(C_{исх} - \frac{C_{равн}}{m}) \cdot 10}{m}$$

где C<sub>исх</sub> – начальная концентрация раствора метиленового голубого, мг/мл; C<sub>равн</sub> – концентрация после контакта с углеродным материалом, мг/мл; m – масса навески углеродного материала, г.

Изучение морфологии образцов проводили на растровом сканирующем электронном микроскопе РЭМ-106И (“SELM” , Украина).

Результаты и их обсуждение

Данные по морфологии АУВМ, полученного методом управляемого ступенчатого пиролиза гидратцелюлозы, приведены на рис. 1. Как видно из этих СЭМ-снимков, материал состоит из углеродных волокон диаметром 5–7·10<sup>-6</sup> м с некоторым количеством примесных частиц. Согласно данным химического анализа в качестве основных примесей (3–4%) выступает фаза

Таблица 1. Концентрация раствора метиленового голубого в зависимости от массы навесок НА, СКС<sub>030</sub>, АУВМ

Масса навесок (г)					Концентрация раствора метиленового голубого, мг/мл
НА	СКС <sub>030</sub>	АУВМ 0,38	АУВМ 0,6	АУВМ 1,0	
0,1002	0,1009	0,0993	0,1	0,0996	<b>0,047</b>
0,1	0,1003	0,09955	0,0999	0,0999	<b>0,107</b>
0,10035	0,10085	0,0994	0,10095	0,10030	<b>0,462</b>
0,1007	0,10025	0,1000	0,09970	0,0997	<b>1,006</b>
0,1003	0,10050	0,10065	0,10085	0,1007	<b>1,499</b>

