

Санкт-Петербургский государственный университет

СЛАСТИНА Светлана Александровна

Выпускная квалификационная работа

Синтез минерально-углеродных сорбентов с углеродными наноструктурами и исследование их свойств

Уровень образования: магистратура

Направление *28.04.04 «Наносистемы и наноматериалы»*

Основная образовательная программа *ВМ. 5724.2018 «Фундаментальные и прикладные аспекты наноматериалов и нанотехнологий»*

Научный руководитель: доцент,
Кафедра химии твердого тела,
к.х.н, Постнов В.Н.

Рецензент: Королев Д. В., заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный медицинский исследовательский центр имени В.А.Алмазова» Министерства здравоохранения Российской Федерации

Санкт-Петербург

2021

Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Углеродные нанотрубки.....	6
1.2. Методы синтеза углеродных нанотрубок.....	7
1.2.1. Электродуговой синтез.....	8
1.2.2. Лазерная абляция.....	10
1.2.3. Плазмоструйный синтез.....	11
1.2.4. Метод химического осаждения из газовой фазы.....	13
1.3. Свойства углеродных нанотрубок.....	17
1.4. Применение углеродных нанотрубок.....	18
1.5. Сорбенты в процессах улавливания токсикантов.....	19
1.5.1. Сорбенты, используемые в ТФЭ.....	23
1.6. Кремнезем.....	24
1.6.1. Общие сведения о кремнеземе.....	24
1.6.2. Области применения кремнезема.....	26
2. Цели и задачи работы.....	28
3. Экспериментальная часть.....	29
3.1. Материалы исследования.....	29
3.2. Методики синтеза и методы исследования образцов.....	33
3.2.1. Методика приготовления композиционных сорбентов, содержащих углеродные нанотрубки на поверхности кремнезема.....	33
3.2.2. Методика синтеза углеродных нанотрубок на образцах кремнезема, модифицированных ионами кобальта.....	34

3.2.3.	Методика синтеза композитных материалов, содержащих углеродные нанотрубки в кремнеземной матрице	36
3.3.	Синтез сорбентов на основе порохрама-3	39
3.3.1.	Модифицирование поверхности порохрама-3 пироуглеродом. ...	39
3.4.	Синтез ванадиоксидных слоев на порохраме-3 методом молекулярного наслаивания.....	39
3.5.	Определение содержания ванадия на поверхности порохрама-3.	40
3.6.	Методика исследования сорбционных свойств композитов.	41
3.7.	Определение удельной поверхности методом Клячко-Гурвича. ...	44
3.8.	Термогравиметрический анализ	45
3.9.	Методика исследования морфологии поверхности.....	45
3.10.	Методика исследования пористой структуры.....	46
3.11.	Атомно-абсорбционный анализ.....	48
4.	Результаты исследования и их обсуждение.....	49
4.1.	Исследование морфологии поверхности композитов	49
4.2	Исследование композитов термогравиметрическим методом	62
4.3	Исследование пористой структуры композитов.....	70
4.4.	Исследования сорбционных свойств композитов.	82
	Основные результаты работы	90
	Список литературы	92

Введение

В настоящее время композиты, содержащие углеродные наноструктуры широко используются в различных областях науки и техники. В частности, композиты на основе углеродных нанотрубок применяются в сорбционных процессах и служат в качестве хроматографических материалов [1].

За прошедшее время с момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) технология их получения усовершенствовалась, появились новые методы синтеза. Это помогло существенно снизить стоимость и расширить области применения углеродных нанотрубок и композитов на их основе.

Углеродные нанотрубки сочетают высокую поверхность с высокой эффективностью массообмена, что выгодно отличает их от активных углей. Однако многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) при их практическом использовании и в сорбционных процессах и хроматографии нуждаются в компактировании, что связано с их высокой дисперсностью. В связи с этим актуальным является создание новых композиционных материалов на основе нанотрубок. В хроматографических методах сорбционных технологий в отдельных случаях целесообразно использование композитов, обладающих размерной стабильностью и сохраняющие сорбционные свойства самих УНТ.

Одним из распространенных неорганических материалов, которые можно использовать для создания таких композитов, является кремнезем. Кремнезем широко используется как носитель катализаторов благодаря высокой термической устойчивостью. Нанодисперсный кремнезем аэросил может быть применен в качестве связующего при создании композитов, поскольку легко образует гелеобразные структуры. Эти два фактора определяют возможность создания на основе кремнезема катализаторов для получения нанотрубок и композитов содержащие углеродные нанотрубки.

Целью настоящей работы является создание композиционных сорбентов на основе углеродных нанотрубок и кремнезема и исследование их свойств в процессе улавливания газообразных токсикантов, присутствующих в окружающей среде в низких концентрациях и нуждающихся в концентрировании для

их аналитического определения. Для достижения цели решались следующие задачи:

- 1) Синтез минерально-углеродных сорбентов содержащих углеродные нанотрубки на поверхности кремнезема;
- 2) Разработка методики синтеза композитов на основе углеродных нанотрубок и кремнезема;
- 3) Определение пористой структуры, величины поверхности, морфологии поверхности композитов;
- 4) Исследование сорбционных свойств композитов в процессе улавливания газообразных токсикантов.

1. Литературный обзор

1.1. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки были открыты и описаны в 1991 году японским ученым С. Ииджимой. Углеродные нанотрубки – аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров, состоящую из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей (рис.1) [9, 10].

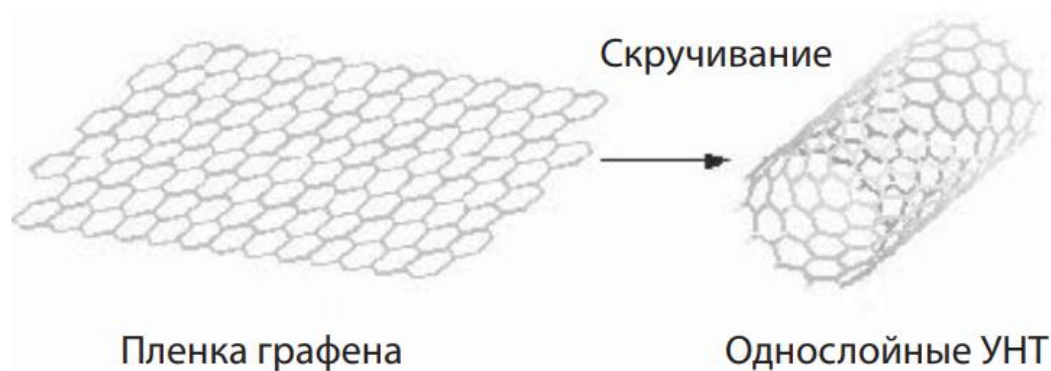


Рис.1. Процесс получения однослойных УНТ [10]

По количеству графеновых слоев выделяют однослойные углеродные (ОУНТ) и многослойные нанотрубки (МУНТ), которые представлены на рис.2. Наименьший и наибольший диаметры ОУНТ составляют соответственно около 0,3 и 5 нм [13].

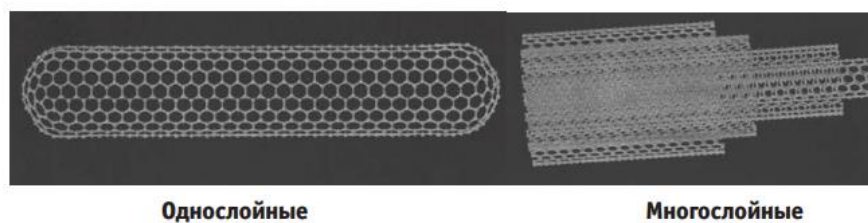


Рис.2. Однослойные и многослойные УНТ [10]

Среди МУНТ выделяют следующие типы: «рулон», «русская матрешка», «папье-маше» [14]. Модели поперечных структур МУНТ представлены на рис.3.

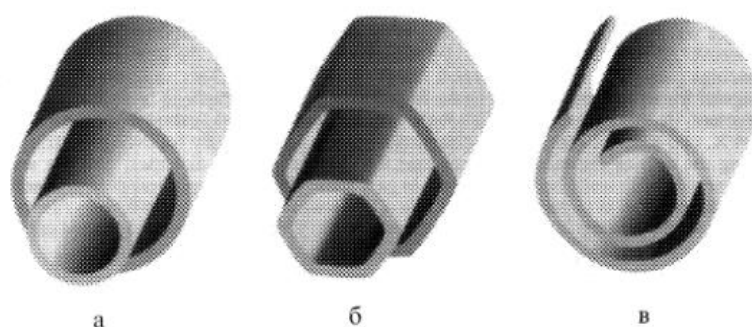


Рис.3. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок: а) – «русская матрешка»; б) – шестигранная призма; в) – свиток [14]

1.2. Методы синтеза углеродных нанотрубок

В настоящее время углеродные нанотрубки получают различными методами: дуговой разряд, лазерная абляция, электролиз, гидротермальный синтез с ультразвуковой обработкой, химическое осаждение из газовой фазы (CVD) (рис. 4).

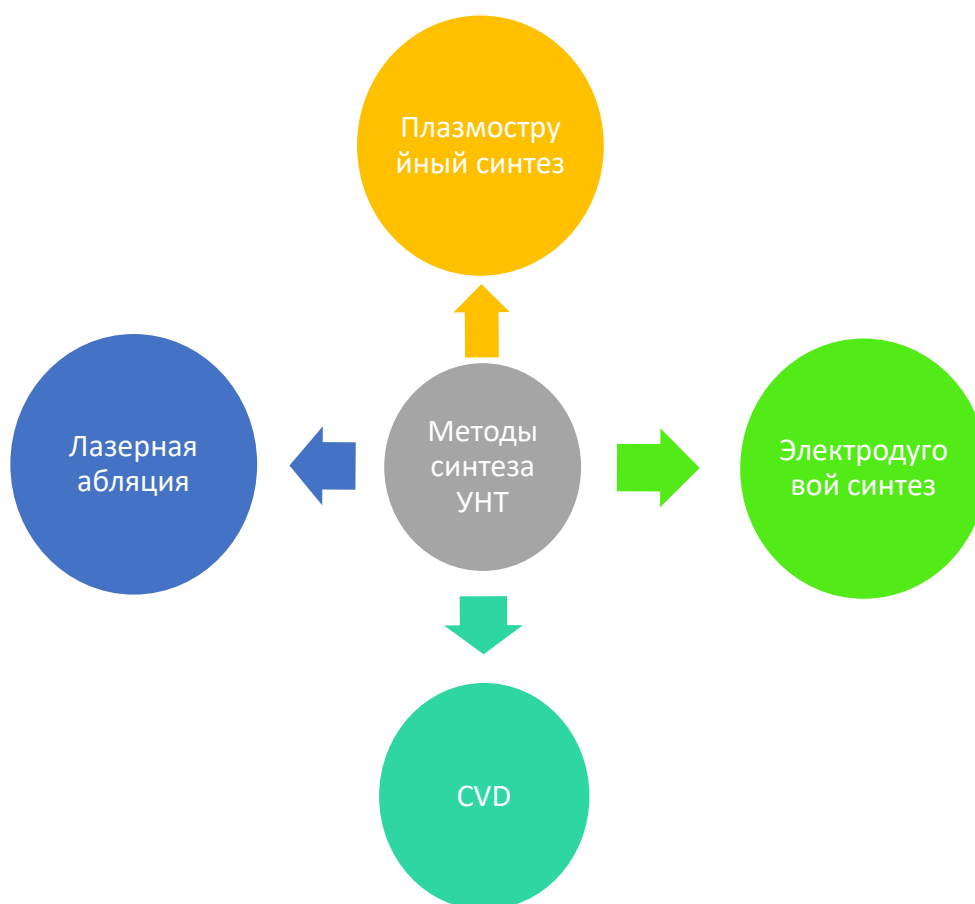


Рис. 4. Разнообразие методов синтеза УНТ

Рассмотрим более подробно основные методы синтеза УНТ.

1.2.1. Электродуговой синтез

Однослойные и многослойные углеродные нанотрубки в настоящее время получают в основном электродуговым методом, состоящим в термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере инертного газа.

Проводя электродуговой синтез многослойных углеродных нанотрубок в магнитном поле позволяет повысить степень чистоты до 95 % и снизить плотность дефектов.

Нанотрубки полученные в ходе данного метода имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде и перпендикулярны плоскости поверхности его торца, собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60% [16].

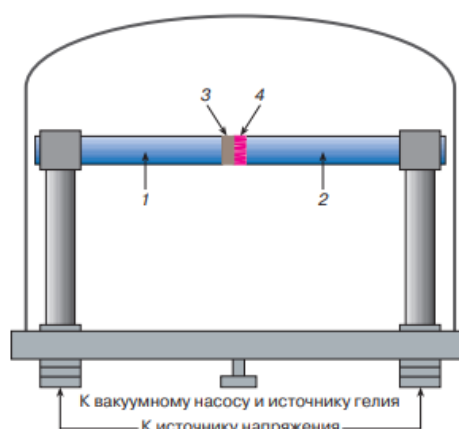


Рис. 5. Схема установки для получения нанотрубок: 1 – катод, 2 – анод, 3 – слой осадка, содержащего нанотрубки, 4 – плазма дуги [16]

Продукты пиролиза угля являются уникальным источником сырья для получения различных типов углеродных наноматериалов, например, углеродных наночастиц, квантовых точек, графена, оксидов графена, ОСУНТ, МУНТ и других типов нанотрубок. Кроме того, для производства углеродных наноматериалов при электродуговом синтезе можно использовать аноды из продуктов пиролиза угля, пластмассы, резины вместо дорогих традиционных материалов [17, 18, 19].

Это может снизить стоимость конечного продукта и расширить возможности практического применения различных продуктов переработки угля. Углеродные нанотрубки, полученные из продуктов пиролиза угля, имеют прекрасные перспективы для использования в литий-ионных батареях в качестве материала анода. Использование углеродных нанотрубок в литиевых батареях позволяет увеличить обратимую емкость. [17]

Отмечено, что производство углеродных нанотрубок (УНТ) путем каталитического пиролиза пластмасс так же является экологически чистым и перспективным способом переработки отходов и производства материалов [17].

В работе [18] использовались различные катализаторы, но по сравнению с другими катализаторами никелевый катализатор производит большие количества элементарного углерода (около 93 мас. %). Сильная реакция металлического носителя подавляет рост УНТ и приводит к образованию коротких и нерегулярных УНТ при использовании катализатора на основе магния. Выход УНТ увеличивается, и однородность УНТ повышается, когда в процессе используется высокое давление, особенно при 1 МПа. Дальнейшее повышение давления реакции ослабляет рост УНТ и приводит к образованию более коротких УНТ с большими диаметрами.

В электродуговом методе используются различные металлические катализаторы (Fe, Co и Ni) основными причинами их использования является хорошая растворимость углерода и высокая скорость его диффузии при высоких температурах.

Основными недостатками данного метода являются: низкий выход нанотрубок и относительно небольшой их размер, и сложность очищения.

1.2.2. Лазерная абляция

Метод лазерной абляции заключается в бомбардировке помещенной в вакуумную камеру графитовой мишени импульсным лазером. Выбитый лазерным импульсом углерод оседает на близко расположенную холодную подложку в виде нанотрубок. Метод синтеза и установки претерпели ряд изменений, такие как: добавление в мишень разных катализаторов, применение одновременно несколько лазеров с разной длиной волны излучения, что дало возможность получения нанотрубок разных видов.

На выход и форму нанотрубок, получаемых лазерным методом, влияет меньшее число параметров, чем в дуговом синтезе (температура участка, градиент температур в газовой фазе), что дало возможность получить более высокий выход продукта.

При синтезе углеродных нанотрубок методом лазерной абляции лучше всего себя показали смеси катализаторов Co и Ni, а также Co и Pt. С их помощью были получены однослойные нанотрубки с меньшим содержанием аморфного углерода на поверхности. [106,107]

При производстве нанотрубок методом лазерной абляции основным параметром, влияющим на стоимость и сложность процесса, было использование в качестве газа носителя-гелий. Однако метод был усовершенствован, доказана возможность применения разряда и в водородной атмосфере, и в атмосфере азота. При этом существенно увеличился выход конечного продукта с содержанием углеродных нанотрубок >96%.

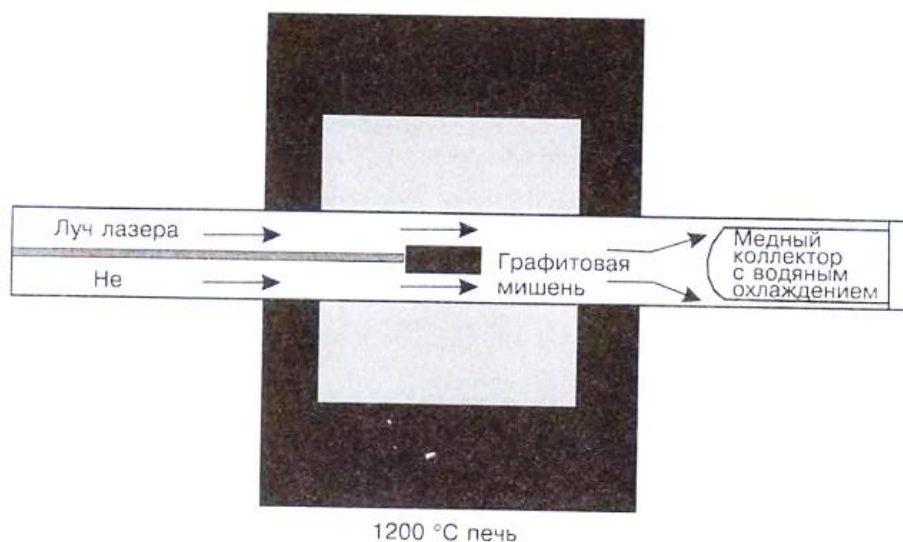


Рис. 6 Схема установки для получения нанотрубок методом лазерной абляции. Источник лазерного излучения, печь нагретая до 1200.°С графитовая мишень, охлажденный коллектор, на поверхности которого растут нанотрубки

1.2.3. Плазмотрейный синтез

В работе [23] углеродные нанотрубки получали плазмотрейным синтезом. УНТ образовывались пиролизом сажи в присутствии катализаторов при использовании плазмотрона оригинальной конструкции (рис.7), который позволил существенно повысить скорость холодного газа на входе в канал и интенсифицировать теплообмен между дугой и плазмообразующим газом. Диаметр синтезируемых углеродных нанотрубок менялся от 16 до 74 нм в зависимости от условий.

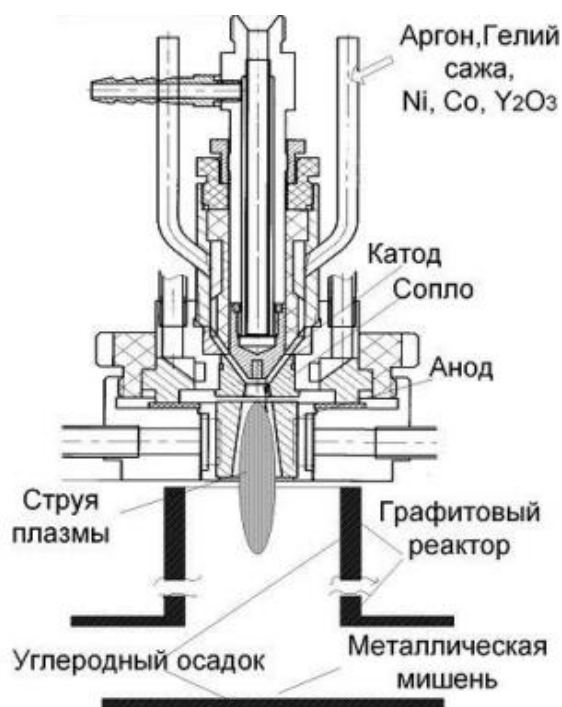


Рис.7. Схема установки для плазмоструйного синтеза [41].

Относительно недавно был разработан новый способ получения углеродных нанотрубок для широкомасштабного производства [2]. Суть метода состоит в том, что в реакционных камерах получают пары вещества катализатора путем испарения частично расплавленных электродов. Затем подается плазмообразующий газ и формируется его вихревой поток. После чего происходит конденсация паров катализатора с образованием наночастиц катализатора, на которых происходит разложение газообразных углеводородов с получением углеродных нанотрубок. Схема процесса представлена на рисунке 8.

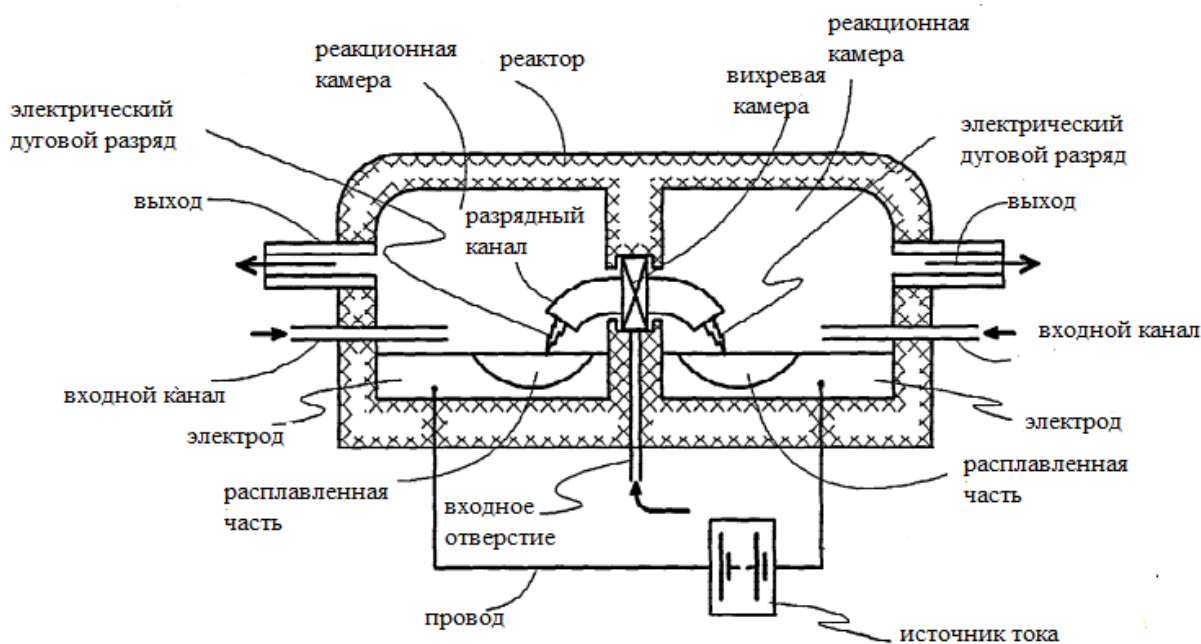


Рис.8. Схема получения углеродных нанотрубок [2]

На основе этого метода основано крупномасштабное производство однослойных углеродных нанотрубок.

1.2.4. Метод химического осаждения из газовой фазы

Данный метод наиболее часто используется, поскольку позволяет получать готовый продукт в непрерывном режиме и дает возможность управлять параметрами процесса. В методе CVD основными варьируемыми параметрами являются: состав катализатора и носителя, температура процесса, состав углеродсодержащего соединения и газа-носителя, скорость потока газов. Схема технологического процесса показана на рис. 9.



Рис. 9. Общая схема установки, используемая в методе CVD

Использование чистого метана в качестве исходного сырья не рекомендуется, поскольку в результате термического разложения метана на подложке осаждаются не только нанотрубки, но также большое количество аморфных соединений углерода, которые покрывают частицы катализатора и тем самым инактивируют их, прерывая процесс роста нанотрубок. Чтобы предотвратить данное явление ученые предложили методику добавления водяного пара в отношении 1/10000. В результате добавления водяного пара аморфный углерод стал эффективно связываться, оставляя частицы катализатора в активном состоянии, что позволило организовать непрерывный цикл получения нанотрубок. Кроме того, добавление водяного пара также позволило улучшить характеристики получаемого продукта. В частности, удалось получить более упорядоченные пакеты нанотрубок.

В работе [25] синтез УНТ осуществлялся методом CVD на экспериментальной установке химического осаждения паров углеводородов, внешний вид которой представлен на рисунке 10. Можно сказать, что это современная модель уже имеющихся установок для CVD.

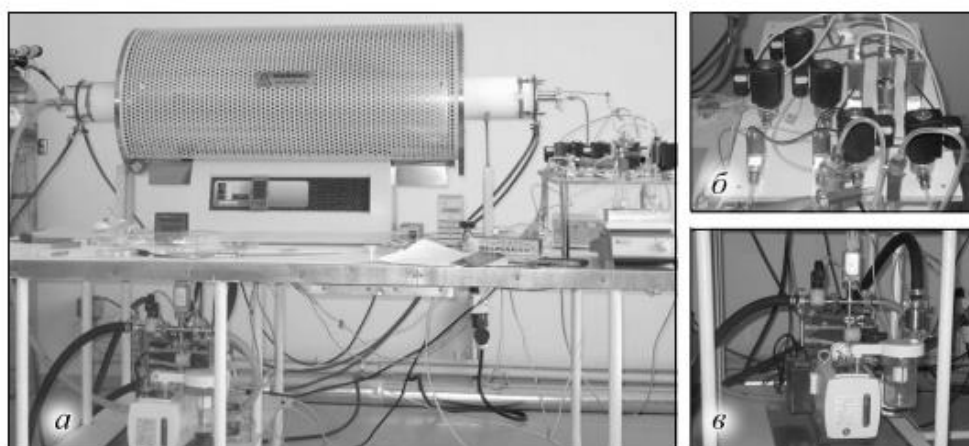


Рис.10. Установка химического осаждения паров углеводородов: а – внешний вид установки, б – газовая система установки, в – вакуумная система установки [25]

При росте УНТ выполняли заготовки из молибдена и пластины монокристаллического кремния. В качестве катализаторов были использованы тонкие пленки чистого железа, водные растворы ферритина и ацетата железа. Источником углерода служили пары гептана, которые подавались в рабочую зону в потоке газа-носителя.

Было выявлено, что для роста УНТ на поверхности молибдена температура подложки и катализатора должна быть выше 900 °С. При этом увеличение толщины катализатора не оказывает влияния на однородность покрытия поверхности молибденовых подложек углеродными нанотрубками.

Микроволновое химическое осаждение из паровой фазы (CVD) применяли для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) на оболочках кедрового ореха (PNS). Было исследовано влияние температуры реакции, катализатора, источника углерода и возобновляемого углеродного субстрата на синтез УНТ. Было обнаружено, что 600 °С является оптимальной температурой для формирования УНТ. Результаты просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения показали, что УНТ, синтезированные при 600 °С, имели многослойную структуру и d-расстояние 0,34 нм. Диаметр и длина УНТ составляли ~ 50 нм и 2600–3200 нм соответственно [26].