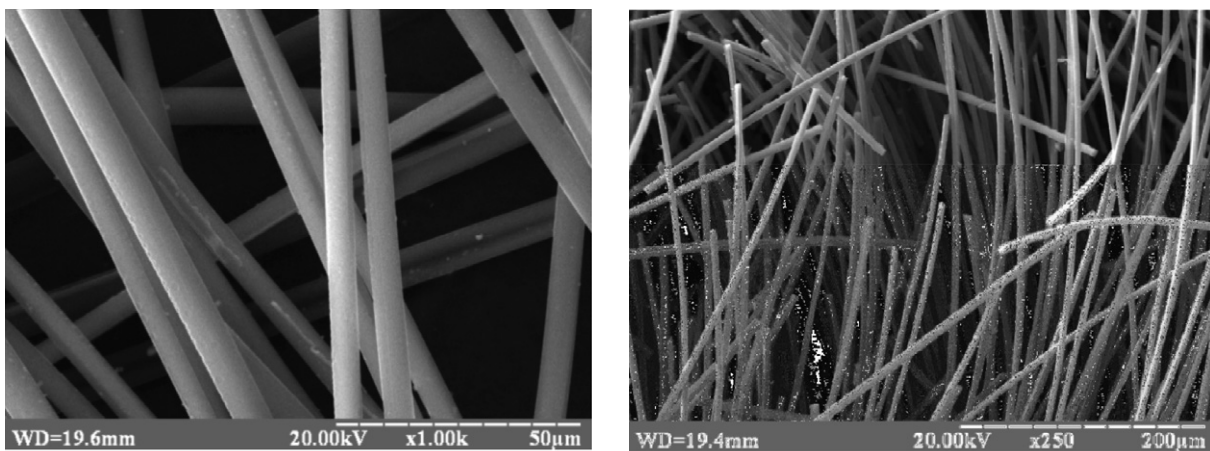


Рис. 1. СЭМ-снимки волокон АУВМ

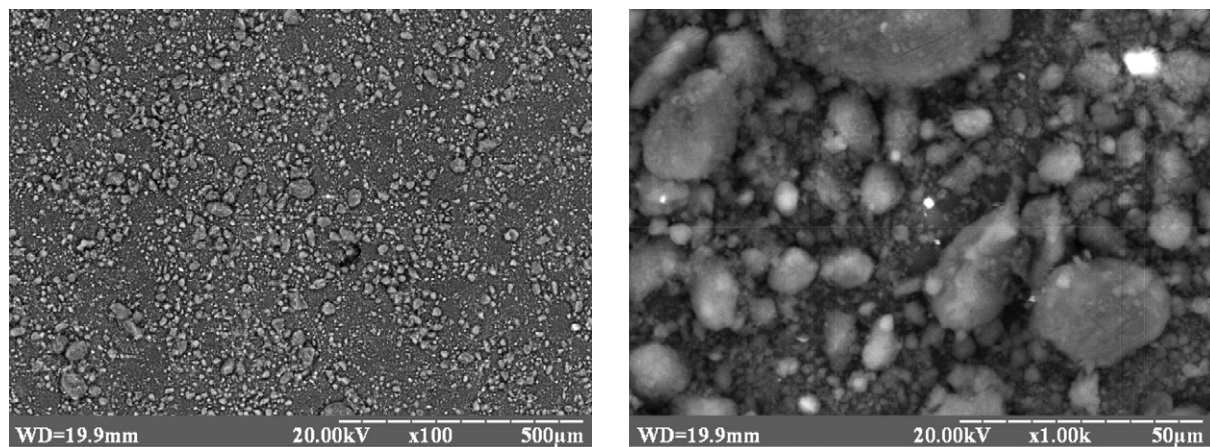


Рис. 2. СЭМ-снимки агломератов наноалмаза

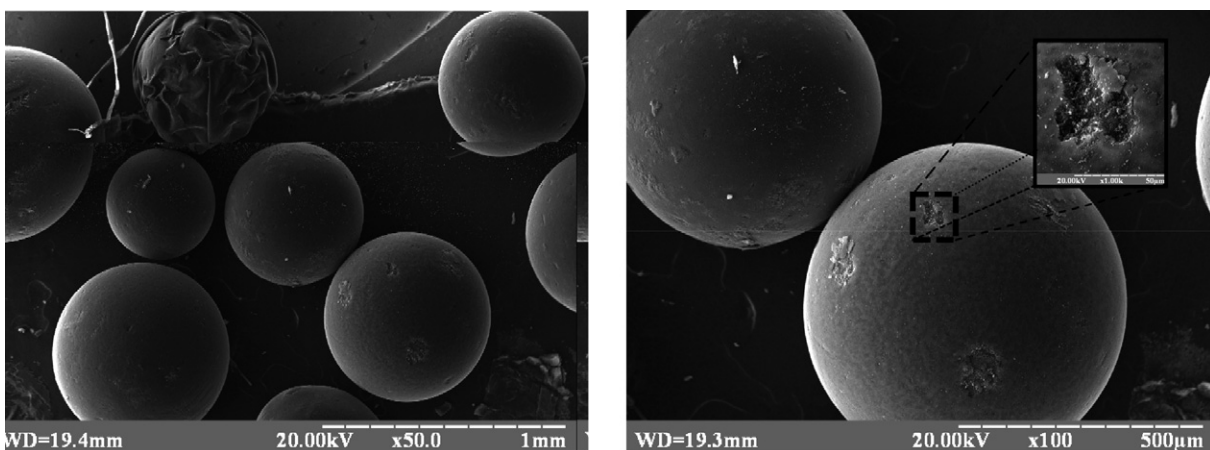


Рис. 3. СЭМ-снимки активированного сферического углерода СКС<sub>030</sub>

SiO<sub>2</sub>, которая остается после активированной обработки гидратцеллюлозы [6].

Микроснимки наноалмаза с удельной поверхностью 420 м<sup>2</sup>/г приведены на рис. 2.

Частицы полученного путем детонационно-го синтеза наноалмаза с диаметром 4–8 нм имеют склонность к образованию агрегатов (рис. 2).

Микроснимки частиц синтезированного из сополимера стиролдивинилбензола [3, 5] активированного сферического углерода СКС<sub>030</sub> с удельной поверхностью  $S_{уд} = 1342 \text{ м}^2/\text{г}$  представлены на рис. 3. Полученный порошок на 95–96% состоит из углерода и на 3–4% – из кислорода.

Частицы активированного сферического углерода СКС<sub>030</sub> согласно рис. 3 имеют форму сферы с радиусом около 0,5 мкм и обладают пористой структурой. Зависимость объема пор от их радиуса представлена на рис. 4.

Зависимость адсорбционной активности от равновесной концентрации для всех исследованных углеродных сорбентов при температуре 16 °С показана на рис. 5.

Как показывают кривые на рис. 5, наибольшая величина адсорбции наблюдается для сорбента АУВМ, среднее положение занимает СКС<sub>030</sub>, а наименьшая величина характерна для наноалмаза. Это можно объяснить отсутствием пор в порошке наноалмаза, которому свойственна адсорбция только на поверхности. Адсорбционная активность относительно метиленового голубого для всех исследованных образцов соответствует величине их удельной поверхности, т. е. адсорбат, как свидетельствуют графики, в случае СКС<sub>030</sub> и АУВМ проникает и в поры образцов. Согласно данным работы [7] метиленовый голубой склонен к агрегированию и об-

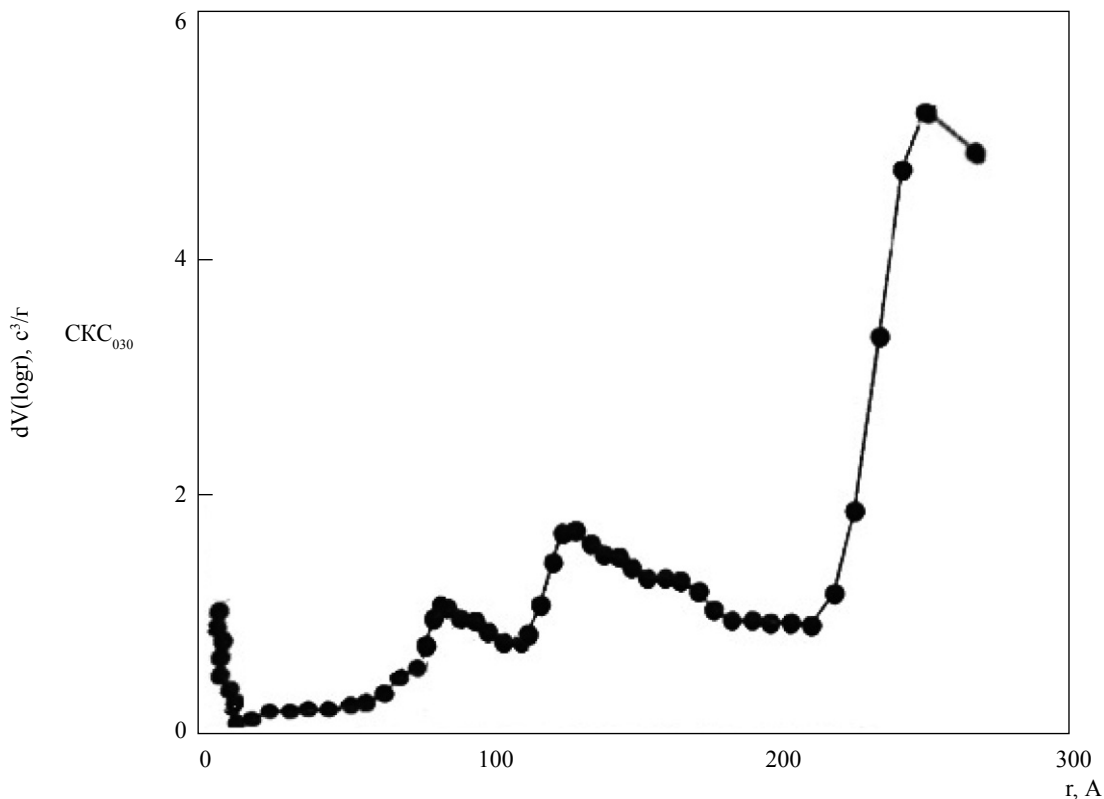


Рис. 4. Зависимость объема пор образца СКС<sub>030</sub> от их радиуса

разованию димеров  $(MB^+)_2$  и тримеров  $(MB^+)_3$ , в которых фиксируются разные пики поглощения относительно одномера метиленового голубого. Исходя из этого при анализе адсорбционных кривых необходимо принимать во внимание в каждом конкретном случае поверхность и пористость образцов-адсорбентов, которые, в свою очередь, могут повлиять на характер адсорбции (однослойной она будет или многослойной).