Авторы [45] представили вариант CVD синтеза ОУНТ длиной менее 500 нм с возможностью точного контроля размера частиц катализатора и, следовательно, роста углеродных нанотрубок. Используемая конструкция (рис.12) привела к разделению процессов образования наночастиц и процессов зарождения углеродных нанотрубок. Это обеспечивает взаимную независимость параметров роста и распределения диаметра однослойных углеродных нанотрубок, что повышает масштабируемость процесса.

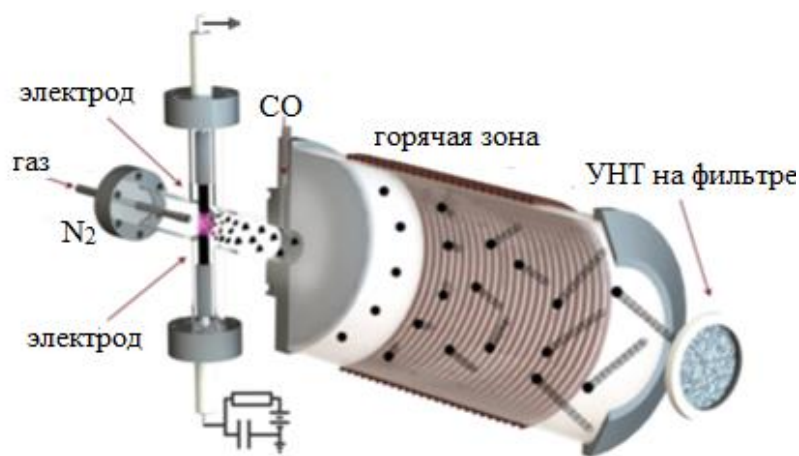


Рис.12. Общая схема генератора искрового разряда, интегрированного с трубчатой зоной роста, для обеспечения аэрозольного реактора синтеза ОУНТ [27]

МУНТ с различными диаметрами были синтезированы на порошкообразном катализаторе из кремнеземной брекчии (горной породы), состоящего в основном из α -кварца SiO_2 , методом CVD с потоком C_2H_4 и с H_2 или без него. Кремнеземная брекчия содержит дисперсные микровключения оксидов-гидроксидов железа, гетита или гематита, которые действуют как катализаторы для диссоциации предшественников углеводородов и образования углеродных наноструктур. Наблюдалось, что добавление H_2 к потоку C_2H_4 эффективно удаляет аморфный углерод, что приводит к более высокому росту нанотрубок. Этот метод предлагает несколько преимуществ: легкая доступность, низкая стоимость, простота производства УНТ по простому маршруту [28].

CVD метод является самым распространенным методом для получения углеродных нанотрубок. Однако существует проблема выбора оптимального катализатора, позволяющего получать углеродные нанотрубки близкого диаметра.

В последнее время активно используются различные модификации этих методов – с плазмохимической активацией (PECVD), с нитью накаливания (HFCVD) [93], с микроволновым излучением (MPECVD) [94], с радиочастотной активацией (RF-CVD) [94], с добавлением воды [95] или кислорода [96].

1.3. Свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки обладают уникальными упругими и прочностными свойствами. Большая величина прочности на разрыв, многофункциональность, малый вес и жёсткость делают УНТ привлекательными для изучения и создания композиционных материалов на их основе [29,30].

Например, создание композита с добавлением углеродных нанотрубок позволяет увеличить прочностные характеристики материалов. УНТ «Таунит» с содержанием в пределах 2,5-3% оказывает максимальное влияние на увеличение ударной вязкости в полимерном композите [31]. Добавление УНТ в эпоксидную матрицу позволило увеличить прочность, модуль Юнга с сохранением пластичности [32].

Углеродные многослойные нанотрубки характеризуются коррозионной стойкостью (нерастворимы ни в царской водке, ни в концентрированных щелочных растворах) [33], хорошей теплопроводностью, высокой химической, термической и механической стабильностью [34].

Еще одной из замечательных особенностей углеродных нанотрубок, является их высокая сорбционная способность. Величина площади удельной поверхности УНТ составляет от 150 до 1500 м²/г [1], что, в свою очередь, задает особенность их электрохимических и сорбционных характеристик. Высокая сорбционная способность графитовой поверхности и возможность заполнения УНТ различными веществами обеспечивает влияние на их физико-химические свойства. В частности, появляется возможность создания устройства для хранения газообразных и конденсированных материалов. Под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта вещество может проникать внутрь УНТ и удерживаться внутри нее за счет сорбционных сил.

Углеродные нанотрубки являются перспективными сорбентами для хранения водорода [9].

1.4. Применение углеродных нанотрубок.

Применение в медицине

УНТ обладают большим потенциалом для применения в биомедицине благодаря своим электрическим, сорбционным, химическим, термическим и механическим свойствам. Основные области применения углеродных нанотрубок включают доставку пептидов, белков и ДНК через клеточные мембраны, при этом обладают низкой токсичностью. Уникальная противомикробная активность УНТ лежит в основе разработок по защите здоровья человека. Нанотрубки могут оказаться полезными для дезинфекции воды, создания антимикробных покрытий и препаратов. [80]. Так же, многослойные углеродные нанотрубки обладают значительным потенциалом в использовании в качестве биосенсоров, благодаря их легкости в поддержке иммобилизации белка при сохранении присущей белку активности [35].

В работе [36] гибридный материал на основе желатина, углеродных нанотрубок и альгината натрия использовался для 3D-печати сосудов. Результаты показали, что правильное легирование углеродных нанотрубок может повысить механические свойства. Количественные эксперименты доказали, что небольшое количество легирования углеродных нанотрубок мало влияло на цитотоксичность, и конструкции могли соответствовать требованиям.

Углеродные нанотрубки в процессах концентрирования.

В последнее время углеродные материалы на основе УНТ все чаще используются в процессах пробоподготовки для химического анализа. Для УНТ, помимо уже отмеченных особенностей, характерны другие уникальные свойства, позволяющие применять их для сорбционного концентрирования:

- Высокая гидрофобность. Углеродные нанотрубки гидрофобны (практически не растворимы в воде), легко диспергируются только в некоторых

органических растворителях и обладают высокой удельной поверхностью. Благодаря этим свойствам возможно их широкое применение для сорбционного концентрирования органических соединений из водных растворов.

- Высокая термическая стабильность (до 1200°C) в инертной атмосфере дает возможность применения УНТ в газовой хроматографии в качестве стационарных фаз.
- Нанотрубки могут быть ковалентно иммобилизованы на твердые носители, что дает возможность экспрессного сорбционного концентрирования из анализируемой среды.

Однако применение чистых УНТ в хроматографии осложняется вероятностью закупоривания сорбционных и хроматографических колонок, так как спонтанная агрегация, связанная с размерными параметрами нанотрубок, и в сочетании с высокой гибкостью частиц.

Поэтому актуальным является разработка композитов, содержащих углеродные нанотрубки, и имеющих подходящий размер зерен.

1.5. Сорбенты в процессах улавливания токсикантов.

Проблема загрязнения окружающей среды была и остается актуальной в наше время, особенно с увеличением влияния деятельности человека. Основными объектами исследования являются атмосферный воздух, воздух жилых и производственных помещений. [91] Концентрирование аналитов газовых сред осуществляется в основном с помощью трех общих схем [90]:

- лабораторный анализ офлайн с предварительным пробоотбором анализируемой среды;

- анализ онлайн или *in situ* на газоанализаторах непрерывного или периодического действия;
- экспресс-анализ *on site*, реализуемый с помощью индикаторных трубок, функционирующих в режиме активного или пассивного пробоотбора

Загрязнители обычно присутствуют в очень низких концентрациях (нг/г), более того они рассредоточены в очень сложных и морфологически неструктурированных матрицах с повышенной степенью изменчивости от образца к образцу. [101,102]

Серьезные проблемы для здоровья, такие как повреждения нервной системы, проблемы с печенью, почками и глазами, повышенный риск рака были обнаружены в результате длительного воздействия органических загрязнителей таких как пестициды, летучие органические соединения (ЛОС), фенольные соединения, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Поэтому разработка высокоэффективных методов концентрирования актуальна даже при использовании наиболее чувствительных детекторов в газовой (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для определения ряда экотоксикантов, например, фенолов на уровне ПДК коэффициент концентрирования должен быть ($10^3 - 10^4$) [90].

Существует ряд хорошо зарекомендовавших себя методов пробоподготовки для определения загрязнителей: жидко-жидкостная экстракция (ЖЖЭ), твердофазная экстракция (ТФЭ) и твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ). Рассмотрим плюсы и минусы каждого метода.

ЖЖЭ-представляет собой метод, обычно используемый в пробах воды, одобренный Агентством по охране окружающей среды США. Несмотря на это с этим методом связаны некоторые ограничения. Одна из самых больших проблем, связанных с этим методом, состоит в его неэкологичности. ЖЖЭ требует большого количества дорогих и опасных органических растворителей, которые напрямую влияют на загрязнение окружающей среды. Хотя для этого

метода не требуется сложного оборудования, тем не менее он достаточно трудоёмок и требует много времени.

Твердофазная экстракция (ТФЭ) является наиболее часто используемой процедурой для очистки [103], экстракции, фракционирования по классам [104] и концентрирования следовых загрязнителей из окружающей среды

ТФЭ не требует большого количества органических растворителей и благодаря этому может служить заменой ЖЖЭ. Однако, у ТФЭ есть свои недостатки, связанные с переходящим остатком, автоматизацией и предварительной подготовкой проб. Кроме того, взвешенные твердые частицы должны быть отфильтрованы перед процедурой, что может привести к потере соединений, особенно гидрофобных, что, в свою очередь может повлиять на точность метода.

Процедура ТФЭ состоит из загрузки раствора на твердую фазу (картридж, содержащий сорбент), способный удерживать целевые аналиты, вымывать нежелательные компоненты и смывать/элюировать нежелательные аналиты другими растворителями в пробирку для сбора.

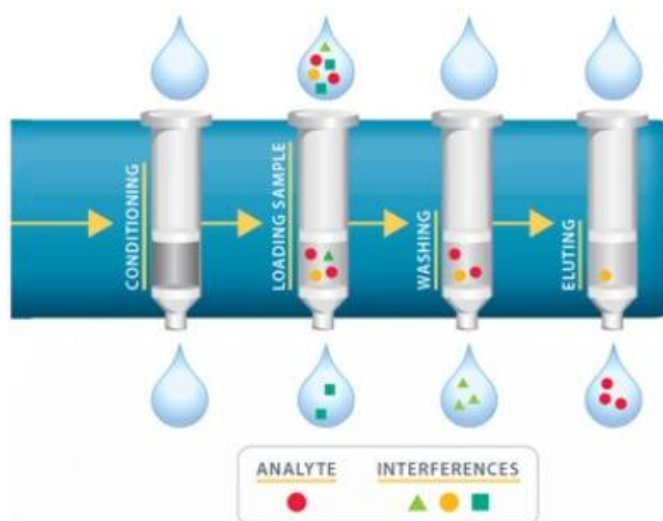


Рис.13. Типичная четырехступенчатая процедура ТФЭ.

Четырехступенчатая процедура твердофазной экстракции состоит из следующих стадий:

- 1) кондиционирование;
- 2) загрузка смеси;
- 3) промывка;
- 4) элюирование;

Кондиционирование твердофазных материалов заключается в пропуске органических растворителей или воды через колонку для увеличения эффективной площади поверхности и уменьшения погрешностей.

Десорбция целевых аналитов из твердой фазы на стадии элюирования осуществляется смывом небольшим объемом органических растворителей.

По способу осуществления ТФЭ можно разделить на статические и динамические. В статических вариантах нет целенаправленного движения анализируемого газа относительно сорбента, а в динамических – анализируемый газ пропускают через устройство, заполненное адсорбентом.

Альтернатива этим методам для газовой хроматографии является метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), как метод, не содержащий растворителей, экономичный, простой и быстрый. Однако, серьезным недостатком этого метода является небольшая масса активной сорбирующей фазы (0,2-2 мг), и соответственно относительно невысокая адсорбционная ёмкость концентратов по отношению к сорбируемым аналитам, что недостаточно для достижения низких пределов обнаружения. [97,98]

Значительно шире возможности использования динамических вариантов твердофазной экстракции с помощью традиционных сорбционных трубок (колонок с сорбентом) в которых масса сорбента составляет 20-200 мг, с последующей термодесорбцией или десорбцией органическим растворителем аналитов и ГХ определением.

1.5.1. Сорбенты, используемые в ТФЭ.

В настоящее время для использования в динамической ТФЭ предложены различные сорбенты. В целом их можно разделить на три категории: неорганические оксиды, низкоспецифичные сорбенты и сорбенты для конкретных соединений и классов.

Достоинствами наноуглеродных материалов является:

- высокая удельная поверхность, обеспечивающая высокие коэффициенты концентрирования;
- однородные наноразмерные поры для достижения эффективного массообмена;
- хорошая термостойкость, позволяющая применять наноуглеродные сорбенты в газовой хроматографии и проводить термодесорбцию сорбированных аналитов;

Отдельного внимания заслуживает наноуголь, его удельная поверхность может достигать до 2800 м²/г. (Рис. 14) Однако, с аналитической точки зрения, применение активированного угля в процессах ТФЭ осложняется агрегацией частиц, которая приводит к резкому повышению гидравлического сопротивления сорбционных колонок и картриджей. Кроме агрегации частиц, для объемно-пористых сорбентов присущи другие существенных недостатков (малая скорость массообмена). При работе с микропористыми углеродными сорбентами необходимо брать во внимание возможную неполноту при термодесорбции. Кроме того, все сорбенты обладают недостаточно высоким сродством к низкомолекулярным полярным органическим соединениям, таким как метанол, что достаточно затрудняет их определение на уровне ПДК и фоновых концентрациях.

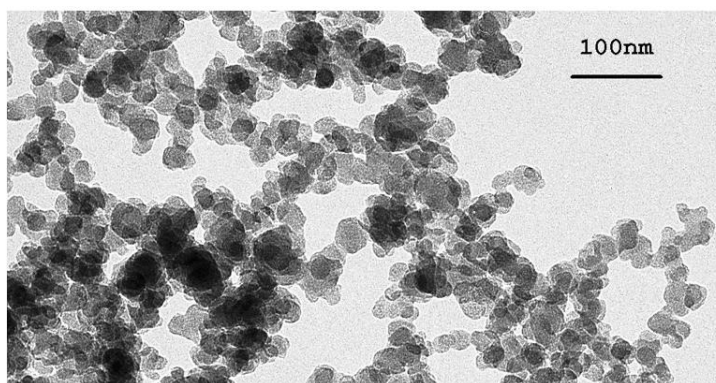


Рис. 14. Микрофотография нанодисперсного активного угля

Решить эти проблемы можно за счет поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС), в которых мелкодисперсный сорбционно-активный материал, нанесен на относительно крупнодисперсный носитель [99].

В связи с эти актуально создание сорбентов, представляющих собой композиты, содержащие углеродные наноструктуры, нанесенные на поверхность неорганического носителя и обладающего размерной стабильностью, высокой поверхностью и пористой структурой, обеспечивающей высокую скорость массообмена. Таким носителем может служить кремнезем (силикагель, аэросилогель). Синтез таких композитов и исследование их сорбционных свойств является основной целью настоящей работы.

1.6. Кремнезем

1.6.1. Общие сведения о кремнеземе

Диоксид кремния (кремнезём, SiO_2) — оксид кремния (IV). Бесцветные кристаллы, обладающие высокой твёрдостью и прочностью.

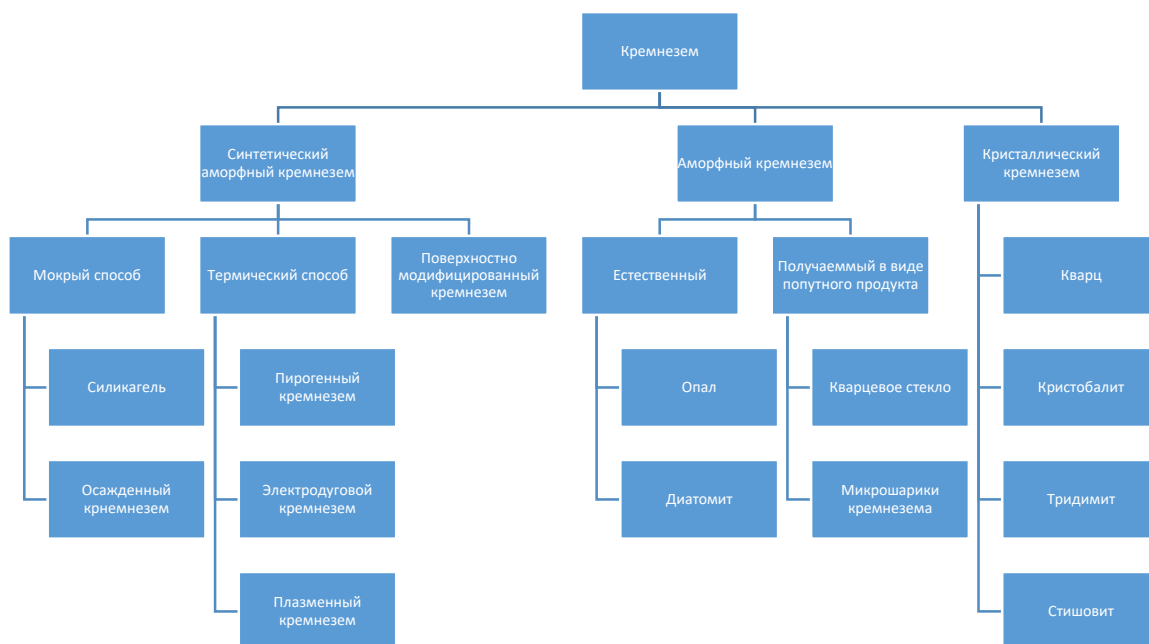


Рис. 15. Международная классификация кремнезема [83]

Рассмотрим более подробнее разновидности аморфного кремнезема:

- Аэросилы – безводные, аморфные частицы кремнезема, которые получают при высоких температурах. Обладают развитой поверхностью (до сотен $\text{м}^2/\text{г}$). Химически активные, благодаря малому размеру частиц.
- Аэросилогели (силохромы) – однородная форма пористого углерода. Величина удельной поверхности 70-150 $\text{м}^2/\text{г}$. Аэросилогели получают путем приготовления суспензии аэросила в воде и последующим высушиванием и гидротермальной обработкой.
- Силикагели – сухие гели поликремниевой кислоты. Размер пор и удельную поверхность силикагелей можно варьировать при изменении методики получения.
- Аэрогели – гели, в которых жидкая фаза заменена газообразной. Аэрогели имеют высокое значение удельной поверхности (до сотен $\text{м}^2/\text{г}$) и обладают наименьшей кажущейся плотностью.

- Пористое стекло – особая аморфная форма кремнезема, получаемая спеканием диоксида кремния с другими оксидами. Пористые стекла имеют крупные поры и достаточно высокую прочность [57].

1.6.2. Области применения кремнезема

Кремнезем является незаменимым во многих отраслях современной промышленности благодаря тому, что он нейтрален по отношению к большинству существующих минеральных и органических соединений и имеет высокую площадь удельной поверхности.

Химическая нейтральность и большая площадь удельной поверхности аморфного диоксида кремния способны придавать новые физические характеристики различным составам, материалам, продуктам, не меняя их химических свойств [58].

Многочисленные исследования показали, что кремнезем не вызывает острой токсичности, не вызывает опухолеобразования, и не обладает пирогенностью, т.е. при введении его не повышается температура.

В связи с этим кремнезем широко используется в биомедицине, а также для производства лекарств и косметических средств. В частности, кремнезем применяется как энтеросорбент, который используют при отравлении различными заболеваниями желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), обладает высокой внешней удельной поверхностью и большой адсорбционной способностью по сравнению к патогенной микрофлоре.

Высокодисперсный кремнезем и препараты на его основе применяют для лечения гнойных ран, а также как наполнитель для некоторых лекарственных препаратов.

В настоящее время есть данные указывающие на возможность применения высокодисперсного кремнезема для адресной доставки лекарственных

препаратов. Кремнезем, в сравнении с активированным углем, по способности связывать патогенную флору, воздействует лучше.

Пирогенный кремнезем (аэросил) при взаимодействии с водой образует гель. Золь-гель метод используют для получения силохрома, который широко применяется как хроматографический материал [61]. Образование геля кремнезема можно использовать для получения композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки. Это дает возможность получить сорбенты с определенным размером частиц, высокой механической прочностью и удельной поверхностью. Создание таких композитов является основной задачей данной работы.

2. Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является создание композиционных сорбентов на основе углеродных нанотрубок и кремнезема и исследование их свойств в процессе улавливания газообразных токсикантов, присутствующих в окружающей среде в низких концентрациях и нуждающихся в концентрировании для их аналитического определения. Для достижения цели решались следующие задачи:

- 1) Синтез минерально-углеродных сорбентов содержащих углеродные нанотрубки на поверхности кремнезема;
- 2) Разработка методики синтеза композитов на основе углеродных нанотрубок и кремнезема;
- 3) Определение пористой структуры, величины поверхности, морфологии поверхности композитов;
- 4) Исследование сорбционных свойств композитов в процессе улавливания газообразных токсикантов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Материалы исследования

Для создания композиционных материалов были выбраны углеродные трубки от разных производителей и аэросил А-380. Рассмотрим более подробнее выбранные материалы и их основные характеристики.

1) Нанотрубки производства Bayer (BAYTUBES C 150 P)

Основные свойства данных углеродных нанотрубок: Внешний диаметр 20-30 нм, внутренний 2-6 нм, площадь поверхности 197 м²/грамм (по БЭТ), насыпная плотность 0,14-0,16 г/см³, длина 10-20 микрон. Микрофотография МУНТ производства Bayer приведена на рисунке 16.

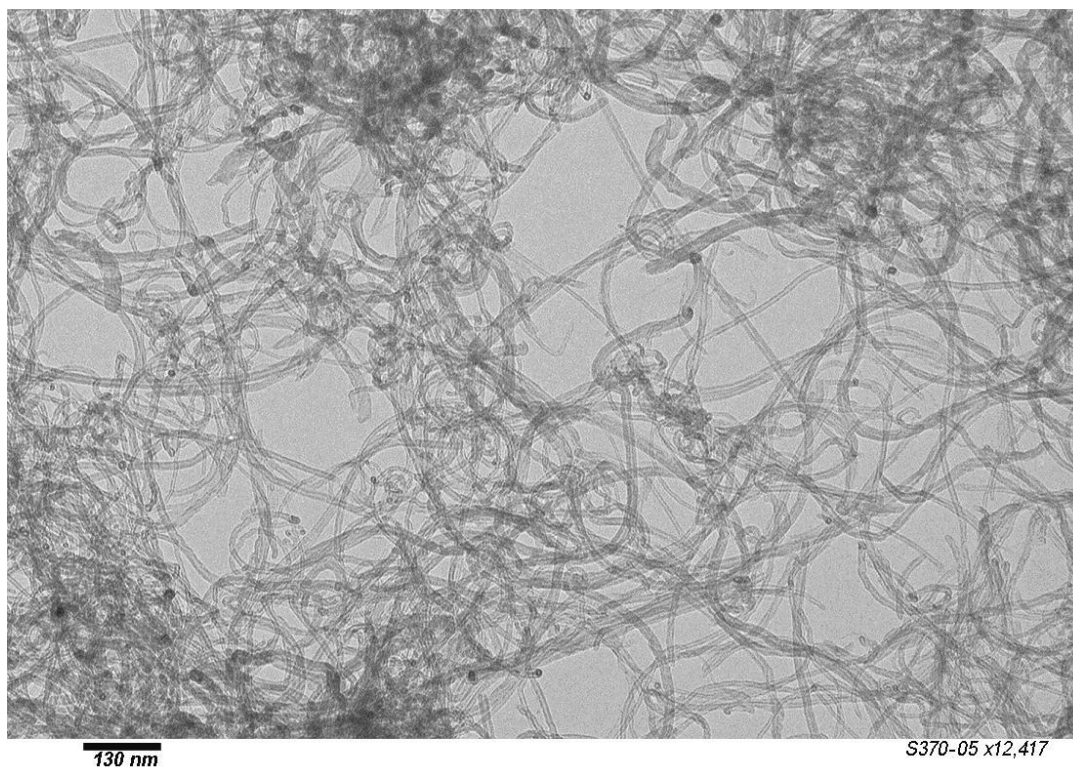


Рис. 16. Электронная микрофотография многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) фирм Bayer

2) Нанотрубки Таунит МД

Углеродные нанотрубки (УНТ) серии «Таунит» представляют собой квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристалличе-

ского графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. Внешний диаметр УНТ составляет 8-30 нм, а внутренний 5-15 нм. При этом площадь удельной поверхности УНТ Таунит 270 м²/г [62]. Изображение микроструктуры УНТ серии Таунит МД представлены на рисунке 17.