Анализируя приведенный на рис. 5 график, можно сделать вывод, что при низких концентрациях происходит однослойная адсорбция метиленового голубого. При повышении концентрации начинается образование полислоев на поверхности наноалмаза. Из-за малого размера частиц сорбента и увеличения частиц адсорбата адсорбция уменьшается, причем наличие на поверхности наноалмаза функциональных групп также может влиять на изменение параметров адсорбции.

С учетом того факта, что  $СКС_{030}$  имеет неоднородную поверхность и наноразмерные поры, при низкой концентрации метиленового голубого в растворе наблюдается очень быстрая адсорбция его одномеров. Однако при увеличении концентрации, а также, возможно, вследствие

агрегации молекул адсорбата при сохранении объема сфер наночастиц  $СКС_{030}$  адсорбция уменьшается (рис. 5а).

При адсорбции метиленового голубого на поверхности активированных углеродных волокнистых материалов количество адсорбированного вещества практически не зависит от исходной концентрации. Этот факт можно объяснить, с одной стороны, наличием в АУВМ наряду с нанопористостью микро-, мезо- и макропор большого диаметра, а с другой – способностью волокна набухать под действием водных растворов (что и отмечается при адсорбции метиленового голубого). При этом даже в случае агрегации молекул метиленового голубого с увеличением его концентрации адсорбция не ухудшается.

Следовательно, АУВМ может быть использован при очистительных операциях широкого спектра действия включая очистку водных ресурсов и пр., а также в медицине – при адсорбции отравляющих веществ, изготовлении повязок для остановки кровотечения, обеззараживания ран и т. д. В свою очередь,  $СКС_{030}$  можно применять при селективной и более тонкой очистке крови от малых молекул токсинов, не затрагивая при этом кровяные тельца. Если же

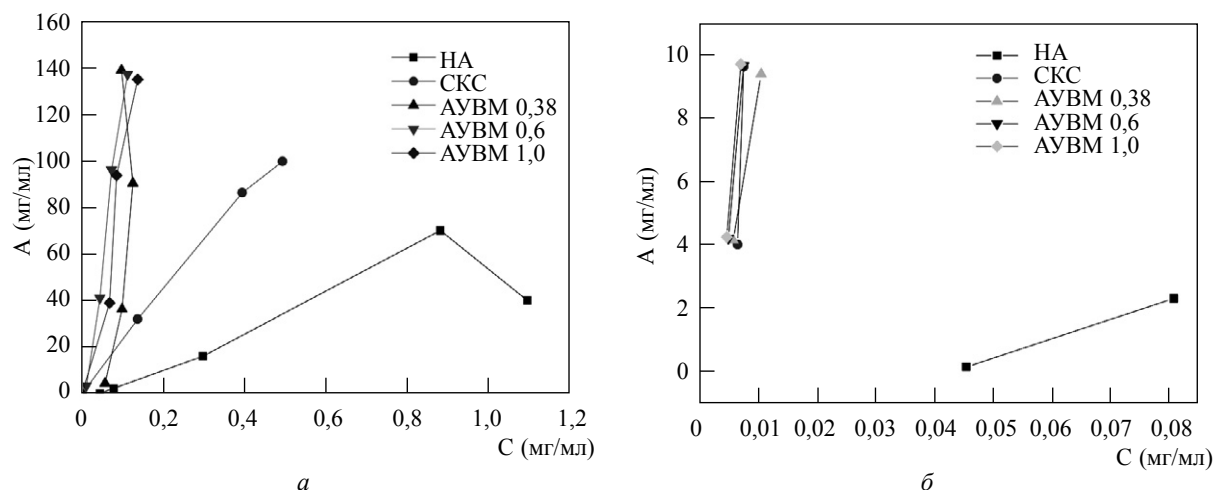


Рис. 5. Адсорбционная активность метиленового голубого относительно углеродных сорбентов НА, СКС, АУВМ 0,38, АУВМ 0,6, АУВМ 1,0 при длине волны 440 нм (а) и 590 нм (б)

учесть биосовместимость наноалмаза и тот факт, что адсорбция происходит только на поверхности порошка НА, именно его надо рекомендовать в качестве носителя при направленной доставке лекарственных средств, когда важны процессы как самой адсорбции, так и дальнейшего медленного высвобождения медицинских препаратов в очаге воспаления.