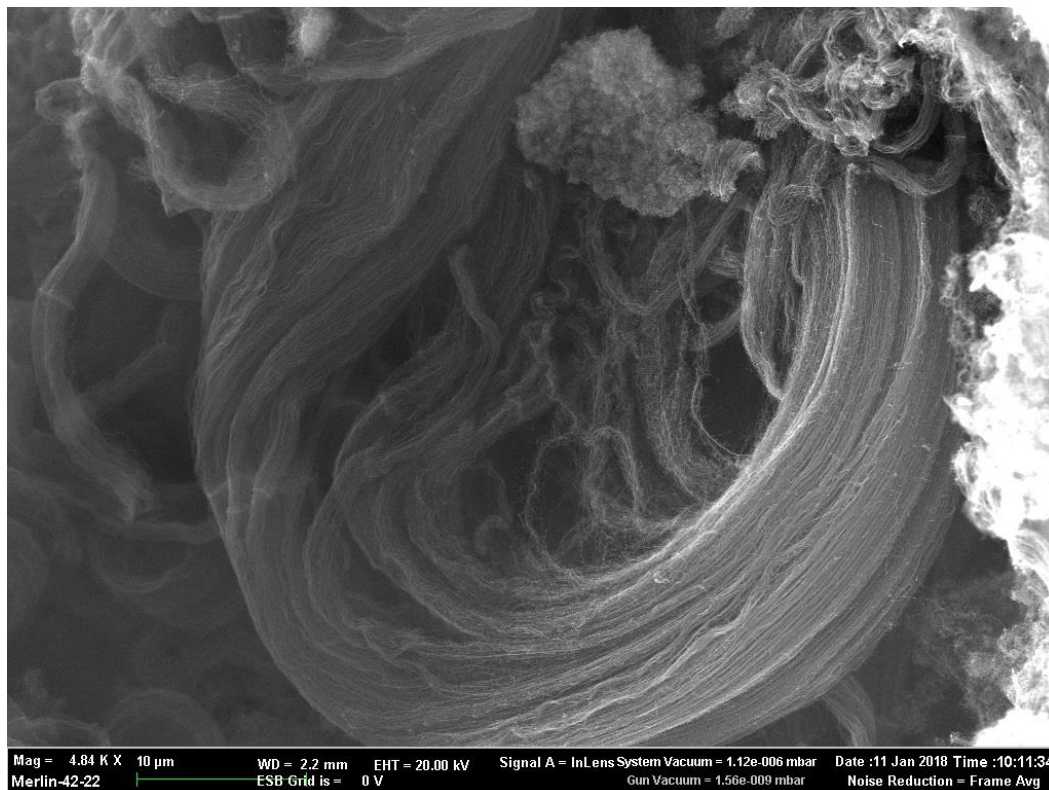


Рис. 17. Изображение микроструктуры УНТ серии "Таунит МД" [62]

3) Нанотрубки Dealtom

Порошок состоит из нанотрубок в основном двух размеров $D = 49-72$ нм – положение максимума функции распределения по внешнему диаметру нанотрубок, построенной на основании данных ПЭМ. Площадь удельной поверхности 97 м²/г.

Многослойные углеродные нанотрубки Dealtom синтезируются по оригинальному методу НПП «Центр нанотехнологий» - низкотемпературный термодокаталитический пиролиз углеводородов, позволяющий создавать углеродные нанотрубки низкой себестоимости. Метод основан на превращении углеродсодержащих газовых выбросов (метан, пропан, бутан) в многослойные

углеродные нанотрубки без примесей других форм углерода [63]. Микроструктура УНТ Dealtom представлены на рисунке 18.

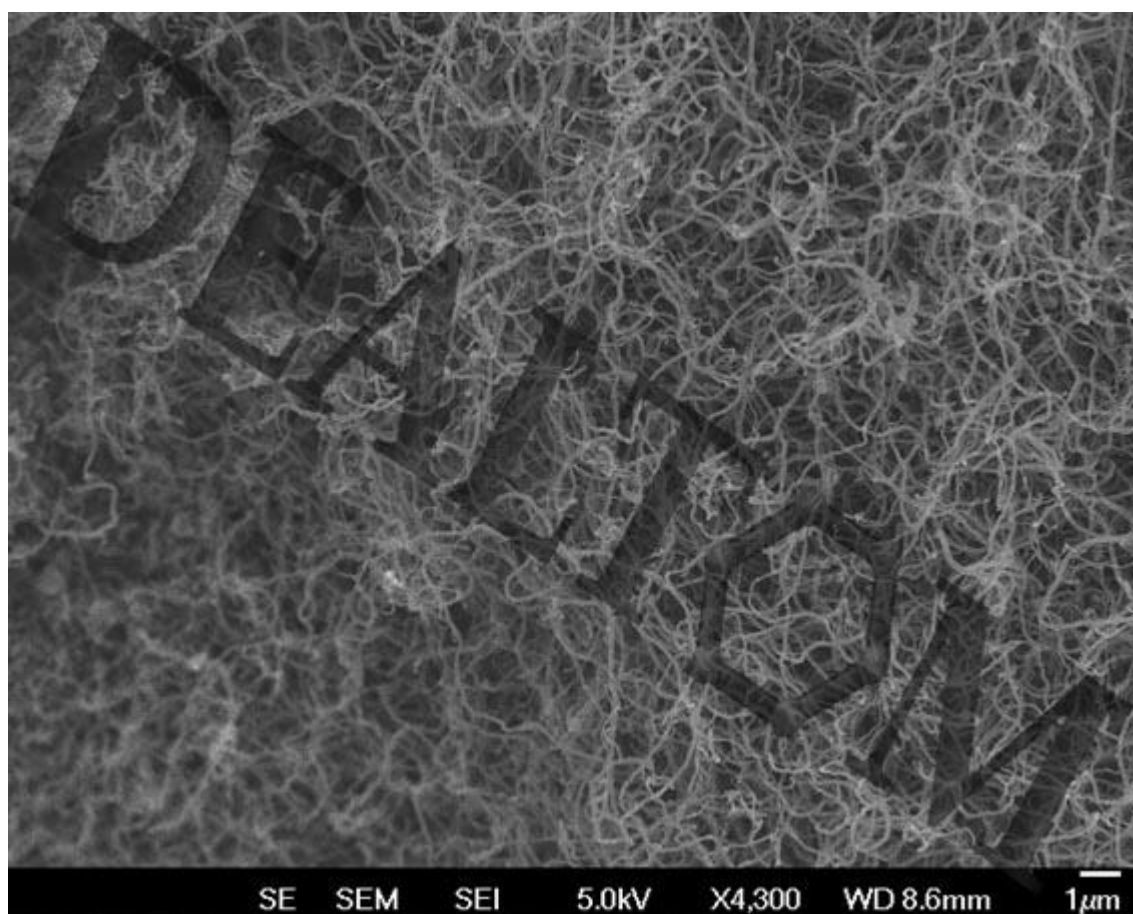


Рис. 18. Микроструктура УНТ Dealtom [63]

Характеристики различных видов УНТ представлены в таблице 1.

Табл.1. Характеристики УНТ

Материал	УНТ Bayer	УНТ Таунит	УНТ Dealtom
S уд. пов., м ² /г	197	270	97
Насыпная плотность, г/см ³	0,14-0,16	0,025-0,06	0,32-0,33
Внешний диаметр УНТ, нм	20-30	8-30	49-72
Внутренний диаметр УНТ	2-6	5-15	13
Длина УНТ, мкм	10-20	20	5

4) Аэросил А-380

Аэросил (А-380) - является гидрофильным, пирогенным оксидом кремния с удельной поверхностью 380 м²/г. Насыпная плотность 50 г/л. Аэросил А-380 по внешнему виду представляет собой белый, легкий порошок (рис. 19). [64] Характеристики аэросила А-380 представлены в таблице 2.



Рис. 19. Аэросил А-380

Табл.2. Характеристики аэросила А-380

Материал	Насыпная плотность, г/см ³	S уд. пов., м ² /г	Средний размер первичных частиц, нм
Аэросил А-380	50	380	5

Табл. 3 Характеристики реагентов

Материал	Химическая формула	Агрегатное состояние	Цвет	Марка
Бутанол	C_4H_9OH	жидкое	Бесцветный	ХЧ
Кобальт хлористый 6-водный	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	твердое	красно-фиолетовые	ЧДА
Хлорид аммония	NH_4Cl	твердое	белый	ХЧ
Аммиак	NH_3	газобразное	Бесцветный	ЧДА
Пропаргиловый спирт	C_3H_4O	жидкое	Бесцветный	ХЧ
Этиловый спирт	C_2H_6O	жидкое	Бесцветный	ХЧ

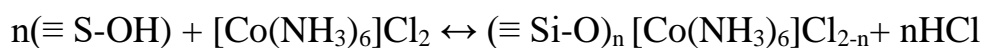
3.2.Методики синтеза и методы исследования образцов

3.2.1. Методика приготовления композиционных сорбентов, содержащих углеродные нанотрубки на поверхности кремнезема

Для создания каталитически активных центров на поверхности кремнезема была использована следующая методика [65].

Навески 1 г. $CoCl_2$ и 0,66 г. NH_4Cl растворяли в 50 см³ дистиллированной воды, после чего рН раствора доводили до 8,1, добавляя по каплям раствор аммиака. Далее вносили навеску 2,2 г кремнезема и перемешивали смесь в течение 20 мин, используя шейкер марки LS 110. Затем осадок переносили на пористый фильтр и промывали водой 3-4 раза по 50 мл до отсутствия цвета в промывных водах. Затем сушили в течение 1,5-2 часов при 80 °С.

Каталитически активные центры на поверхности кремнезема образуются в результате ионного обмена при реакции:



Внешний вид кремнезема, модифицированный ионами кобальта, представлен на рисунке 20.

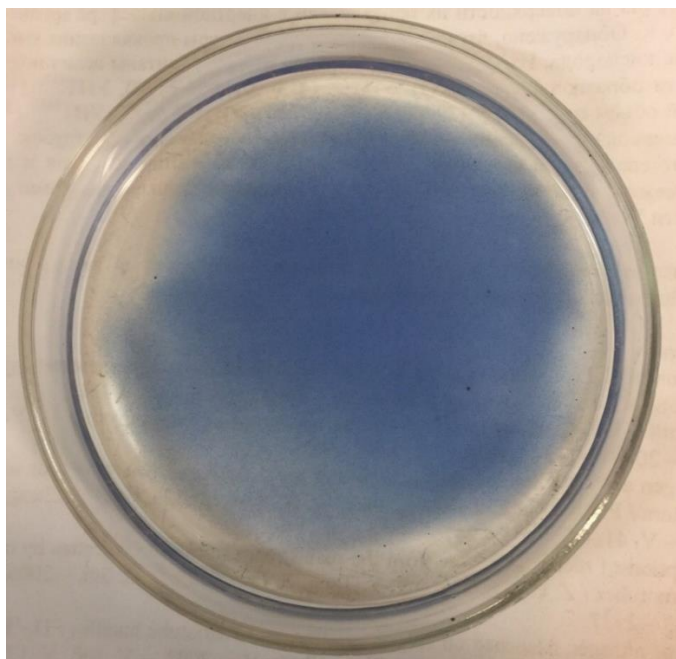


Рис. 20. Катализатор для синтеза УНТ после сушки при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение 2 часов

По аналогичной методике провели модифицирование образцов кремнезема КСК-2, АСГ-800 и АСГ-900.

3.2.2. Методика синтеза углеродных нанотрубок на образцах кремнезема, модифицированных ионами кобальта

Синтез УНТ с использованием кобальтосодержащего катализатора проводили в режиме кипящего слоя на установке, изображенной на рисунке 21. В качестве восстановителя и газа-носителя использовался водород, источником углерода служил этиловый спирт. Использование спирта обусловлено тем, что ОН радикалы, полученные при пиролизе спирта, выжигают аморфный углерод. Температура синтеза составляет 600°C

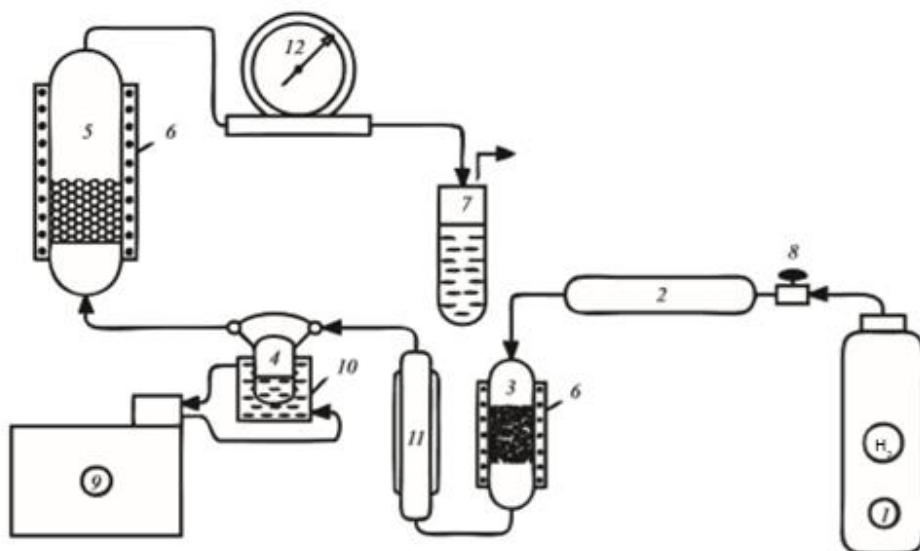


Рис. 21. Схема установки для получения УНТ методом химического осаждения из газовой фазы

1. Баллон с водородом;
2. Сушка с цеолитом;
3. Реометр;
4. «Гусек» с этиловым спиртом;
5. Реактор проточного типа;
6. Обогрев реактора;
7. Сосуд с водой;
8. Кран проточной регулировки;
9. Термостат;
10. Термостатируемая ячейка;
11. Газовый счетчик.

Методика синтеза УНТ на кобальтосодержащих катализаторах включает следующие стадии:

- 1) Загрузка 10 мл катализатора в реактор.

- 2) Продувка реактора и «гуська» водородом в течение 10 минут со скоростью, обеспечивающем режим кипящего слоя.
- 3) Включение термостата и его нагревание до температуры 78 °С.
- 4) Нагревание реактора до 600 °С и восстановление кобальта при этой температуре до металла в течение 30 минут.
- 5) В реактор запускали пары этилового спирта в токе водорода и проводили синтез углеродных нанотрубок в течении 60 минут.
- 6) Отключение «гуська», продувка системы при нагретом реакторе.
- 7) Охлаждение реактора до комнатной температуры в токе водорода.
- 8) Выгрузка катализатора.

Таким образом, были синтезированы образцы КСК-2, АСГ-800 и АСГ-900, содержащие углеродные нанотрубки.

3.2.3. Методика синтеза композитных материалов, содержащих углеродные нанотрубки в кремнеземной матрице

Для синтеза композита использовались различные нанотрубки (Bayer, Dealtom и Таунит) и аэросил марки А-380.

Приготовление сорбентов на основе аэросила А-380 и углеродных нанотрубок происходило в следующие этапы:

1. Брали навески 5 г УНТ и 5г аэросила А-380 в соотношении 1:1 и активно перемещивали в ступке в течении 10-15 минут.
2. Проводили помол полученной смеси в планетарной шаровой мельнице РМ 100 СМ с добавлением воды.

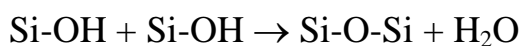
Режим помола: $n = 350$ об/мин; $t = 1,5$ ч (30 минут сухой помол, 1 ч помол с добавлением воды $V = 30$ мл); масса мелющих тел $m = 50,020$ г. Соотношение массы материала к массе мелющих тел составляло 1:5. Помол производили в стальном стакане.

3. Сушка в сушильном шкафу $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 1$ час.
4. Фракционирование с помощью набора сит и отбор.

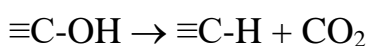
Полученные образцы аккуратно измельчали в ступке и пропускали через набор сит. Затем отбирали фракцию 0,2-0,5 для дальнейшего исследования сорбционных свойств.

5. На заключительной стадии проводили прокаливание в токе азота в течение 1 часа, при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В процессе сушки и прокаливания происходит удаление физически-связанной воды и дегидроксилирование поверхности [74], образование химических связей между глобулами SiO_2 в результате реакции:



С поверхности УНТ при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ удаляются кислородсодержащие соединения [84].



В результате УНТ закрепляются в матрице, состоящем из глобул SiO_2 . При этом существенно повышается механическая прочность композитов. Таким образом были получены образцы композиционных сорбентов на основе УНТ и аэросила А-380 (МУНТ Dealtom@А-380, МУНТ Bayer@А-380, и МУНТ Таунит@А-380).

Полученные композиты покрывали дополнительно пироуглеродом для блокирования гидрофильных центров поверхности кремнезема, которые могли бы ухудшить характеристики сорбента в процессе концентрации токсиантов.

6. Модифицирование поверхности пироуглеродом проводили на установке, изображенной на рис 22, по аналогичной методике, описанной выше. В качестве газа носителя использовали азот, а источником углерода служил пропаргиловый спирт.

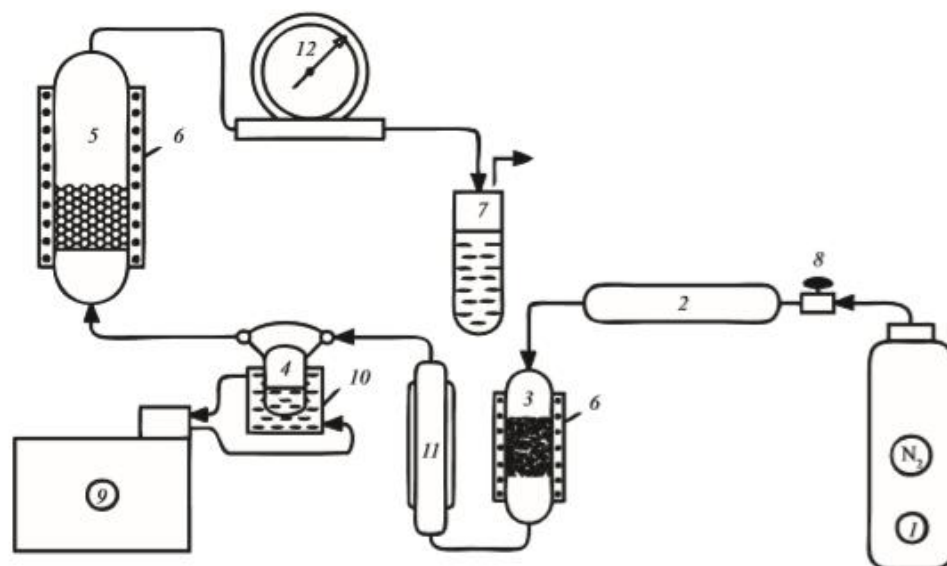


Рис. 22. Схема установки для модифицирования композитов пироуглеродом

1. Баллон с азотом;
2. Сушка с цеолитом;
3. Реометр;
4. «Гусек» с пропаргиловым спиритом;
5. Реактор проточного типа;
6. Обогрев реактора;
7. Сосуд с водой;
8. Кран проточной регулировки;
9. Термостат;
10. Термостатируемая ячейка;
11. Газовый счетчик.

Таким образом, были получены композиционные сорбенты: МУНТ Dealton@A-380 ПУ, МУНТ Bayer@A-380 ПУ, и МУНТ Таунит@A-380 ПУ.

*ПУ-пироуглерод.

3.3. Синтез сорбентов на основе порохрама-3

3.3.1. Модифицирование поверхности порохрама-3 пироуглеродом.

Модифицирование поверхности образцов порохрама-3 пироуглеродом проводили по методике, описанной в пункте 3.1.3.

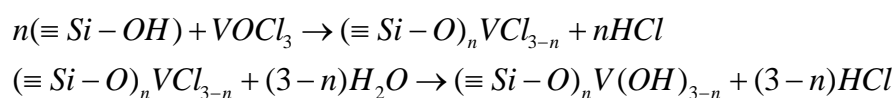
3.4. Синтез ванадиоксидных слоев на порохраме-3 методом молекулярного наслаивания

Порохрам-3 представляет собой диатомитовый носитель для хроматографии, состоящий в основном из SiO_2 . Перед синтезом ванадиоксидных слоев, поверхность порохрама гидроксильировали и очищали путем кипячения в 2н растворе HCl в течение 2 ч, а также путем кипячения в дистиллированной воде в течение 4 часов.

Для модифицирования поверхности порохрама-3 оксидными слоями ванадия методом молекулярного наслаивания в качестве реагента использовали оксид ванадия. Синтез осуществлялся на установке, представленной на рисунке 23. Конструкция установки позволяет проводить реакции взаимодействия оксогалогенидов с поверхностью кремнезема (порохрама-3) в среде азота.

Синтез проводился по методике [83] Азот поступал из балона (1) в систему, осушался цеолитом и оксидом фосфора (V) (2) (3), проходил через «ловушку», охлаждаемую жидким азотом и насыщаясь в гуськах парами реагентов (4) (5), поступал в разъемный обогреваемый (7) реактор проточного типа (6). Температура в реакторе 200 °С. Синтез проводили в течении 2 часов. Удаление остатков, не прореагировавших реагентов, а также паров HCl , образующихся в результате реакции, проводилось в токе сухого азота при той же температуре. Гидролиз проводили в течении часа при температуре 200°С.

Схему реакции, согласно [83], можно представить следующим образом:



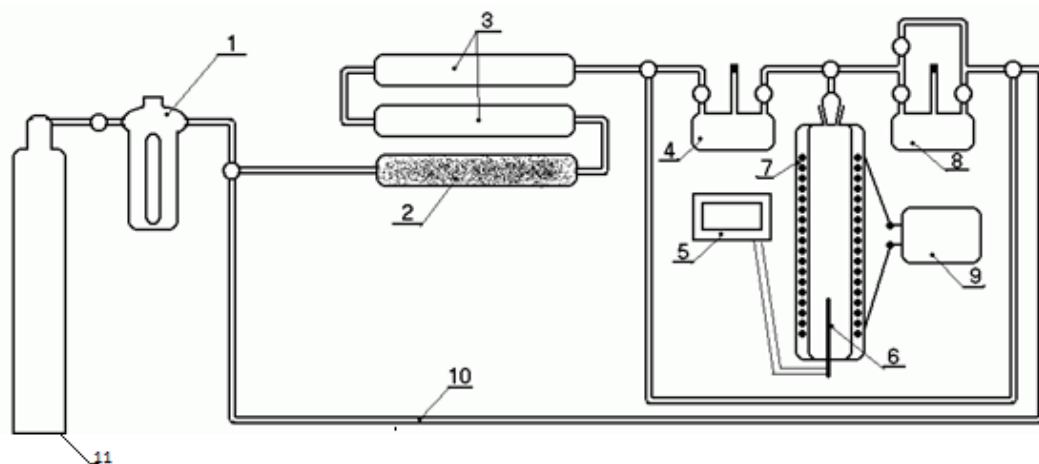


Рис.23. Схема установки. 1-реометр; 2,3 –осушители газа; 4- испаритель с реагентом; 5- потенциометр; 6- термопара; 7 – кварцевый реактор; 8- испаритель с водой; 9 –регулятор напряжения; 10 – линия неосушенного газа-носителя; 11- балон с N_2 .

3.5.Определение содержания ванадия на поверхности порохла-3

Содержание ванадия определяли фотоколориметрически с H_2O_2 , предварительно окислив V (IV) до V(V). Определение проводили по методике описанной в [84]. Навеску образца массой 0,4412 г помещали в колбу, добавляли 20 мл 2н. раствора H_2SO_4 и нагревали на водяной бане в течении ~40 минут. Затем раствор сливали в колбу на 100 мл, а к оставшемуся образцу добавляли 3% перекись водорода и доводили до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре (КФК 2МП), при длине волны 440нм. Концентрацию ванадия определяли по калибровочной кривой, для построения которой использовали точную навеску V_2O_5 . Оксид ванадия растворяли в разбавленной водой серной кислоте (1:1) при нагревании на водяной бане.

Воспроизводимость и погрешность значений величин, определяемых во время анализа, представлены в таблице 4. Были рассчитаны значения выбо-

рочной дисперсии (\overline{S}^2), среднеквадратическое отклонение отдельного измерения (\overline{S}), вероятное квадратическое отклонение среднего арифметического (ε), вероятная относительная погрешность (q):

$$\overline{S}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \overline{x})^2}{n - 1};$$

$$\overline{S} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \overline{x})^2}{n - 1}};$$

$$\varepsilon = \frac{t_{\alpha, k} * \overline{S}}{\sqrt{n}};$$

$$q = \frac{\varepsilon}{X} \cdot 100\%$$

Таблица 4. Воспроизводимость экспериментальных данных при концентрации ванадия.

№	X_i , ммоль/г	$X_i - X$	$(X_i - X)^2$	X	S^2	S	ε	q , %	X , ммоль/г
1	0,0056	0	0	0,0056	0,00000005	0,000071	0,000177	3,15	0,0056±0,0001
2	0,0056	0	0						
3	0,0057	0,0001	0,00000001						

3.6. Методика исследования сорбционных свойств композитов.

Оценку эффективности исследуемых сорбентов проверяли путем пропускания газовых смесей содержащих бутанол-1 с концентрацией 50 мг/м³ и фенол-100 мг/м³. Эти модельные газовые смеси получали путем пропускания воздуха через водные растворы бутанола-1 и фенола с концентрацией 1 г/л и 5 г/л соответственно, согласно методике [100]. Установлено, что в выбранном

диапазоне объемных скоростей потока воздуха (30-100) см³/мин обеспечивается равновесное распределение тестовых веществ между водной и газовой фазами и постоянство их концентрации в насыщенной газовой фазе. Об этом можно судить по постоянству концентрации аналитов в потоке модельных парофазных смесей, получаемых при различных скоростях потока воздуха.

Для определения эффективности сорбентов при хроматографическом исследовании требовалась предварительная подготовка колонки. Пропускание модельных газовых смесей с заданным расходом происходило через металлические колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм, заполненные навесками сорбентов с размером частиц 0,2-0,5 мм. (Рис.25) С целью предотвращения проскока сорбента из колонки в пропускаемый раствор, в колонку с двух сторон закрывали «заглушками», стекловолокном. Для контроля полноты сорбции отбирали порции газовой фазы на выходе из колонки и с помощью газового хроматографа «Кристалл-5000.2» («Хроматэк», Россия) определяли в них концентрации аналитов (Рис.24)

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.

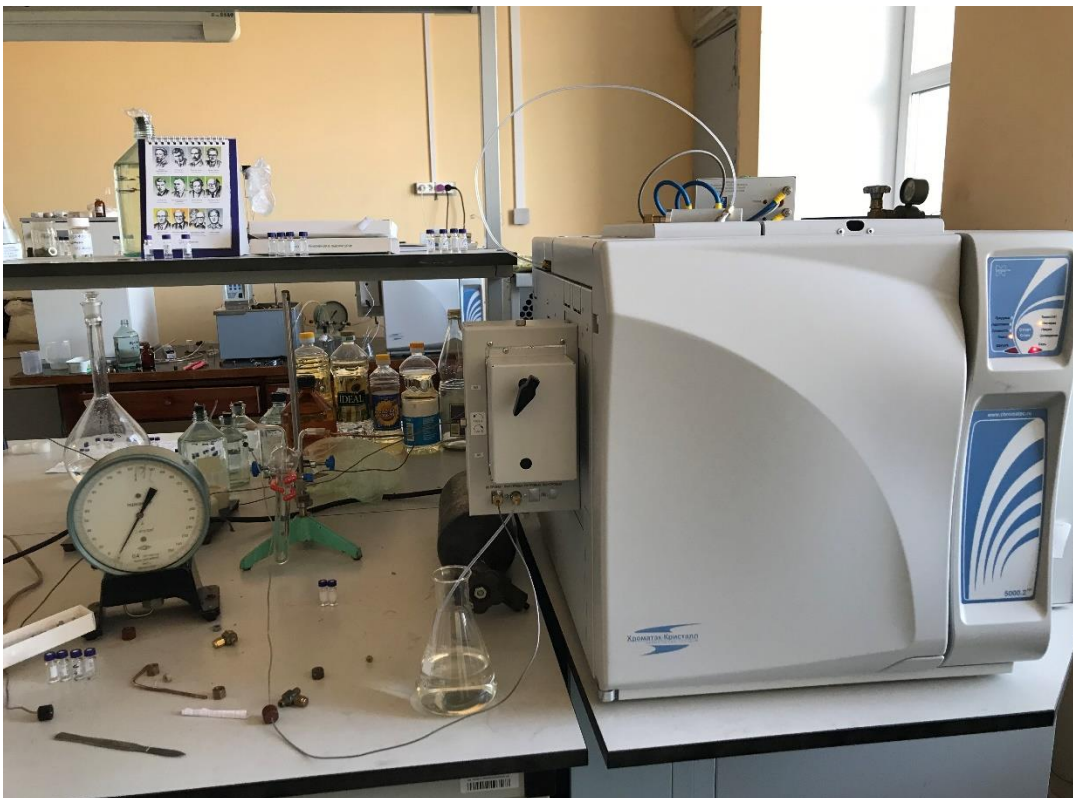


Рис.24. Установка для хроматографического исследования сорбционных свойств образцов.

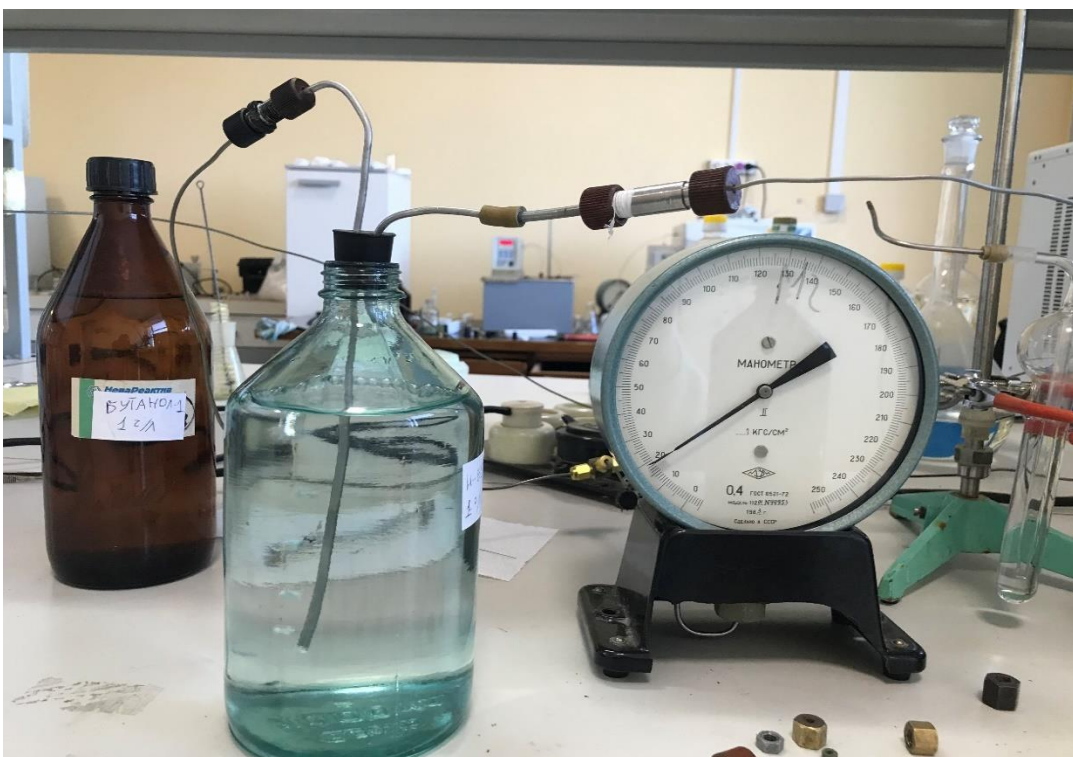


Рис.25. Колонка для хроматографического концентрирования аналитов.

3.7. Определение удельной поверхности методом Клячко-Гурвича.

Наиболее распространенным методом определения удельной поверхности твердых тел является метод БЭТ. Однако, метод БЭТ имеет ряд недостатков, такие как, например, для многих твердых тел величина C (энергетический параметр) довольно большая (~ 100). Поэтому, учитывая величину C , мы можем существенно упростить уравнение БЭТ и график БЭТ будет проходить через начало координат. В связи с этим, для определения удельной поверхности достаточно сделать одно измерение. Таким образом, метод БЭТ преобразуется в метод единственной точки, одним из вариантов которого является метод Клячко-Гурвича.

Определение поверхности методом Клячко-Гурвича заключается в определении адсорбции воздуха образцом при температуре жидкого азота. Используя стандартную навеску образца, можно по разнице давлений при адсорбции стандартном и исследуемым образцом определить удельную поверхность образца по формуле:

$$S_x = \frac{m(\Delta P_x - \Delta P_0)}{S_{ст}(\Delta P_{ст} - \Delta P_0)},$$

где ΔP_x и $\Delta P_{ст}$ - падение давления в газовом резервуаре при адсорбции образца и стандарта в соответствии; ΔP_0 – падение давления за счет охлаждения самой ампулы при том же исходном давлении в системе; $S_{ст}$ – полная поверхность стандарта; S_x – удельная поверхность образца; m - масса образца.

[82]

Таблица 5. Воспроизводимость результатов.

№	X_i , ммоль/ г	$X_i - X$	$(X_i - X)^2$	\bar{X}	S^2	S	ϵ	q , %	\bar{X} , ммоль/г
1	153	-0,3	0,09	153	12,3	3,5	8,7	5,7	153±6
2	150	-3,3	10,89						
3	157	3,7	13,69						

3.8. Термогравиметрический анализ

Для исследования термической стабильности образцов и определения содержания углерода использовали термогравиметрический анализ. Наблюдали изменения массы образцов от температуры полученных для композитов.

Анализ проводили на приборе для термических испытаний материалов SETSYS Evolution 16 (Setaram, Франция) в температурном диапазоне $T = 20-900^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составила 10°C в минуту.

3.9. Методика исследования морфологии поверхности

Исследование морфологии поверхности проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на устройстве Zeiss Supra 40VP с напряжением 10кВ.

Принципиальная схема сканирующего электронного (рис.26) микроскопа состоит из источника электронов, оптической системы для фокусировки электронов и сканирования (электронной колонны), камеры с образцом и детекторов для регистрации сигнала, а также системы откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе [86].

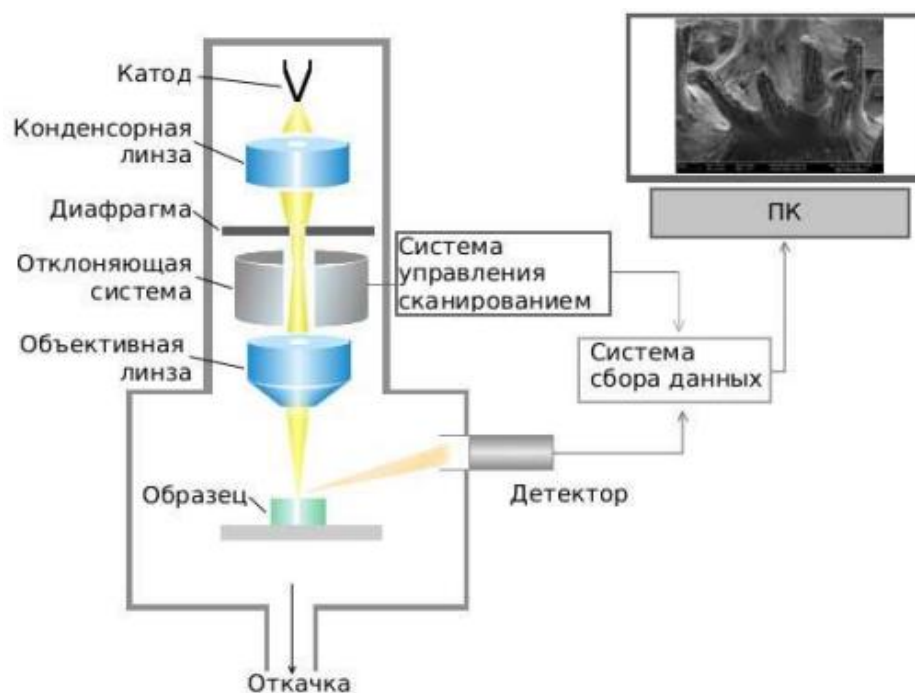


Рис. 26. Схема сканирующего электронного микроскопа [86]

На поверхности образца фокусируется пучок электронов с энергией в диапазоне от нескольких сотен эВ до 50 кэВ. Далее поверхность сканируется с помощью системы отклоняющих катушек. Когда электроны сталкиваются с поверхностью и проникают в нее, происходит ряд взаимодействий, которые приводят к эмиссии электронов и фотонов из образца. При попадании эмитированных электронов в катодно-лучевую трубку в ней формируются СЭМ-изображения [87].

3.10. Методика исследования пористой структуры

Для определения площади поверхности и исследования пористой структуры композиционных минерально-углеродных сорбентов использовалась автоматизированная система ASAP 2020MP (Micromeritics). Были получены значения удельной площади поверхности, распределение пор по размерам и объем пор.

Определение удельной поверхности производилось по методу БЭТ. В качестве адсорбтива использовался азот.

Метод БЭТ был предложен Брунауэром, Эмметом и Тейлором.. Линейная форма уравнения БЭТ имеет вид [91]:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)p/p_0}{a_m C}$$

где p/p_0 - отношение давления в системе к давлению конденсации,

a — величина адсорбции,

a_m — объем монослоя на поверхности адсорбента,

C — энергетический параметр, представляющий собой отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Анализ пористой структуры проводили по методу ВЈН (Баррета – Джойнера – Халенды). В основе метода лежит допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [92].

Классификация пор по размерам согласно ИЮПАК представлена в таблице 6. Эта классификация основана на том, что каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции [93].

Таблица 6. Классификация пор по размерам

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	<2
Мезопоры (переходные)	2-50
Макропоры	>50

3.11. Атомно-абсорбционный анализ

Атомно-абсорбционный спектральный анализ используется для определения химического состава веществ по атомным спектрам поглощения.

Атомно-абсорбционный анализ – метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении (абсорбции) электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента.

В процессе абсорбции электрон переходит с основного энергетического уровня на более высокий в результате фотонного возбуждения, т.е. облучения светом с определенной частотой. При этом интенсивность возбуждающего света данной частоты уменьшается.

Сравнение с фотометрическим методом показывает, что чувствительность атомно-абсорбционного метода значительно выше.

Исследования проводили на спектрометре МГ А-915М.

4. Результаты исследования и их обсуждение

4.1. Исследование морфологии поверхности композитов

Исследование морфологии поверхности минерально-углеродного сорбента проводили методом СЭМ с целью получения информации о наличии углеродных нанотрубок в композите и характере их расположения относительно кремнеземной матрицы.

1) Композит на основе МУНТ Bayer и аэросила А-380

Микрофотография композита представлена на рис. 27,28.

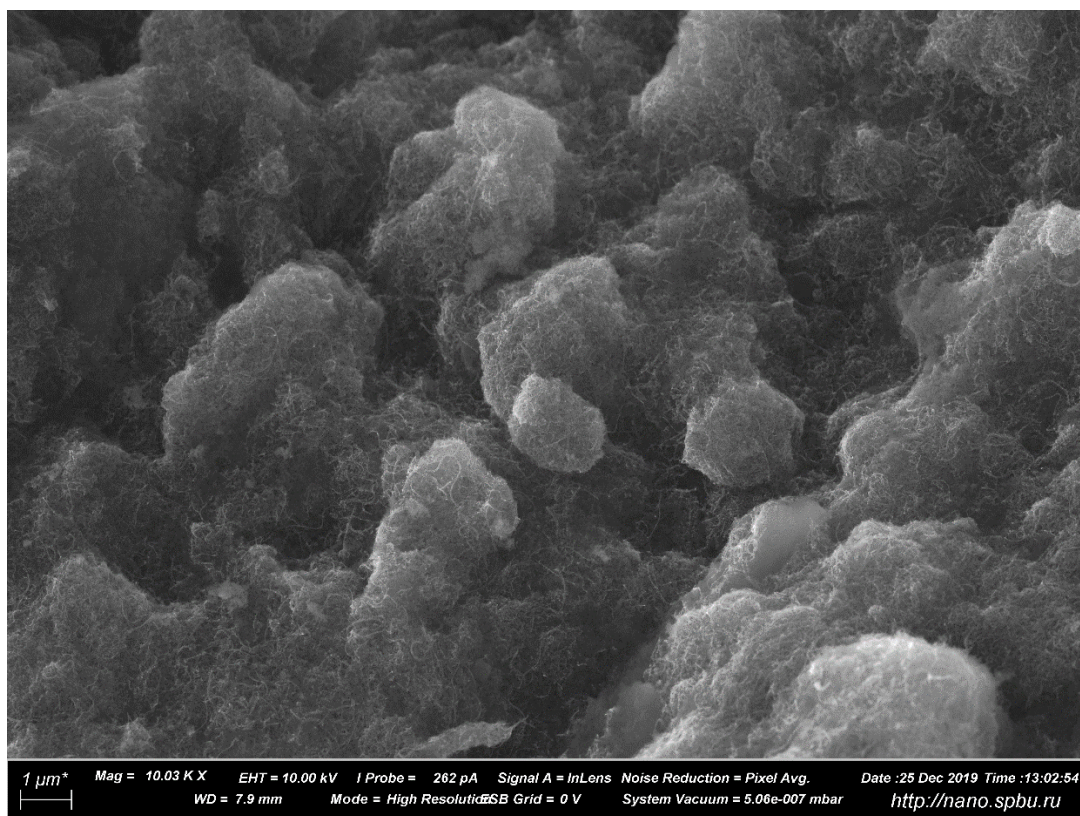


Рис. 27. Электронная микрофотография композита на основе МУНТ Bayer@A-380

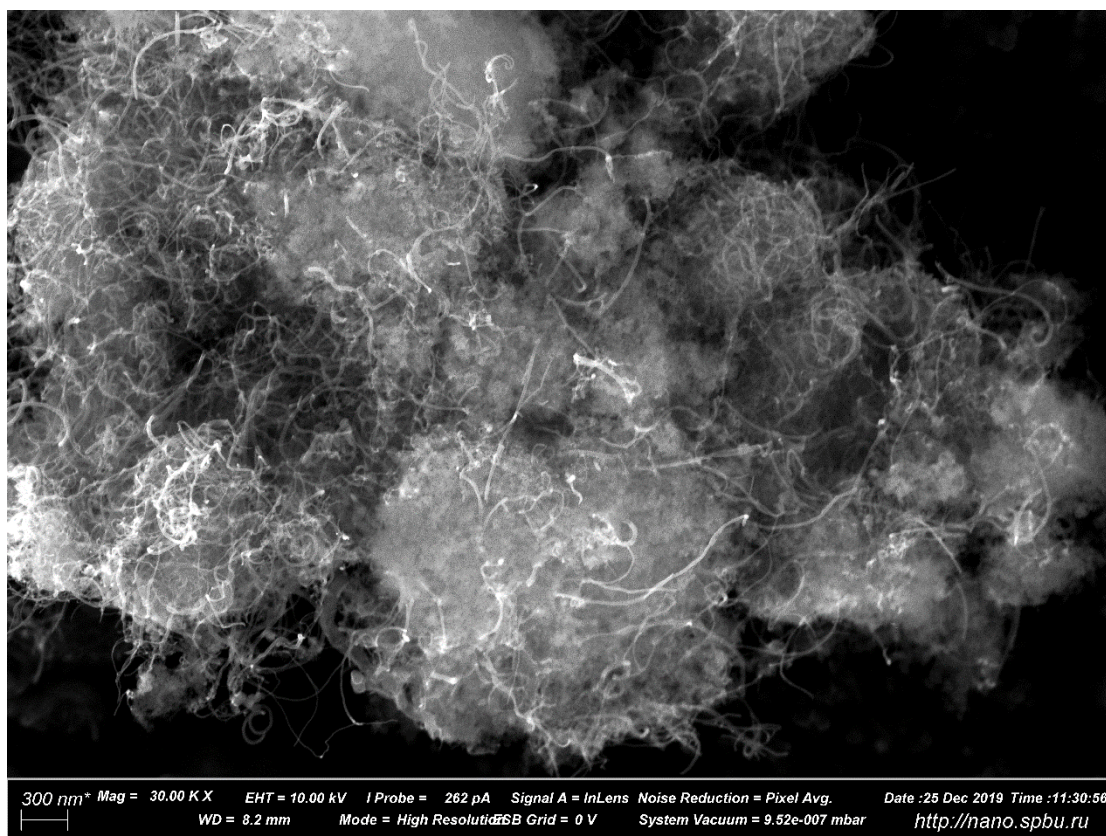


Рис. 28. Электронная микрофотография композита на основе МУНТ Bayer@A-380

На рисунке 27 (МУНТ Bayer@A-380) отчетливо видны частицы композита на поверхности которых присутствуют углеродные нанотрубки. При более высоком увеличении (рис. 27) можно рассмотреть структуру этих частиц. Отметим присутствие глобулярных частиц кремнезема и хаотически расположенных углеродных нанотрубок. Частицы кремнезема образуют агрегаты, в которые закреплены углеродные нанотрубки, при этом, можно констатировать, что механохимическая обработка не приводит к заметной деградации углеродных нанотрубок. Следует подчеркнуть, что на микрофотографиях 27, 28 присутствуют отдельно стоящие углеродные нанотрубки не заблокированные кремнеземным остовом. Очевидно, что часть поверхности УНТ находящихся в составе композита доступна для адсорбции аналитов.

Таким образом, на основе данных СЭМ можно утверждать, что на поверхности композита присутствуют как гидрофобные участки (поверхность

УНТ), так и гидрофильные участки (кремнеземная матрица, представленная глобулярными частицами).

2) Композит на основе МУНТ Таунит и аэросила А-380

Микроструктуру композита на основе МУНТ Таунит и аэросила А-380 можно рассмотреть на рис. 29,30.

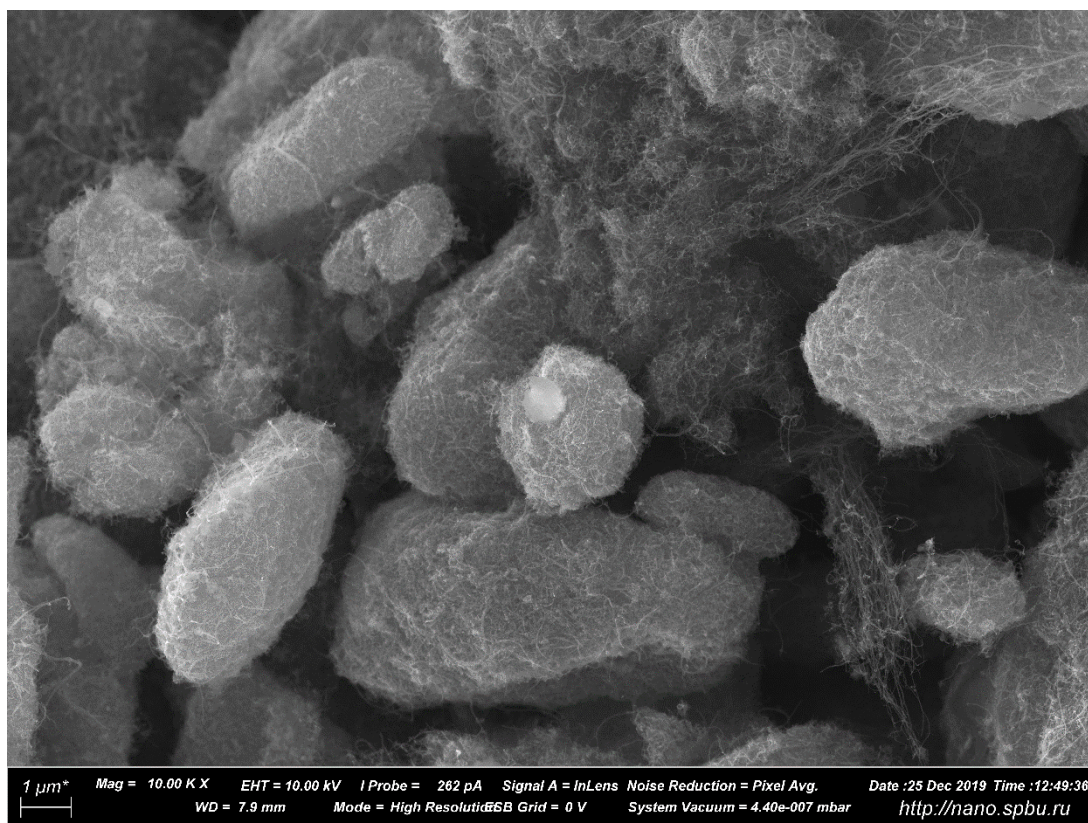


Рис. 29. Электронная микрофотография композита МУНТ Таунит@А-380

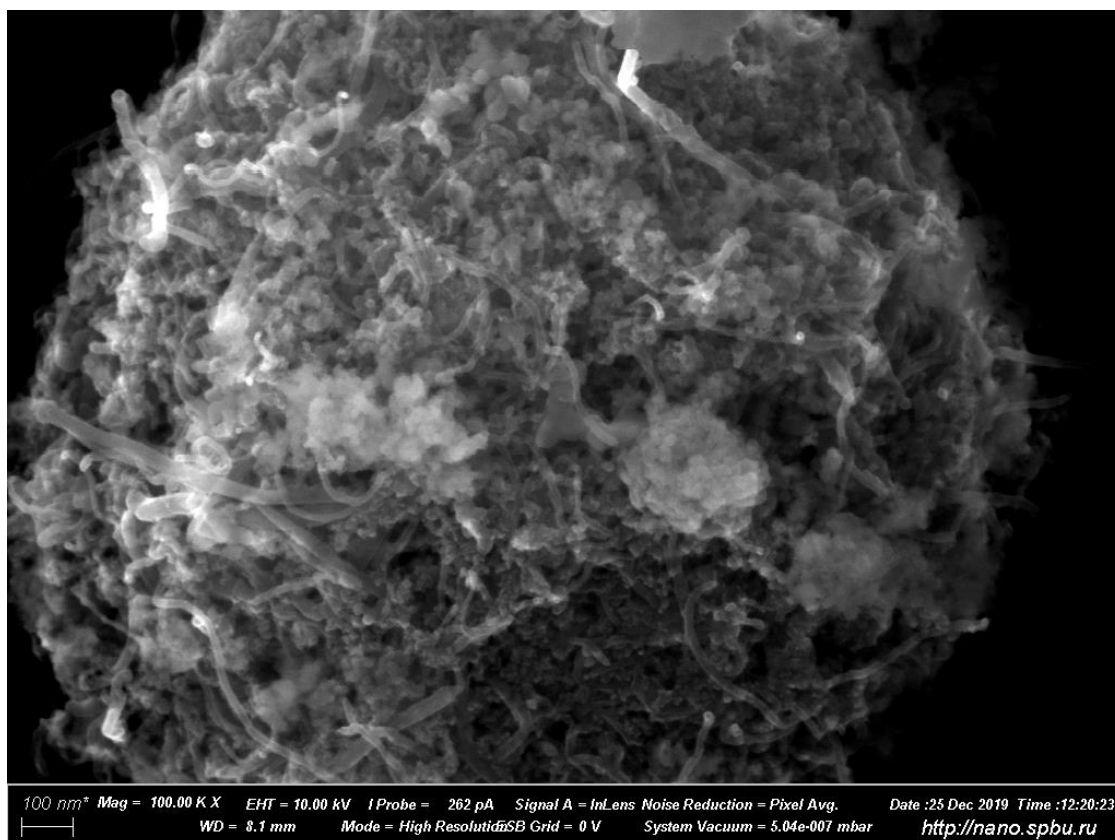


Рис. 30. Микроструктура композита на основе МУНТ Таунит и аэросила А-380

Морфология поверхности композита, на основе МУНТ Таунит, имеет общие черты с морфологией поверхности композита на основе МУНТ Вауег. В этом композите так же присутствуют отдельно стоящие углеродные нанотрубки, скрепленные кремнеземной матрицей. В обоих композитах присутствуют углеродные нанотрубки длиной более 200 нм. Сравнивая микрофотографии композитов, на основе Вауег и Таунит, можно констатировать, что МУНТ Таунит имеют несколько больший разброс по диаметру, чем МУНТ Вауег.

3) Композит на основе МУНТ Dealtom и аэросила А-380

Морфология поверхности композита на основе МУНТ Dealtom и аэросила А-380, представлена на рис.31,32.