## Выводы

1. С применением сканирующей электронной микроскопии исследована морфология частиц активированного волокнистого материала трех видов (АУВМ 0,38, АУВМ 0,6 и АУВМ 1,0), активированного сферического углерода СКС<sub>030</sub> и наноалмазного порошка.

2. Изучена адсорбция метиленового голубого углеродными материалами. Установлено, что количество адсорбированного вещества зависит как от удельной поверхности адсорбента, так и от его пористой структуры. Изотермы адсорбции на АУВМ 0,38, АУВМ 0,6, АУВМ 1,0 и СКС<sub>030</sub> показали идентичную зависимость при малых концентрациях метиленового голубого, а для наноалмаза наблюдалось уменьшение адсорбции при повышении концентрации метиленового голубого.

3. Эти данные позволяют сделать вывод о перспективности применения АУВМ для очистительных операций широкого спектра действия, адсорбции отравляющих веществ, а так-

же при изготовлении повязок для остановки кровотечения, обеззараживания ран и пр. При селективной и более тонкой очистке крови от малых молекул токсинов можно использовать СКС<sub>030</sub>. Порошок наноалмаза рекомендуется в качестве носителя для направленной доставки лекарственных средств.

Досліджено адсорбцію метиленового блакитного в діапазоні концентрацій 0,047–1,5 мг/мл частинками наноалмазу, активованого сферичного вуглецю СКС<sub>030</sub>, активованого вуглецевого волокнистого матеріалу, вивчено їхні пористу структуру та питому поверхню. Здійснено порівняння адсорбційних властивостей вуглецевих матеріалів, одержаних різними методами.

**Ключові слова:** адсорбція, метиленовий синій, наноалмаз, активований сферичний вуглець СКС<sub>030</sub>, активований вуглецевий волокнистий матеріал

1. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1988. 18 с.
2. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 7. С. 687.
3. Журавский С.В., Картель Н.Т., Ласло К., Тарасенко Ю.А. // Поверхность. 2009. Вып. 1. С. 78.
4. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: учебное пособие. Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2012. 296 с.
5. Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т., Пузий А.М. // УХЖ. 1984. Т. 50, № 11. С. 1157.
6. Щербицька О.В., Клевцов В.М., Кліпов В.Д. та ін. // Нанострукт. матеріаловед. 2009. № 1. С. 60.
7. Liska M. Bartos L., Valasek J. // Chem. Papers. V. 43, N 2. P. 303.

## COMPARISON OF ADSORPTIVE PROPERTIES OF CARBON MATERIALS DEPENDING ON METHOD OF THEIR SYNTHESIS

H.G. Gogotsi, N.V. Tyshchenko, A.G. Gogotsi, L.S. Protsenko, O.N. Budilina

*SUMMARY*

In this work we studied adsorption of methylene blue in the range of concentrations 0.047–1.5 mg/ml on adsorbent materials: nanodiamond powders, activated spherical carbon  $SCS_{030}$ , and three types of activated carbon fibrous material (ACFM). These materials have different morphology of particles and were studied with scanning electron microscopy. SEM-images have shown that ACFM fibers have cylindrical form with some impurities on surface,  $SCS_{030}$  looks like highly porous spheres, nanodiamond powder form agglomerates. Analyzing adsorption curves we compared adsorption properties of these materials taking into account that they were synthesized by different methods and have different porosity and surface area.

Based on obtained adsorption isotherms it is possible to make a conclusion about perspective to use activated carbon fibrous material for a broad range of purification operations, adsorption of toxins and as well as bandages during bleeding.  $SCS_{030}$  could be applied for more precise selective blood filtration. Nanodiamonds could be recommended to use as platform for drug-delivery systems.

**Key words:** adsorption, methylene blue, nanodiamond, activated spherical carbon  $SCS_{030}$ , activated carbon fibrous material