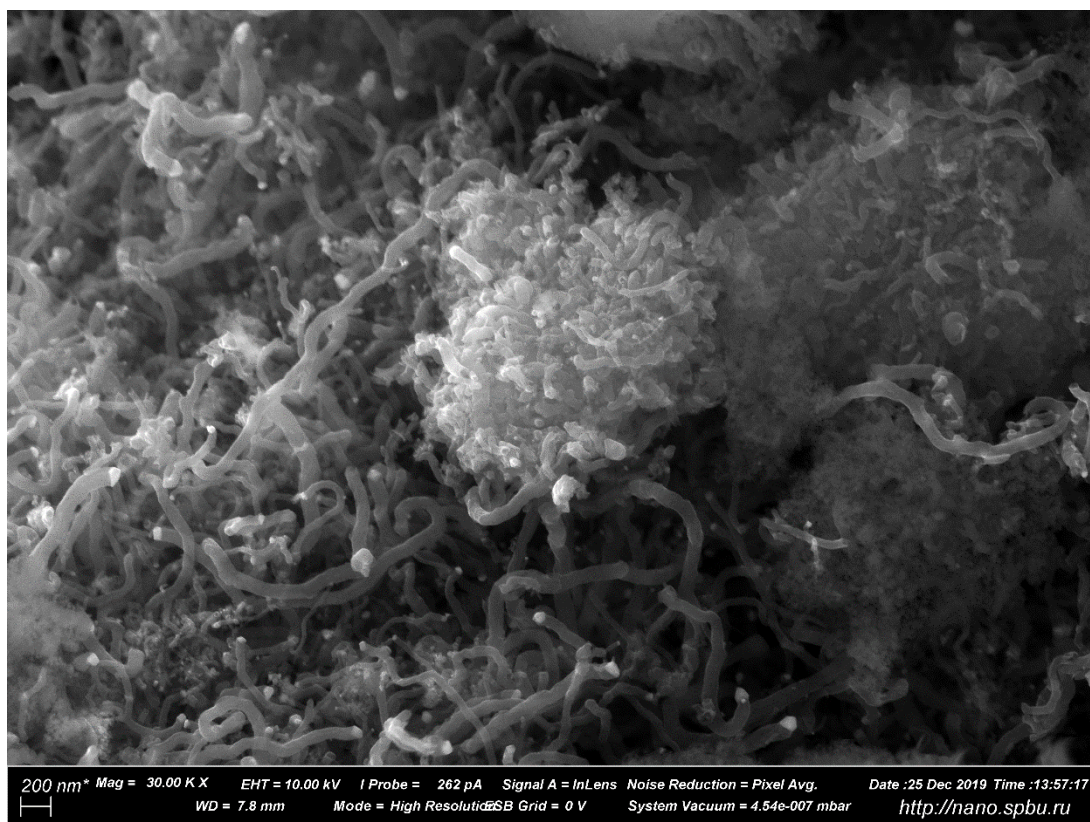


Рис.31. Изображение поверхности композита на основе МУНТ Dealtom@A-380

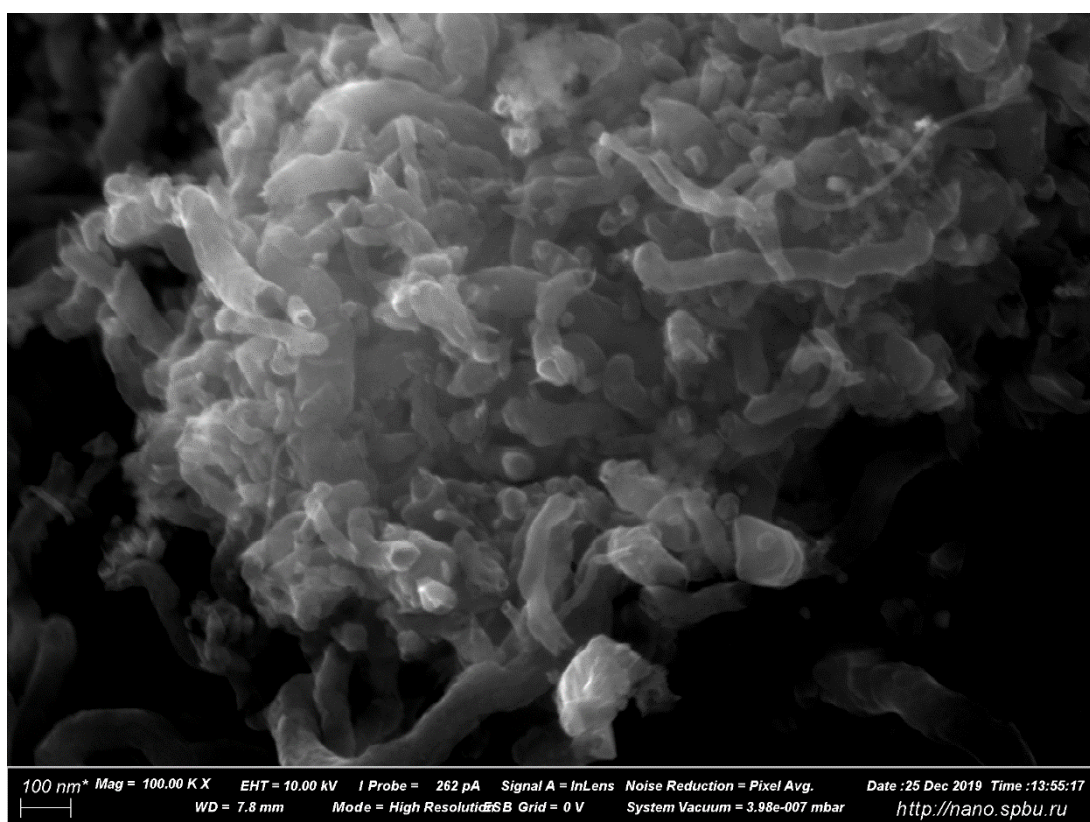


Рис.32. Изображение поверхности композита на основе МУНТ Dealtom@A-380

В композите на основе УНТ Dealtom и аэросила А-380 присутствуют углеродные нанотрубки в сочетании с кремнеземной матрицей, которые очевидно, обеспечивают механическую прочность и размерную стабильность зерен полученного сорбента. Так же подчеркнем, что нанотрубки МУНТ Dealtom в композите имеют значительно больший диаметр чем рассмотренные выше углеродные нанотрубки композитов на основе МУНТ Bayer и МУНТ Таунит. На электронной микрофотографии отчетливо просматриваются открытые концы углеродных нанотрубок Dealtom.

4) Носитель для газовой хроматографии порохрам-3

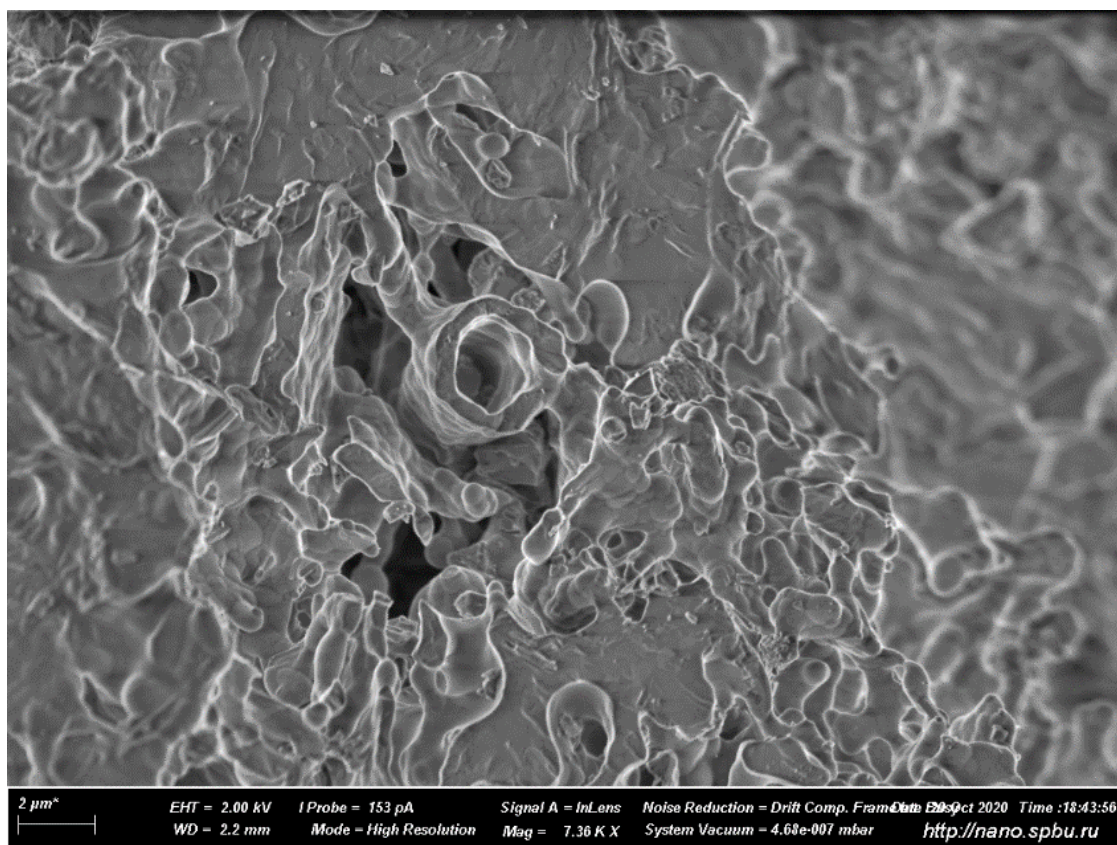


Рис. 33 Электронная микрофотография порохрама-3

На рисунке 33 представлена микрофотография хроматографического материала порохрама-3. Этот сорбент на 96% состоит из кремнезема, но морфология его поверхности существенно отличается от поверхности силикагеля и силохрама, которые имеют глобулярное строение и обла-

дают мезопористой структурой. Порохром-3 получают на основе панцирей ископаемых водорослей- диатомий. Как видно из рис. 33, глобулы в структуре порохрама-3 отсутствуют при этом имеются макропоры диаметром 1-2 мкм. Порохром-3 обладает низкой сорбционной активностью, малой удельной поверхностью, однако этот носитель дает возможность проводить термодесорбцию аналитов.

С целью улучшения сорбционных свойств была проведена модификация поверхности порохрама-3 пироуглеродом.

5) Носитель для газовой хроматографии порохром-3 модифицированный пироуглеродом.

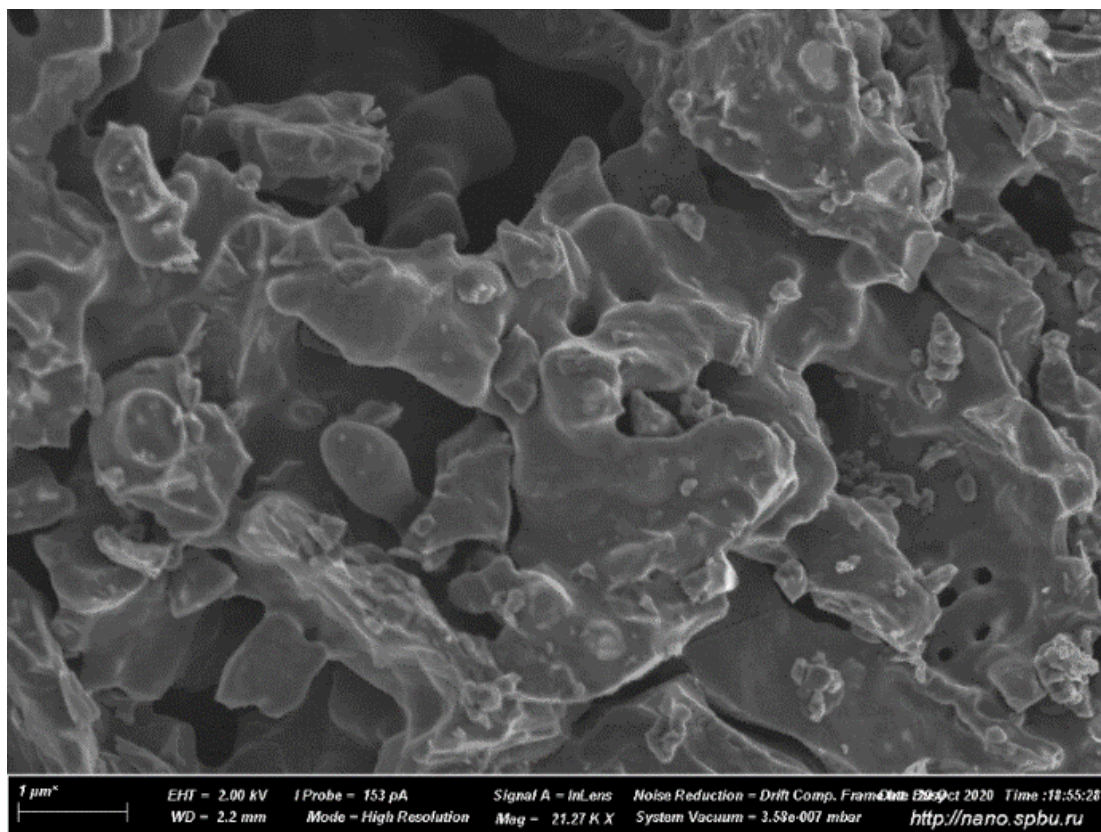


Рис. 34 Микрофотография поверхности порохрама-3 ПУ.

При модифицировании поверхности порохрама-3 пироуглеродом, как видно из рис.34 морфология поверхности существенно не меняется. Можно предположить, что пироугдерод равномерно распределяется по поверхности кремнеземного носителя, при этом поры кремнеземного носителя не блокируются.

б) Порохром-3 модифицированный ванадий-оксидным слоем и пироуглеродом.

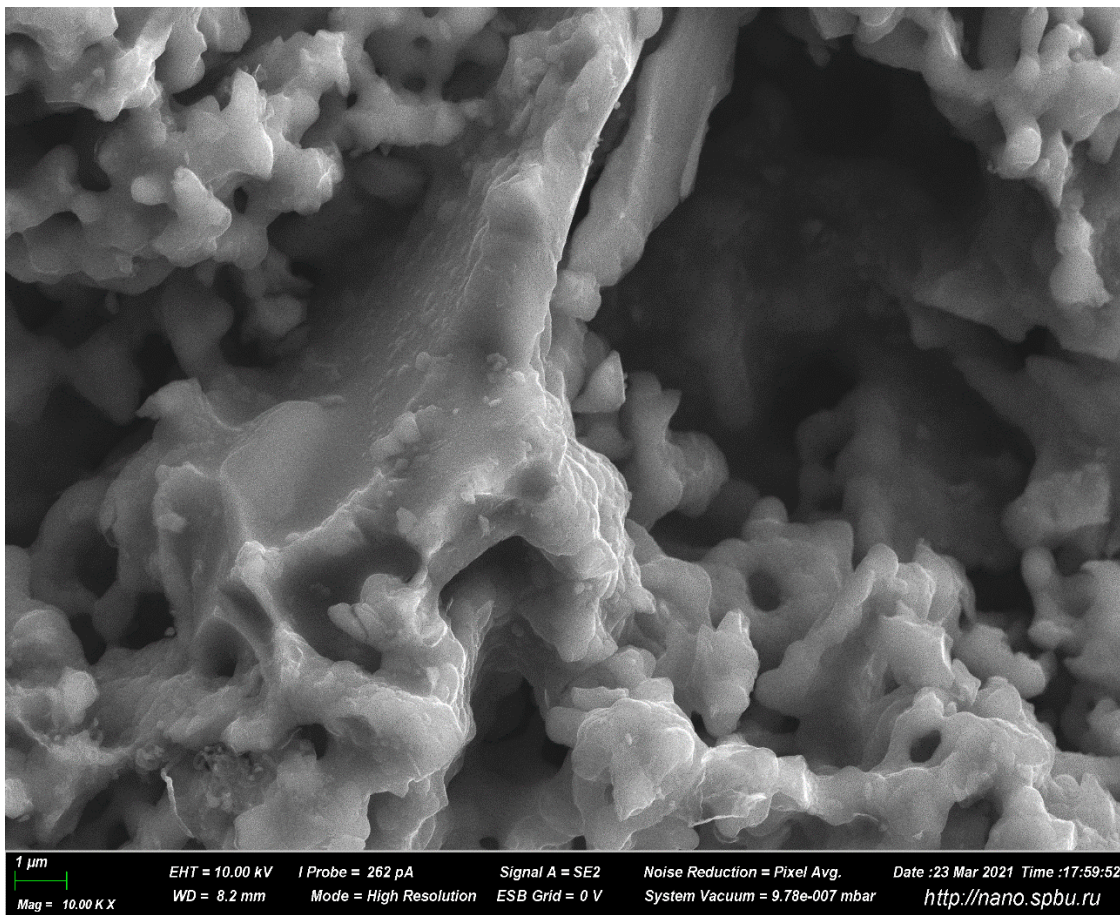


Рис.35 Микрофотография порохрома -3@V ПУ.

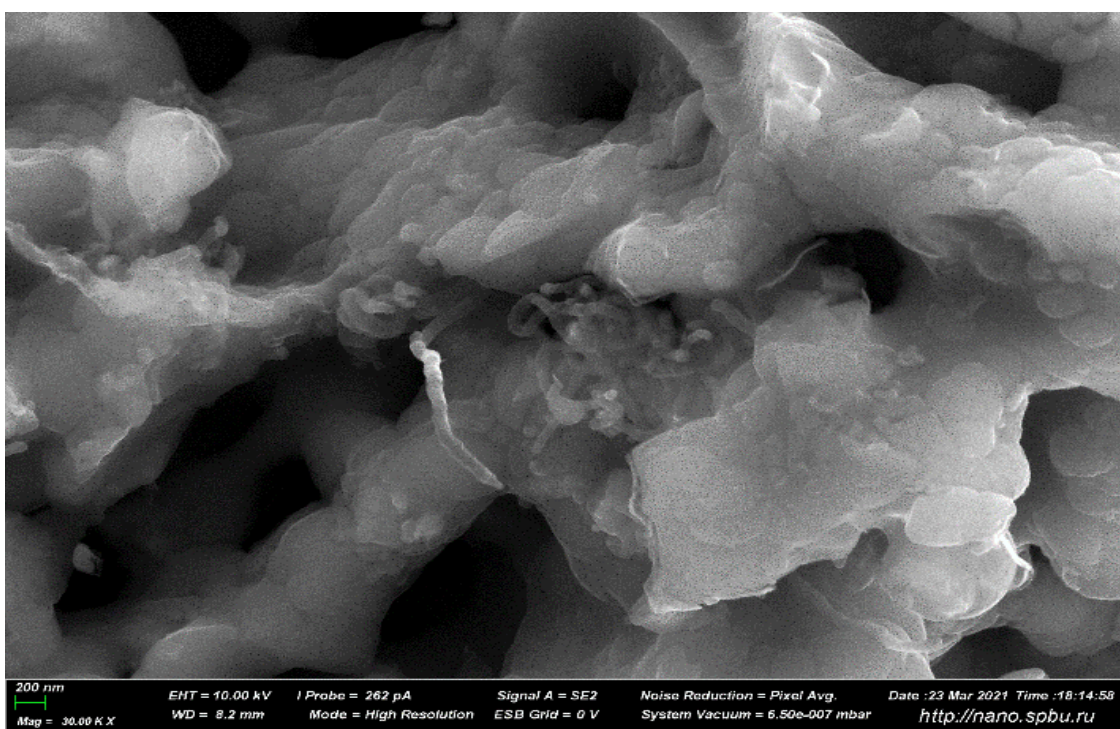


Рис. 36 Микрофотография порохрома -3 +V ПУ

На рис. 35,36 представлена морфология поверхности порохла-3 модифицированного ванадий-оксидными слоями и пироуглеродом, можно заметить, что поверхность существенно изменилась. Наблюдаются графеновые структуры и углеродные нанотрубки. Очевидно, что введение на поверхность порохла-3 ванадий-оксидного слоя способствует образованию этих углеродных наноструктур.

7) Крупнозернистый силикагель крупнопористый (КСК-2) модифицированный углеродными нанотрубками.

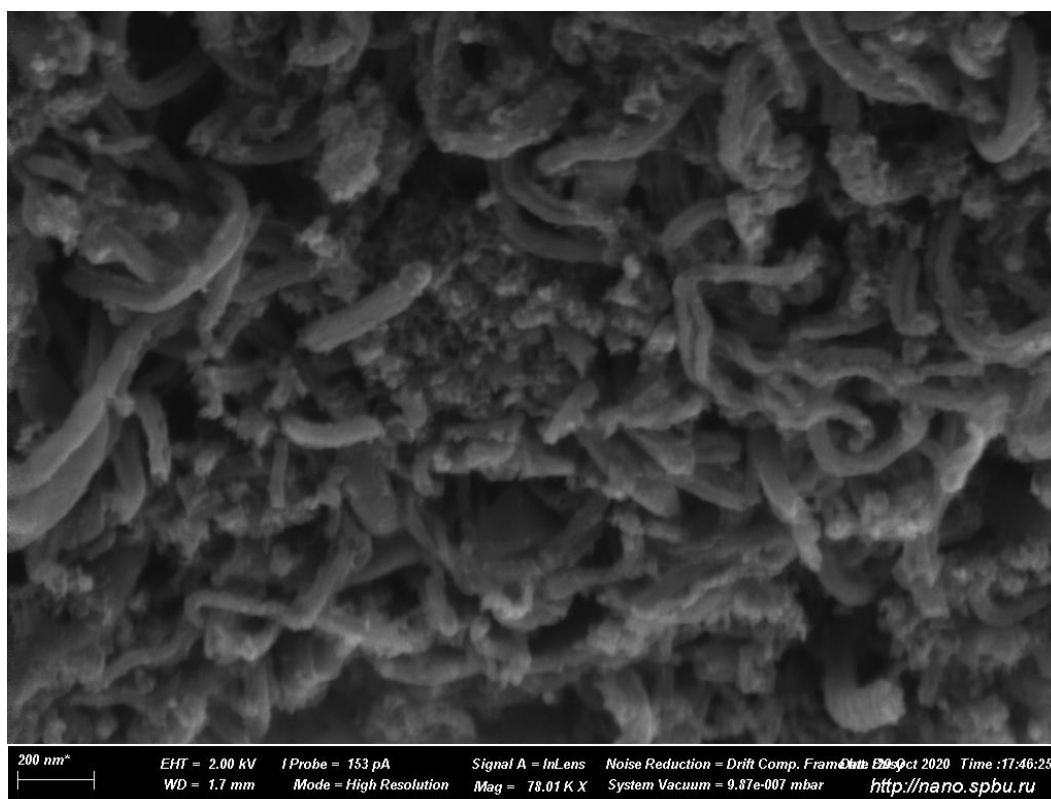


Рис.37 Микрофотография поверхности силикагеля КСК-2 модифицированного углеродными нанотрубками (КСК-2@МУНТ)

Как видно поверхность образца КСК-2@МУНТ покрыта углеродными нанотрубками, различного диаметра (50-100нм).

- 8) Аэросилогель модифицированный углеродными нанотрубками (АСГ-800@МУНТ).

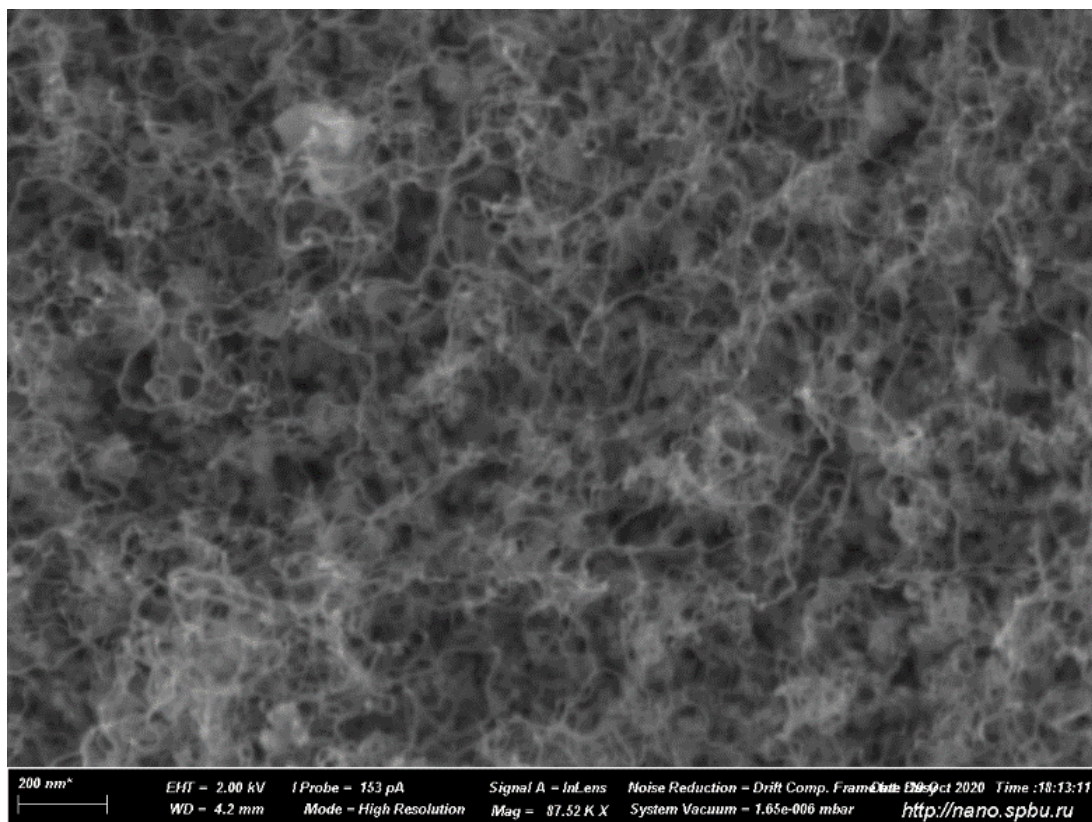


Рис. 38 Микрофотография поверхности аэросилогеля модифицированного МУНТ (АСГ-800@МУНТ)

На рис. 38 представлена поверхность образца АСГ-800@МУНТ покрытая углеродными нанотрубками, однако, стоит обратить внимание, что, по сравнению с образцом КСК-2@МУНТ, углеродные нанотрубки имеют существенно меньший диаметр.

- 9) Аэросилогель после гидротермальной обработкой при $T=900$ °С, модифицированный углеродными нанотрубками (АСГ-900@МУНТ).

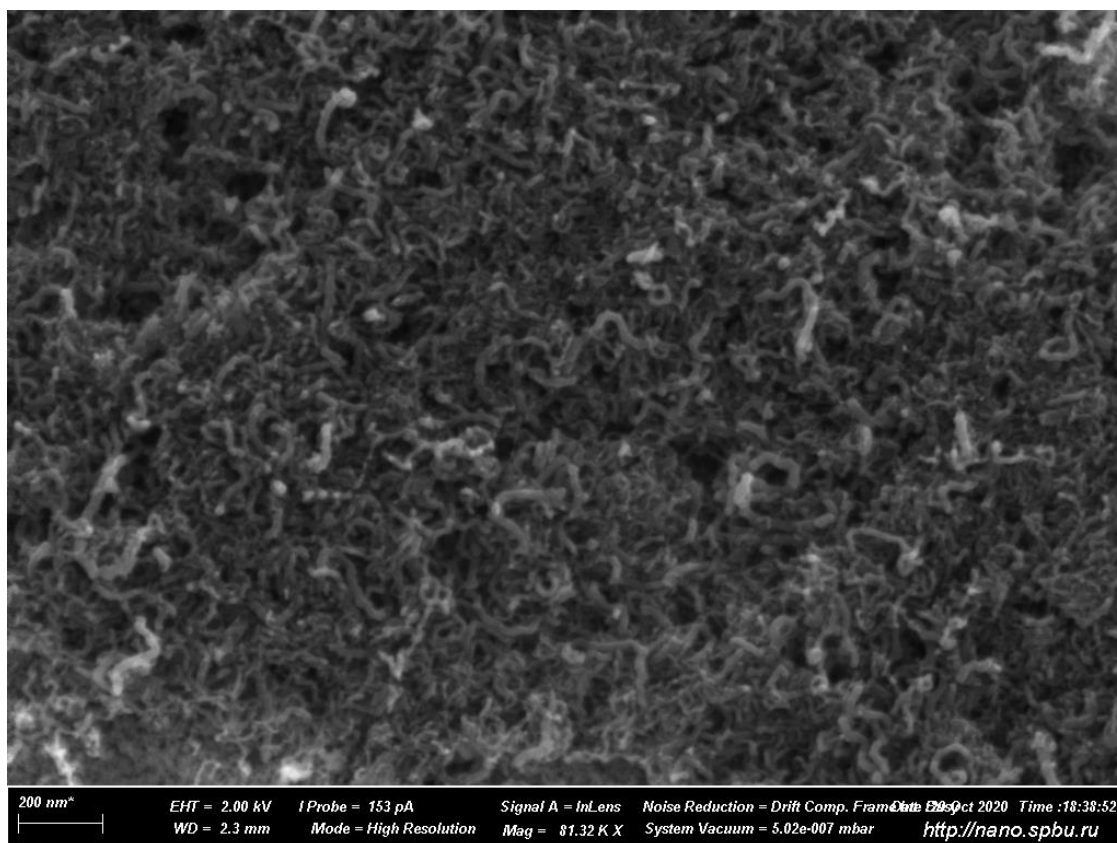


Рис. 39 Микрофотография поверхности аэросилогеля модифицированного МУНТ (АСГ-900@МУНТ)

Поверхность образца покрыта нанотрубками, приблизительно близкого диаметра. Можно предположить, что УНТ равномерно распределились по всей поверхности носителя.

На основе данных сканирующей электронной микроскопии можно заключить, что поверхность образцов АСГ-900@МУНТ, АСГ-800@МУНТ, КСК-2@МУНТ покрыта слоем углеродных нанотрубок и эти сорбенты можно отнести к группе поверхностно-слойных сорбентов, которые нашли широкое применение для анализа токсикантов в объектах окружающей среды. [109]

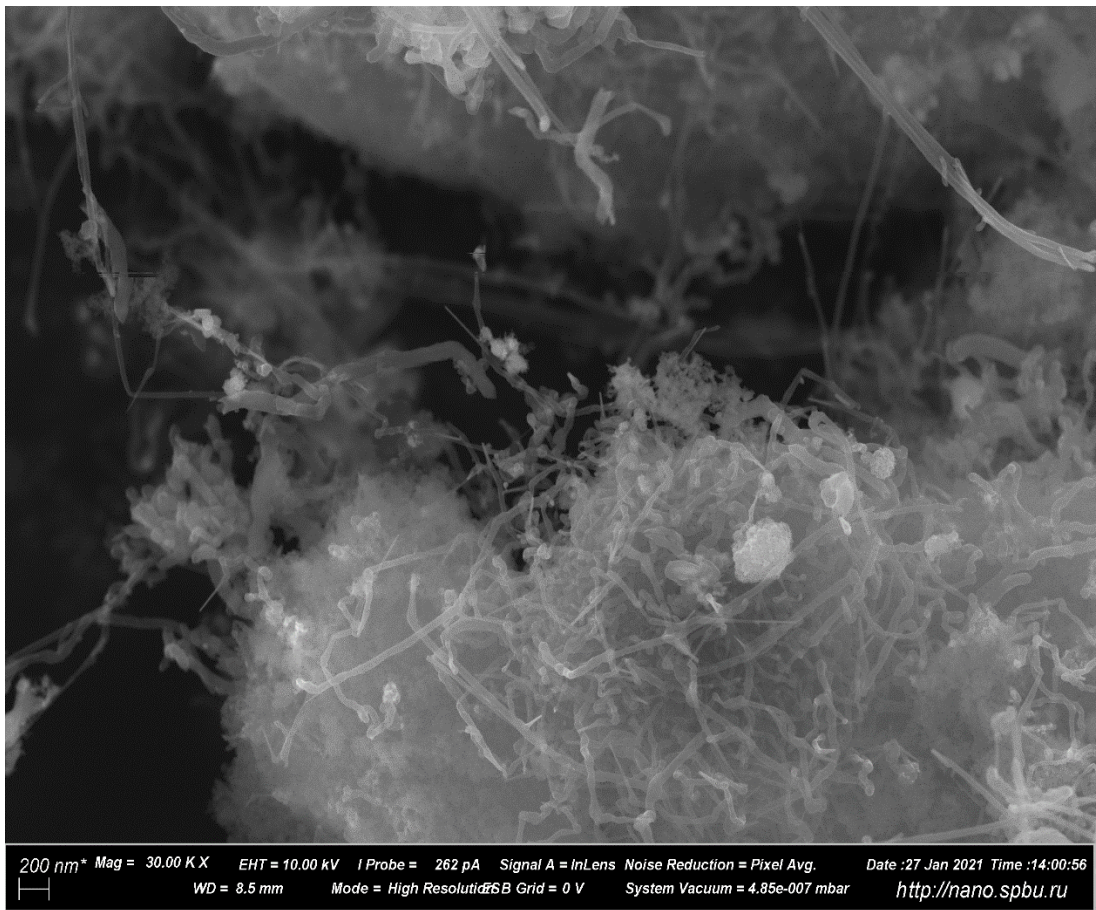
10) К

О

М

П

О



Р

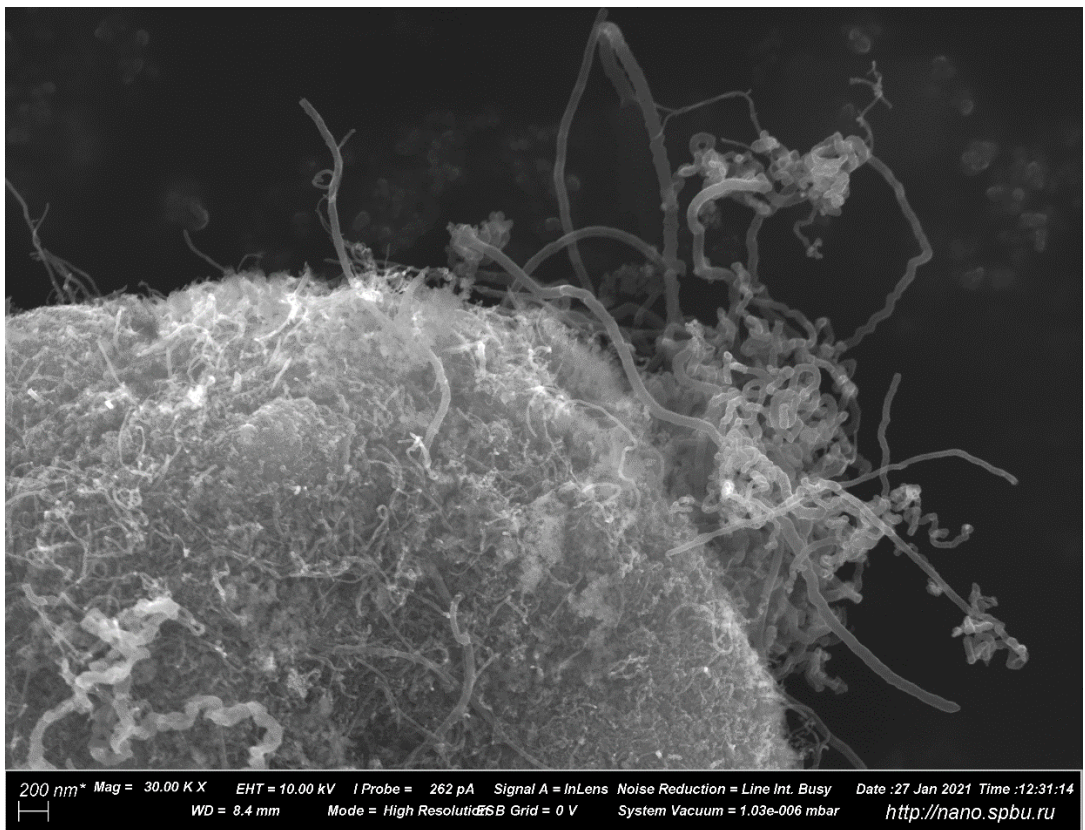


Рис. 41 Микрофотография композита МУНТ Вayer@A-380 ПУ

О
Г
60
р
а
Ф

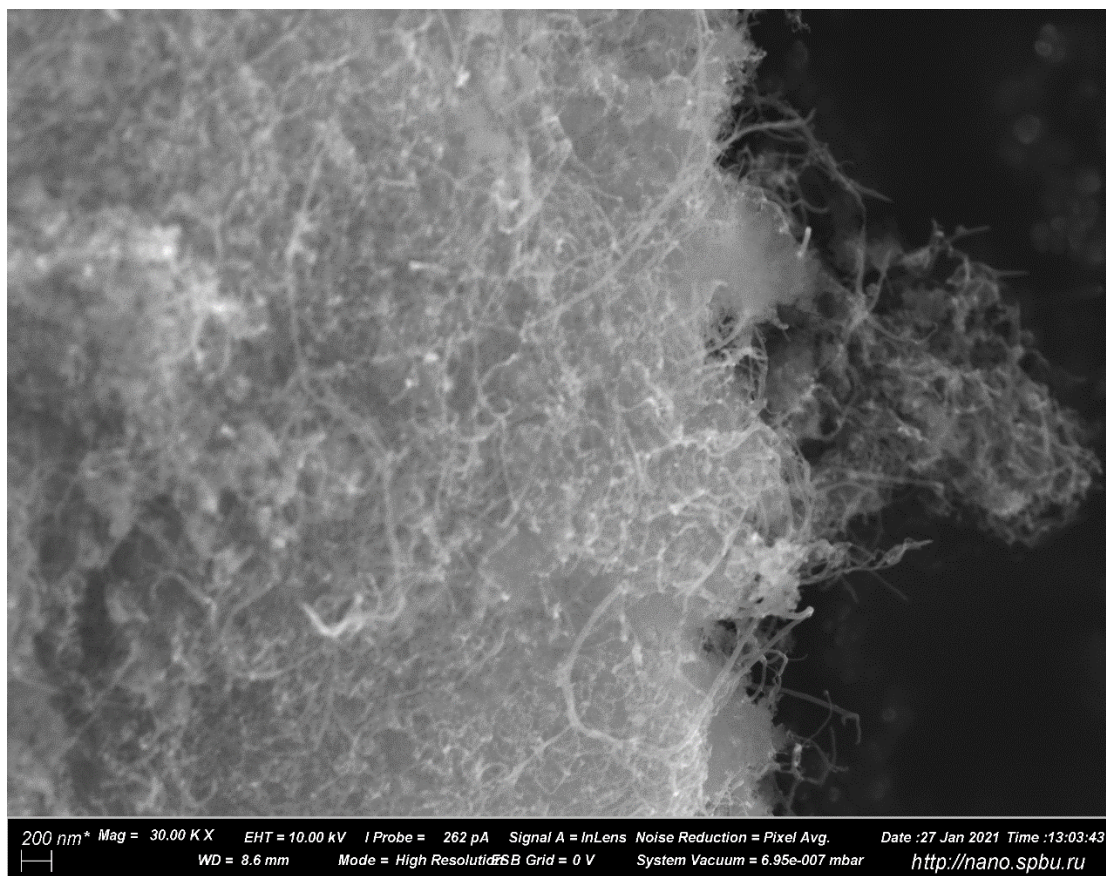


Рис. 42 Микрофотография композита МУНТ Таунит@А-380 ПУ

После дополнительного модифицирования пироуглеродом морфология поверхности композитов существенно не изменилась. На всех образцах присутствуют углеродные нанотрубки, что хорошо видно на микрофотографиях.

Исходя из полученных данных с помощью сканирующей электронной микроскопии, можно сделать вывод, что на всех микрофотографиях видны углеродные нанотрубки, сохраняющие внешние очертания. Благодаря гидрофильности кремнезема и, наоборот, гидрофобности нанотрубок, они скрепляются наночастицами кремнезема. Из чего можно сделать вывод, что кремнезем не закрывает углеродную поверхность композитов, что обеспечивает их сорбционные свойства в процессе улавливания газообразных токсикантов.

4.2 Исследование композитов термогравиметрическим методом

1) Композит МУНТ Bayer@A-380

Термограмма для МУНТ Bayer представлена на рис. 43.

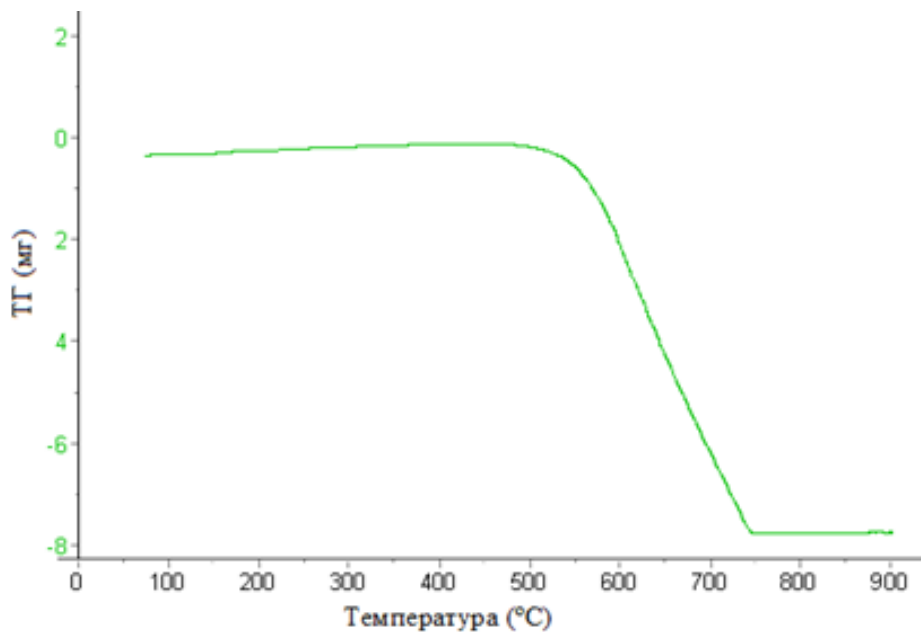


Рис. 43. Термограмма для МУНТ Bayer

Термограмма для композита на основе МУНТ Bayer и аэросила А-380 представлена на рис. 44.

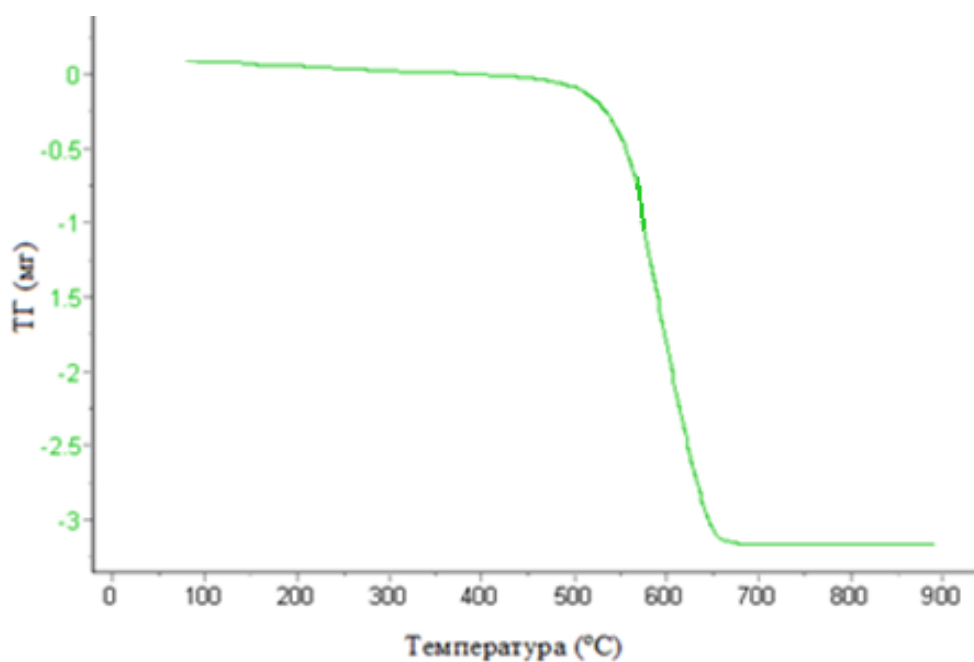


Рис. 44. Термограмма для композита на основе МУНТ Bayer@A-380

2) Композит на основе МУНТ Таунит@A-380

Термограмма для МУНТ Таунит представлена на рис.45.

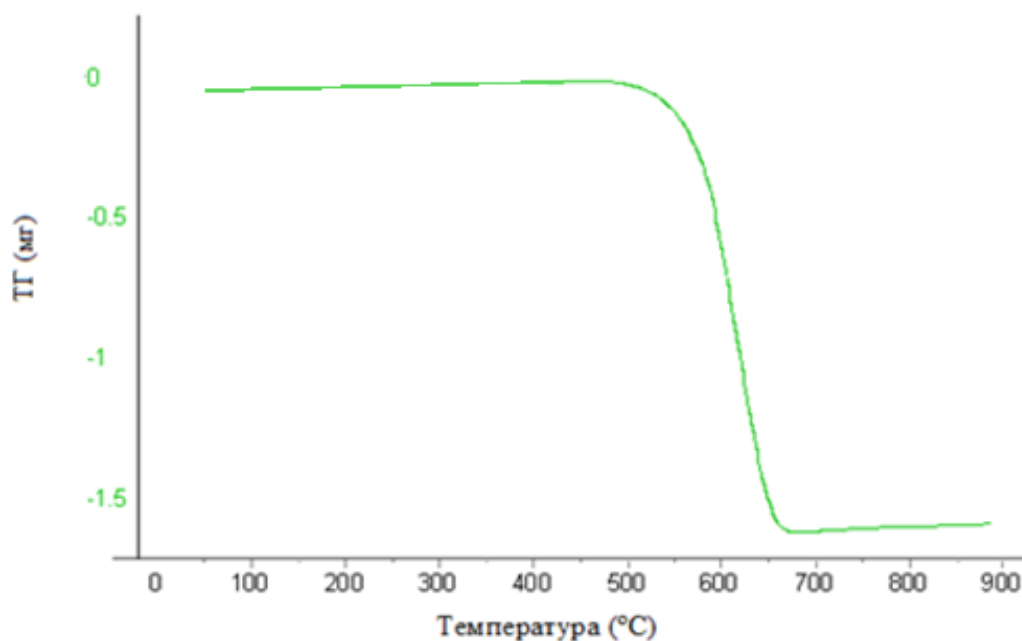


Рис.45. Термограмма для МУНТ Таунит

Термограмма для композита на основе МУНТ Таунит и аэросила А-380 представлена на рис.46.

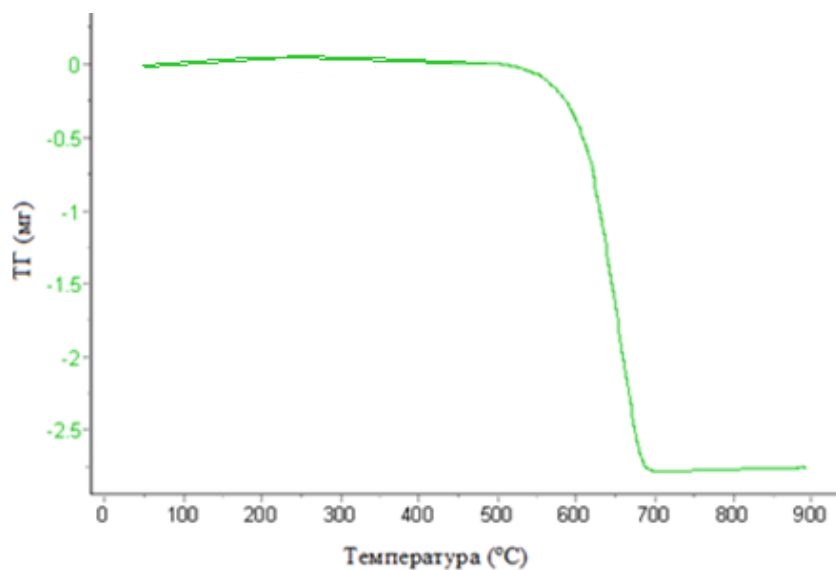


Рис. 46. Термограмма для композита на основе МУНТ Таунит@А-380

3) Композит МУНТ Dealtom +А-380

Термограмма для МУНТ Dealtom представлена на рис. 47.

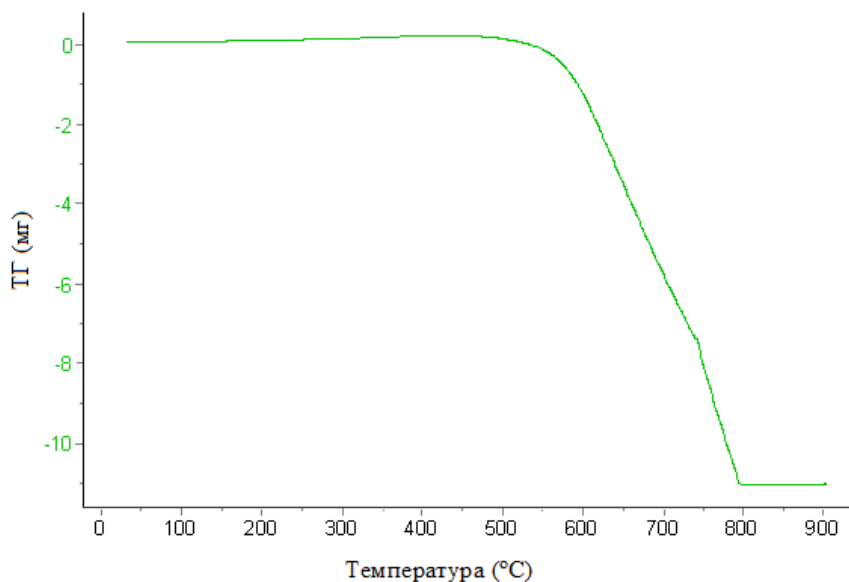


Рис. 47. Термограмма для МУНТ Dealtom

Термограмма для композита на основе МУНТ Dealtom и аэросила А-380 представлена на рис. 48.

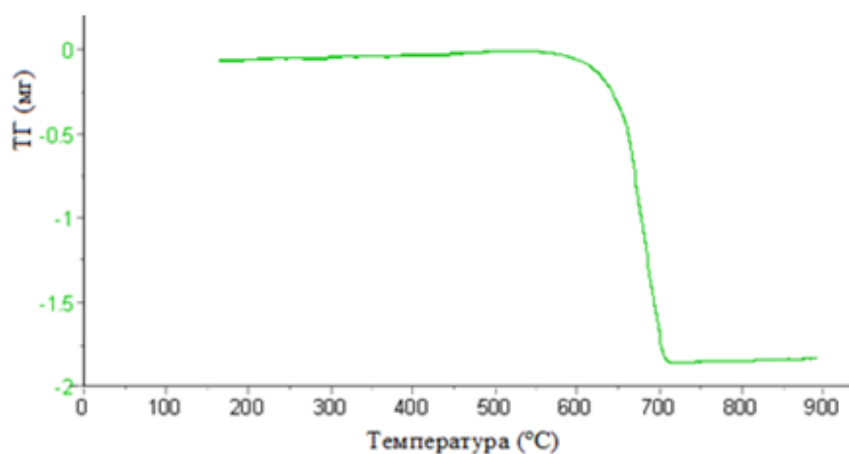


Рис. 48. Термограмма для композита на основе МУНТ Dealtom и аэросила А-380.

4) Носитель для хроматографии порохран-3

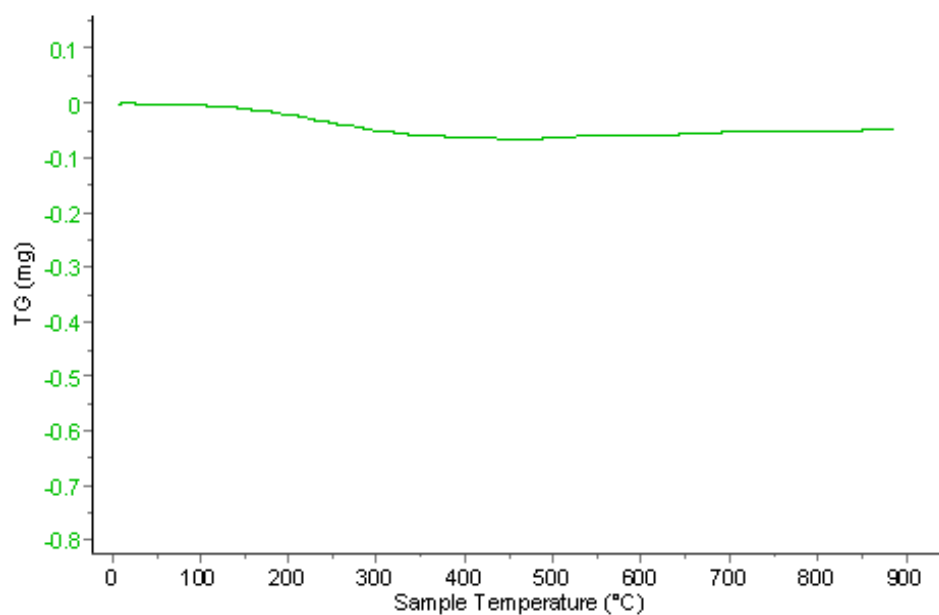


Рис. 49. Термограмма для порохрама-3

5) Похорохрам-3 модифицированный пироуглеродом.

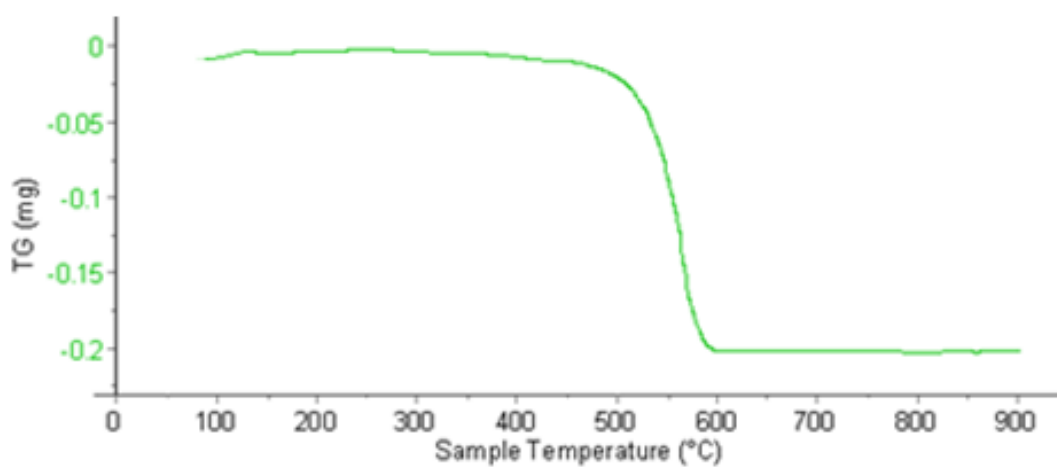


Рис. 50. Термограмма для порохрама-3 ПУ

6) Порохрам-3+V модифицированный пироуглеродом.

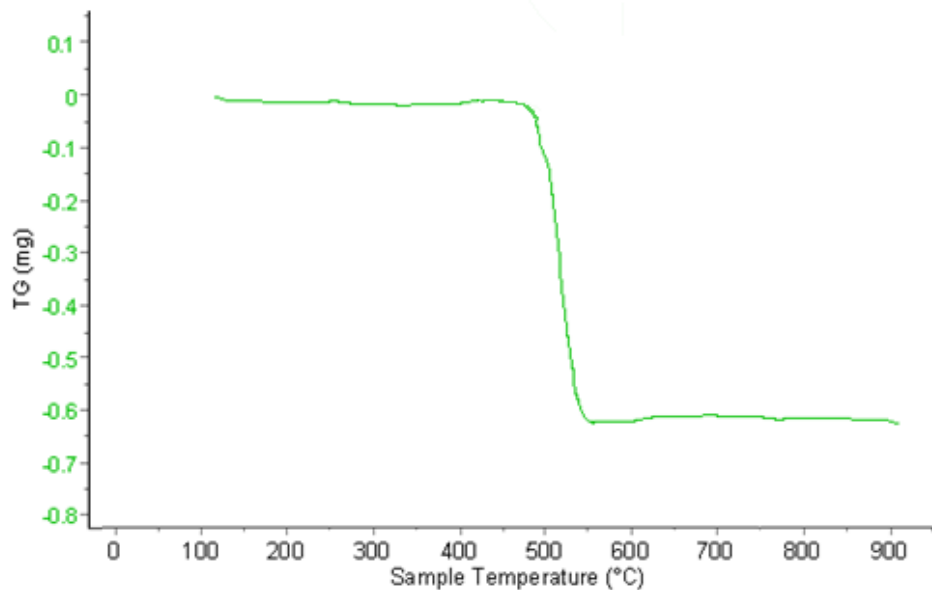


Рис. 51. Термограмма для порохла-3+V ПУ

По результатам термогравиметрического анализа можно сделать вывод, что при введении углеродных нанотрубок в композит практически не изменяется процесс окисления углерода и углеродного продукта. Таким образом, очевидно, что кремнезем не блокирует поверхность углеродного материала, и этот результат соответствует данным полученным методом сканирующей электронной микроскопии.

Термограмма показала, что в области температур $T = 500-800$ °C наблюдается выгорание всей массы образца. Отметим, что интервал типичен для окисления углеродных нанотрубок [94].

Следует подчеркнуть, что МУНТ Dealtom сгорают при более высоких температурах, можно предположить, что это связано с большим диаметром нанотрубок. Более тонкие нанотрубки (МУНТ Bayer и МУНТ Таунит) окисляются при более низких температурах.

7) Композит на основе аэросилогеля, после гидротермальной обработки при температуре 800°C, модифицированного углеродными нанотрубками.

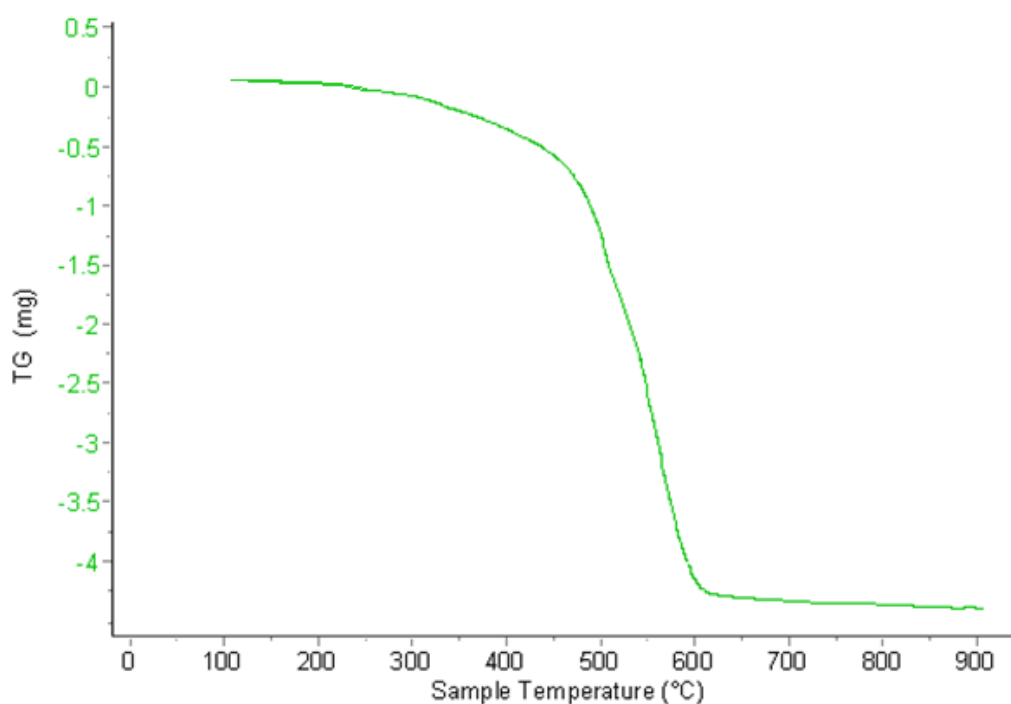


Рис. 52 Термограмма для АСГ-800@МУНТ

8) Композит на основе аэросилогеля, после гидротермальной обработки при температуре 900°C, модифицированного углеродными нанотрубками.

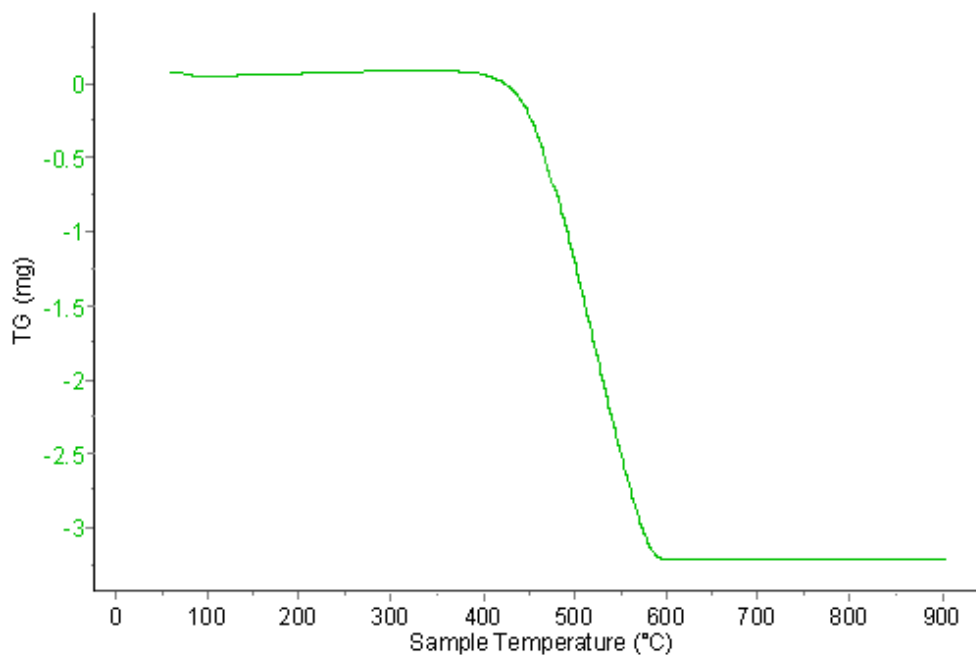


Рис. 53. Термограмма для АСГ-900@МУНТ

9) Композит на основе крупнозернистого силикагеля крупнопористого, модифицированного МУНТ.

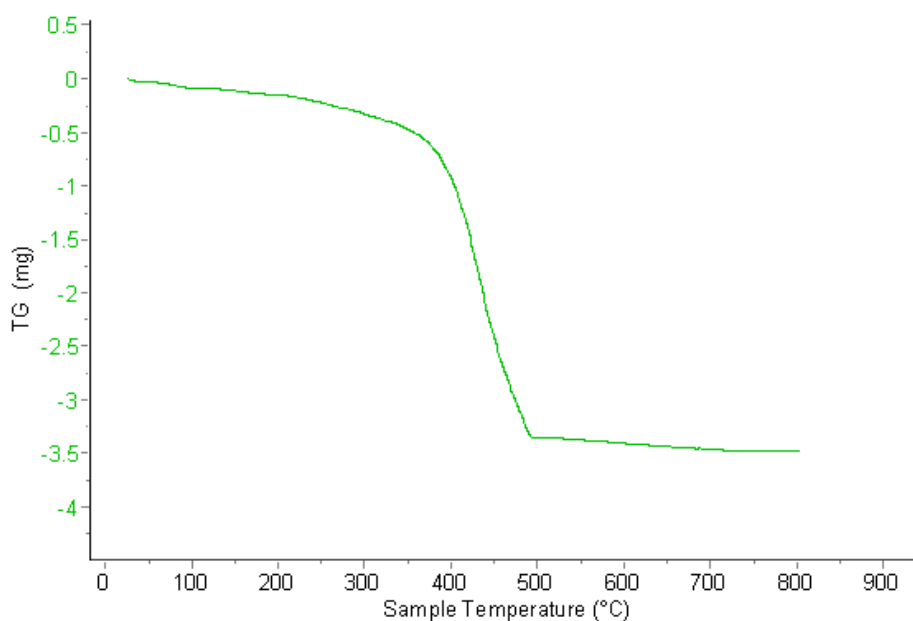


Рис. 54. Термограмма для КСК-2@МУНТ

Сравнивая термограммы для композитов на основе МУНТ Dealtom, МУНТ Bayer, МУНТ Таунит и композиты на основе АСГ-800@МУНТ, АСГ-900@МУНТ, КСК-2@МУНТ можно заключить, что нанотрубки привитые к

поверхности окисляются при более низких температурах. Причиной этому может быть либо различие в морфологии углеродных нанотрубок.

Все исследованные образцы показали довольно хорошую термическую устойчивость в окислительной атмосфере, что дает основание предположить возможность их использования в процессе термодесорбции, которую осуществляют в атмосфере инертного газа (аргон, гелий, азот). [86]

Содержание углерода по данным термогравиметрического анализа, представлено в таблице 7.

Табл.7. Содержание углерода в композитах.

Образец	Содержание С, %
МУНТ Таунит@А-380	50
МУНТ Dealtom@А-380	50
МУНТ Bayer@А-380	50
МУНТ Таунит@А-380 ПУ	52,5
МУНТ Dealtom@А-380 ПУ	51
МУНТ Bayer@А-380 ПУ	57,5
КСК-2@МУНТ	12
АСГ-800@МУНТ	2,36
АСГ-900@МУНТ	17
Порохром-3	0
Порохром-3 ПУ	0,81

4.3 Исследование пористой структуры композитов

1. При исследовании пористой структуры композита на основе МУНТ Bayer и аэросила А-380, методом БЭТ, получено значение $201 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотермы приведены на рис. 54,55. Удалось выяснить, что общий объём пор диаметром составляет $1,09 \text{ см}^3/\text{г}$.

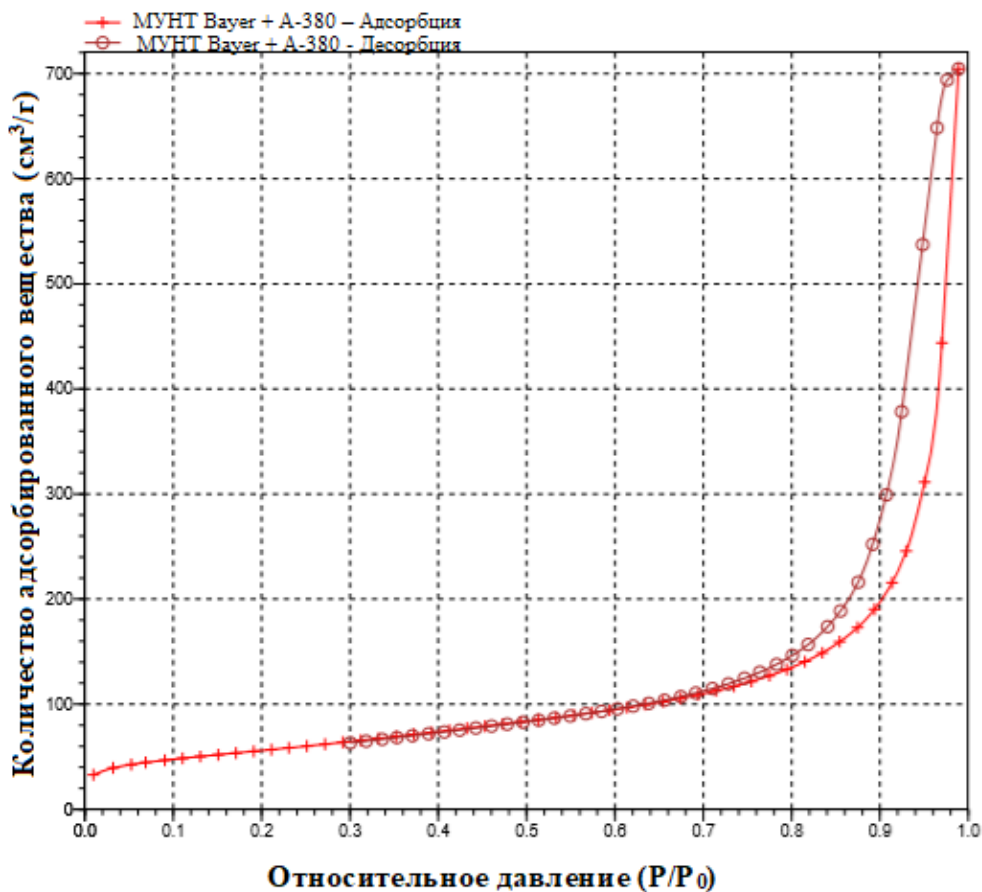


Рис.54. Изотерма, полученная для композита, состоящего из МУНТ Bayer@А-380

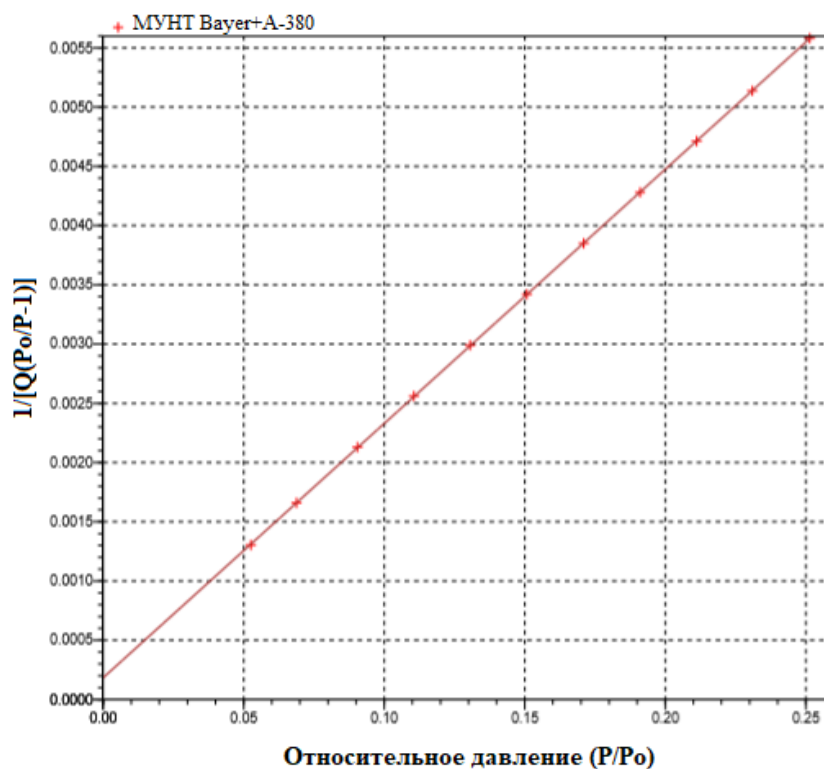


Рис.55. Изотерма адсорбции в координатах БЭТ

Для композита МУНТ Bayer@A-380 было построено распределение пор по размерам, которая представлена на рисунке 56. Средний диаметр пор составляет 24 нм.

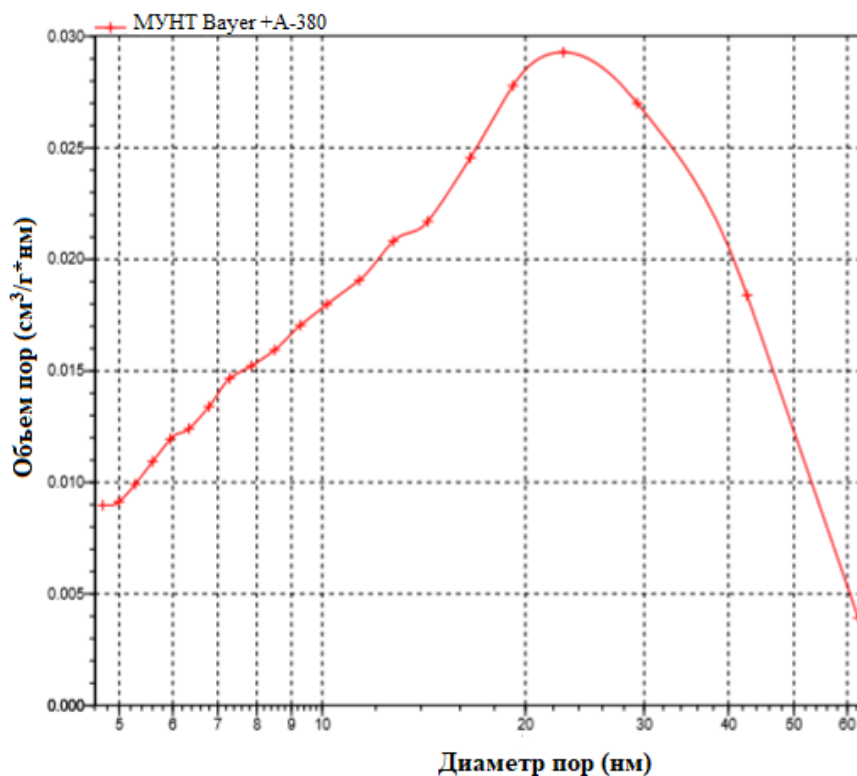


Рис. 56. Распределение пор по размерам

2. Изучение пористой структуры композита МУНТ Таунит@А-380 показало, что значение удельной площади поверхности по БЭТ составляет 226 м²/г. Общий объем пор составляет 1,07 см³/г. Полученные изотермы представлены на рисунках 57, 58.

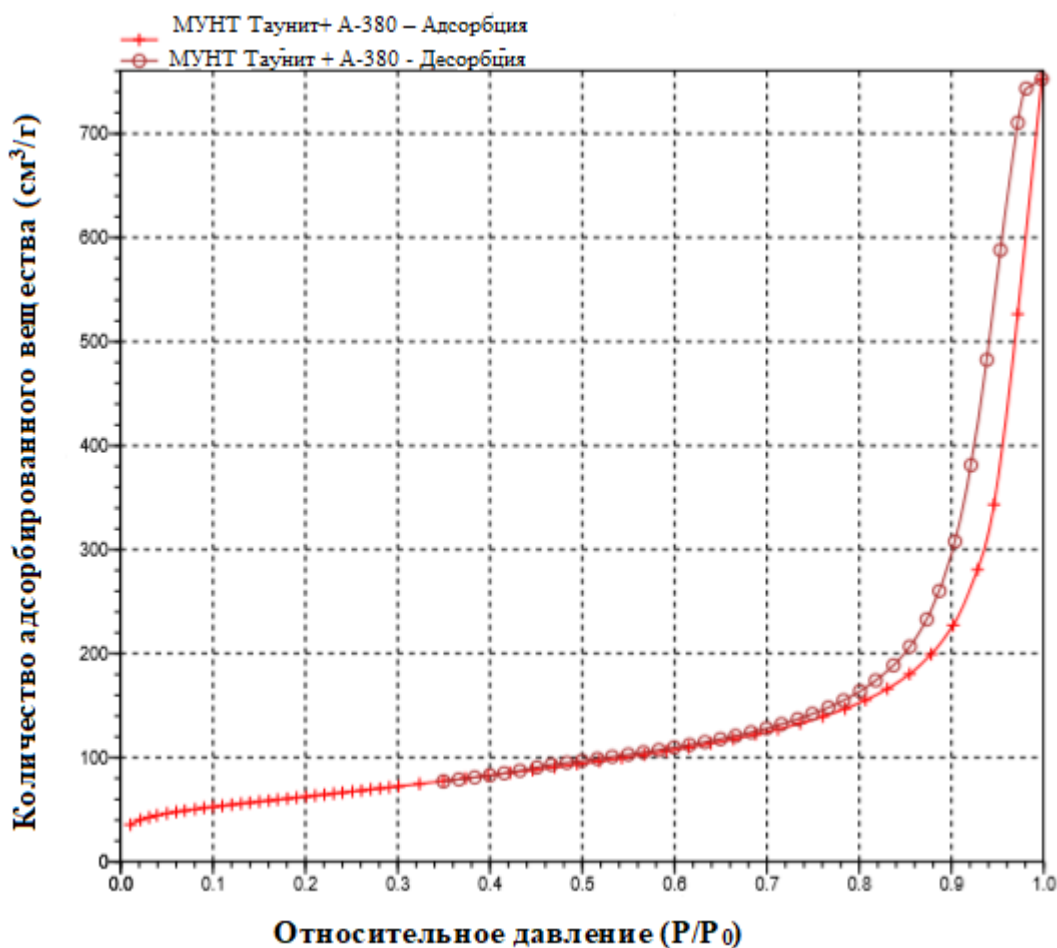


Рис.57. Изотерма, полученная для композита, состоящего из МУНТ Таунит и аэросила А-380

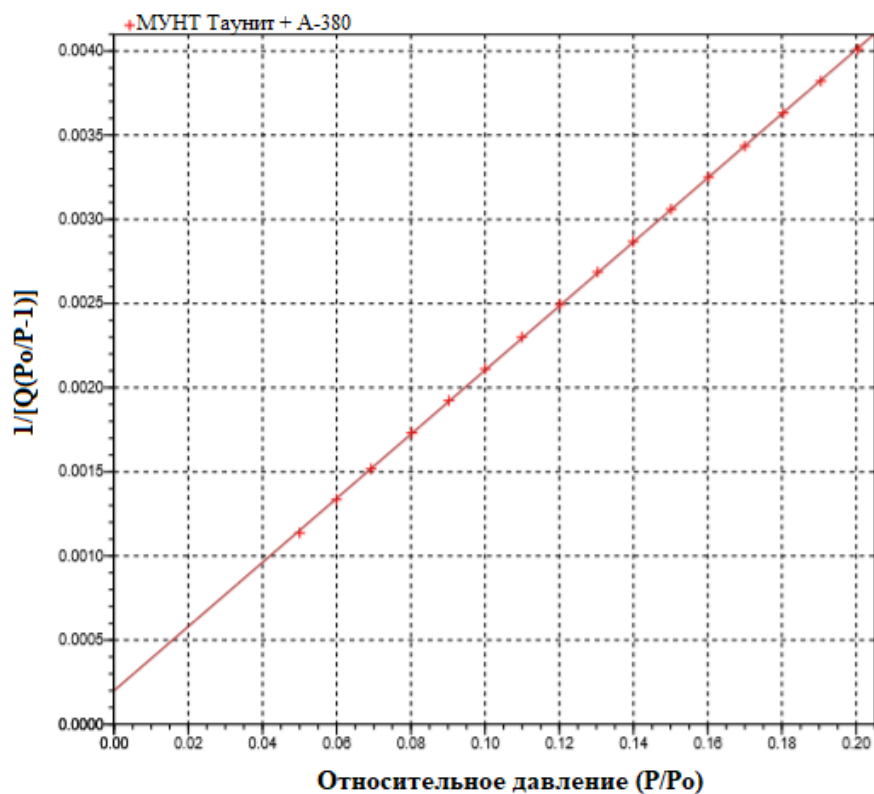


Рис. 58. Изотерма адсорбции композита МУНТ Таунит + А380 в линейных координатах БЭТ

Распределение пор по размерам для композита на основе МУНТ Таунит и аэросила А-380 показано на рисунке 59. Средний размер пор 25 нм.

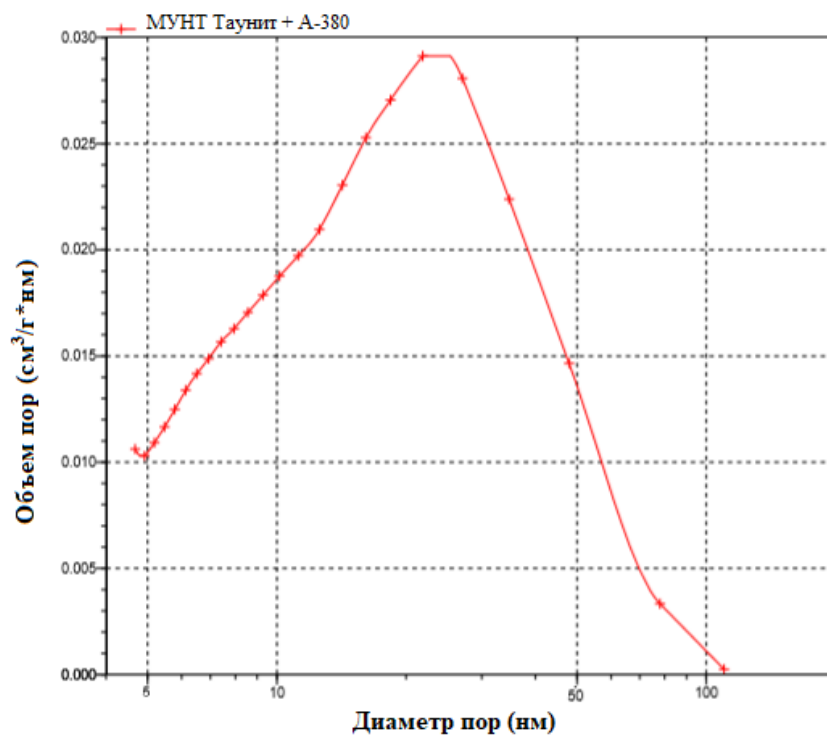


Рис 59. Распределение пор по размерам

3. Исследование пористой структуры композита, состоящего из МУНТ Dealtom и аэросила А-380, определило, что значение удельной площади поверхности по БЭТ составляет 140 м²/г. Полученная изотермы представлены на рисунках 60, 61. Суммарный объем пор диаметром от 2 нм до 200 нм составляет 0,73 см³/г.

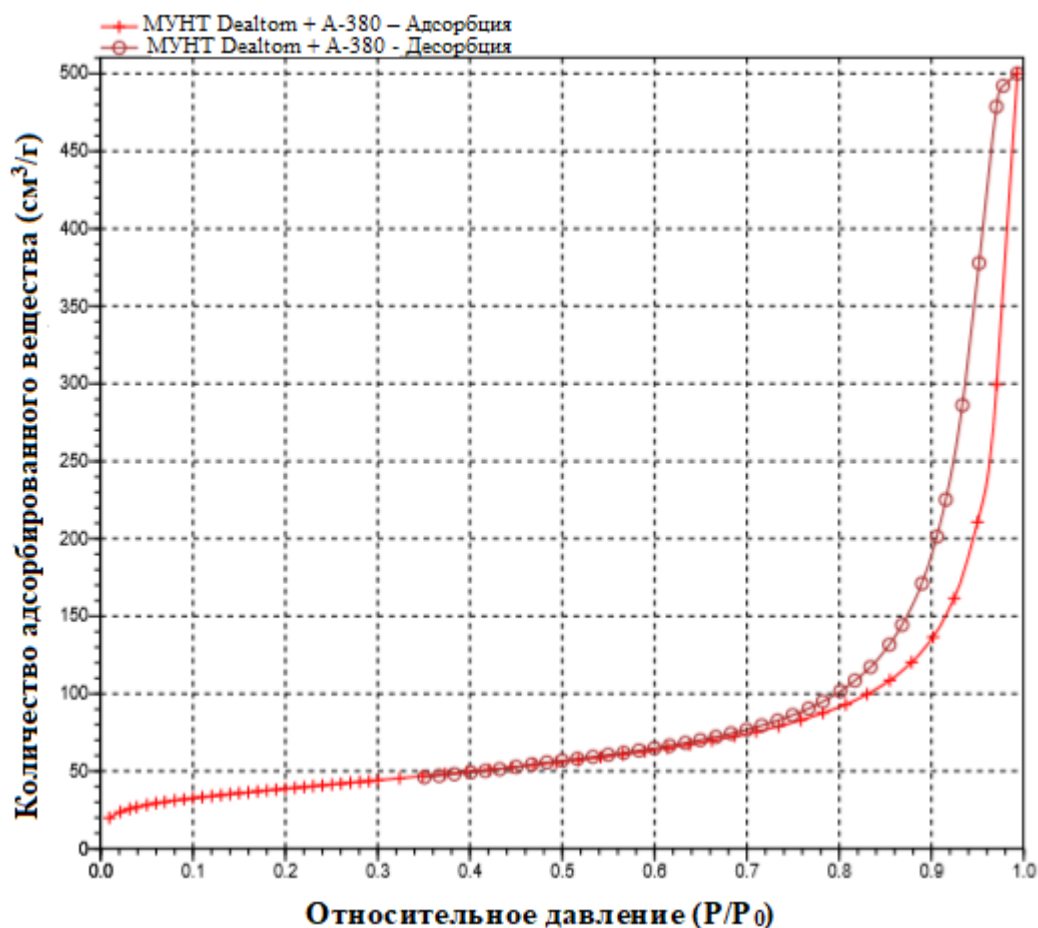


Рис. 60. Изотерма адсорбции, полученная для композита МУНТ Dealtom@A-380.

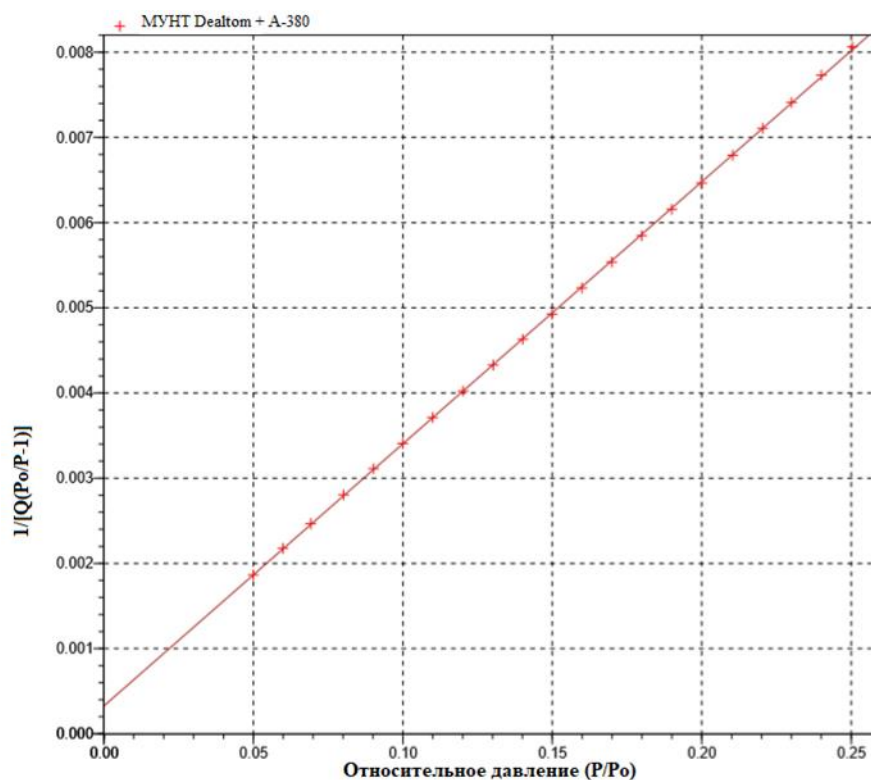


Рис.61. Изотерма адсорбции композита МУНТ Dealtom@A-380 в координатах БЭТ

Распределение пор по размерам показано на рисунке 62. Средний диаметр пор в композите Dealtom и аэросил А-380 составляет 25 нм.

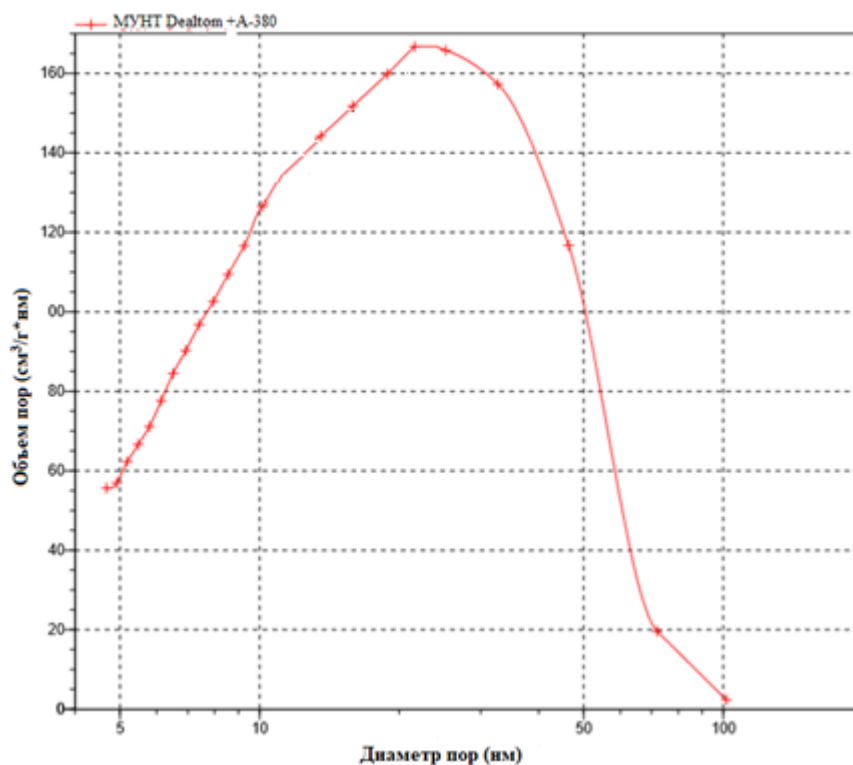


Рис.62. Распределение пор по размерам для композита МУНТ Dealtom@A-380.

4. Исследование пористой структуры композита, состоящего из МУНТ@КСК-2, определило, что значение удельной площади поверхности по БЭТ составляет 272 м²/г. Полученная изотермы представлены на рисунках 63, 64. Суммарный объем пор составляет 1,12 см³/г.

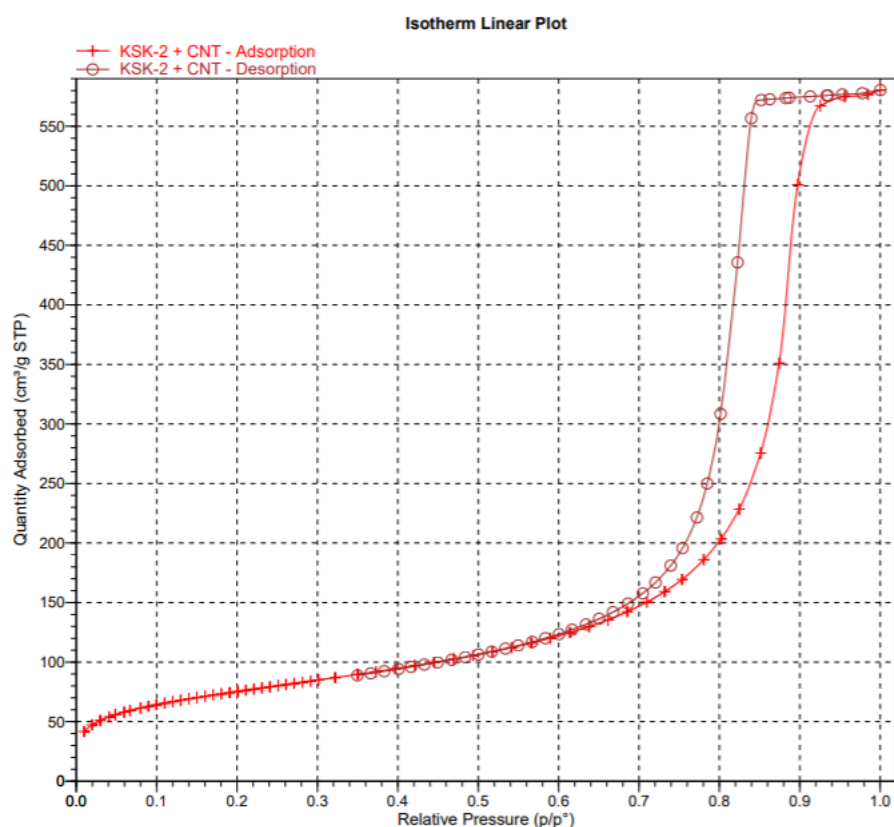


Рис. 63. Изотерма адсорбции, полученная для композита МУНТ@КСК-2.

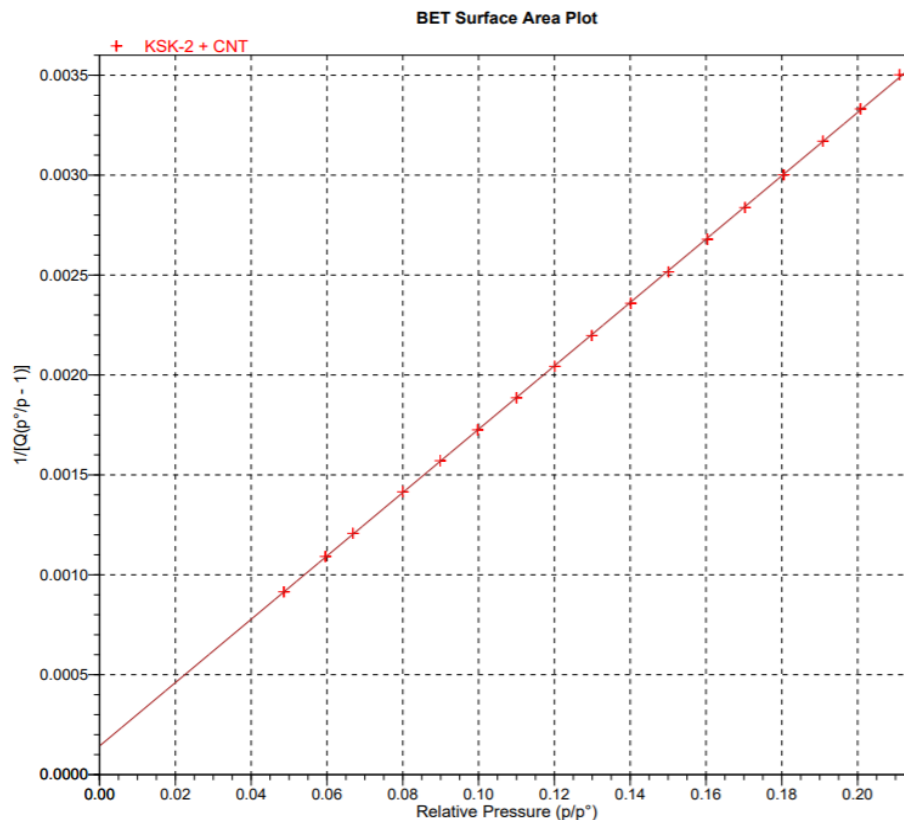


Рис.64. Изотерма адсорбции композита МУНТ@КСК-2 в координатах БЭТ.

Распределение пор по размерам показано на рисунке 65. Средний диаметр пор в композите составляет МУНТ@КСК-2 12 нм.

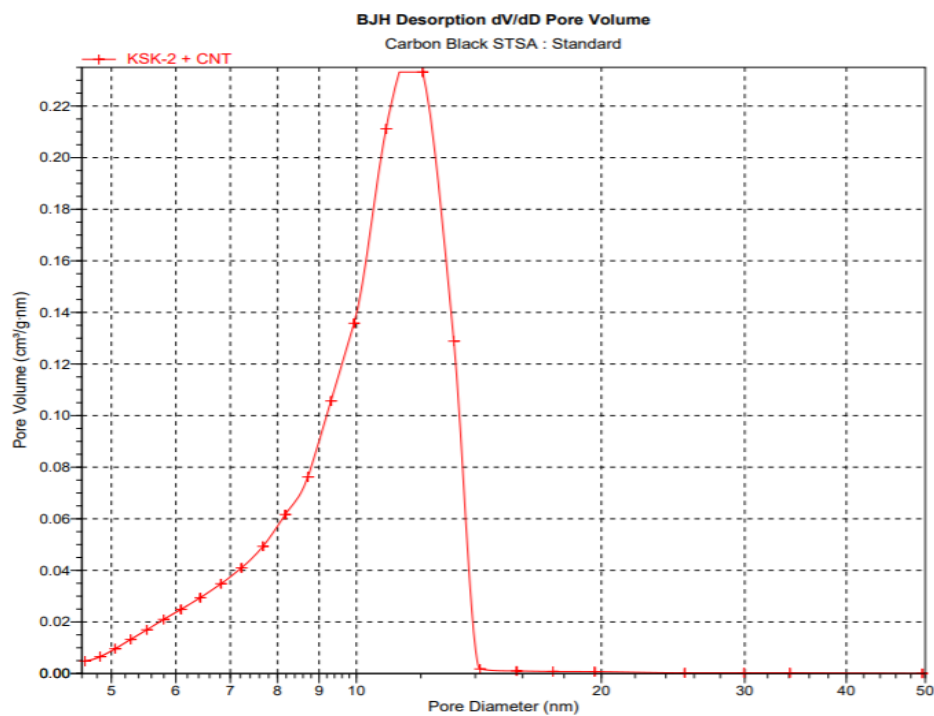


Рис.65. Распределение пор по размерам для композита МУНТ@КСК-2.

5. Исследование пористой структуры композита, состоящего из МУНТ@АСГ-900, определило, что значение удельной площади поверхности по БЭТ составляет 241 м²/г. Полученная изотермы представлены на рисунках 66, 67. Суммарный объем пор составляет 1,12 см³/г.

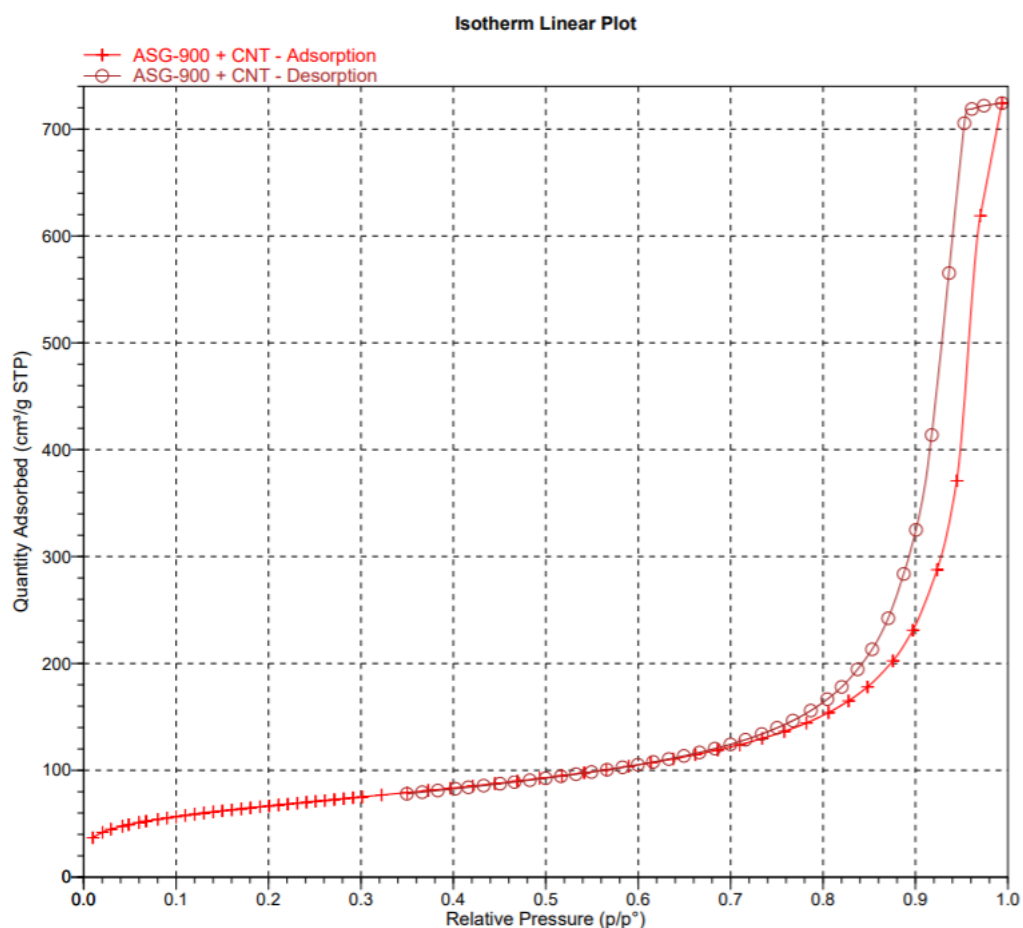


Рис. 66. Изотерма адсорбции, полученная для композита МУНТ@АСГ-900.

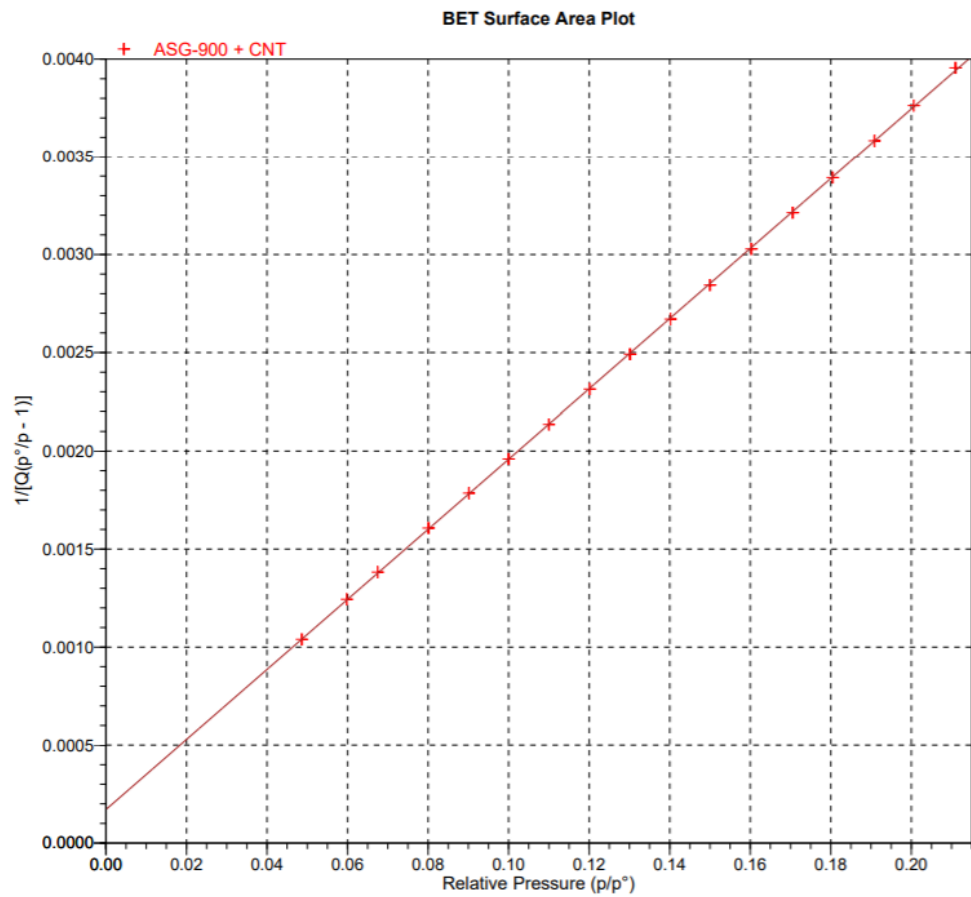


Рис.67. Изотерма адсорбции композита МУНТ@АСГ-900 в координатах БЭТ.

Распределение пор по размерам показано на рисунке 68. Средний диаметр пор в композите составляет МУНТ@АСГ-900 28 нм.

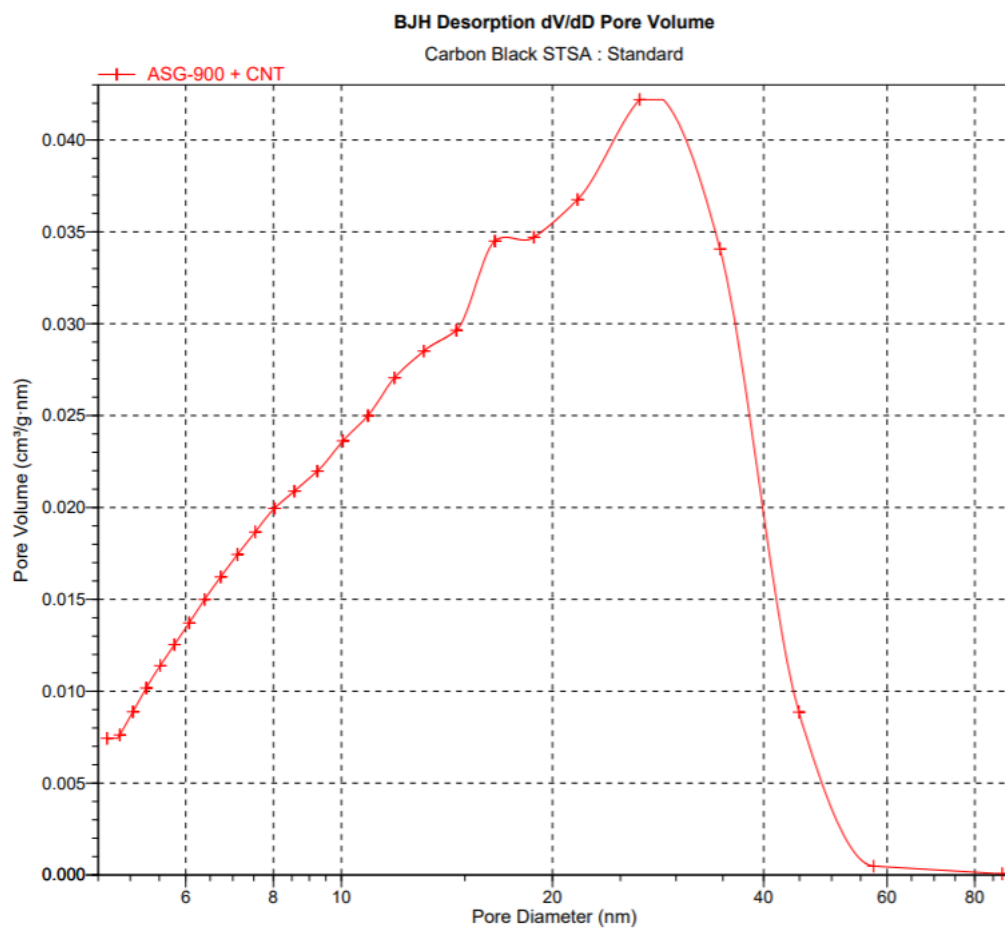


Рис.68. Распределение пор по размерам для композита МУНТ@АСГ-900.

Табл.8. Исследование пористой структуры композитов

Композит	Поверхность по БЭТ, м²/г	Суммарный объем пор, см³/г	Средний диа- метр пор, нм
МУНТ Bayer + А-380	201	1,09	24
МУНТ Dealtom + А-380	140	0,77	25
МУНТ Таунит + А-380	226	1,07	25
МУНТ@КСК-2	272	0,89	12
МУНТ@АСГ-900	241	1,12	28

Все представленные выше изотермы композитов на основе различного вида нанотрубок, можно отнести к 4 типу изотерм по классификации Брунауэра. Такие изотермы характерны для мезопористых твердых тел. Следует отметить, что в этих композитах присутствуют крупные мезопоры в интервале 12-28 нм.

Очевидно, что такие композиты могут быть использованы для улавливания газообразных токсикантов.

4.4. Исследования сорбционных свойств композитов.

- 1) Сравнение сорбционных свойств композитов на основе МУНТ Dealtom@A-380 (1) и МУНТ Dealtom@A-380 модифицированный пироуглеродом (2).

Выходные кривые удерживания бутанола-1 из потока воздуха в колонках, заполненных композитом (1) и тем же композитом, после дополнительного пиролиза (2) представлены на рис.69.

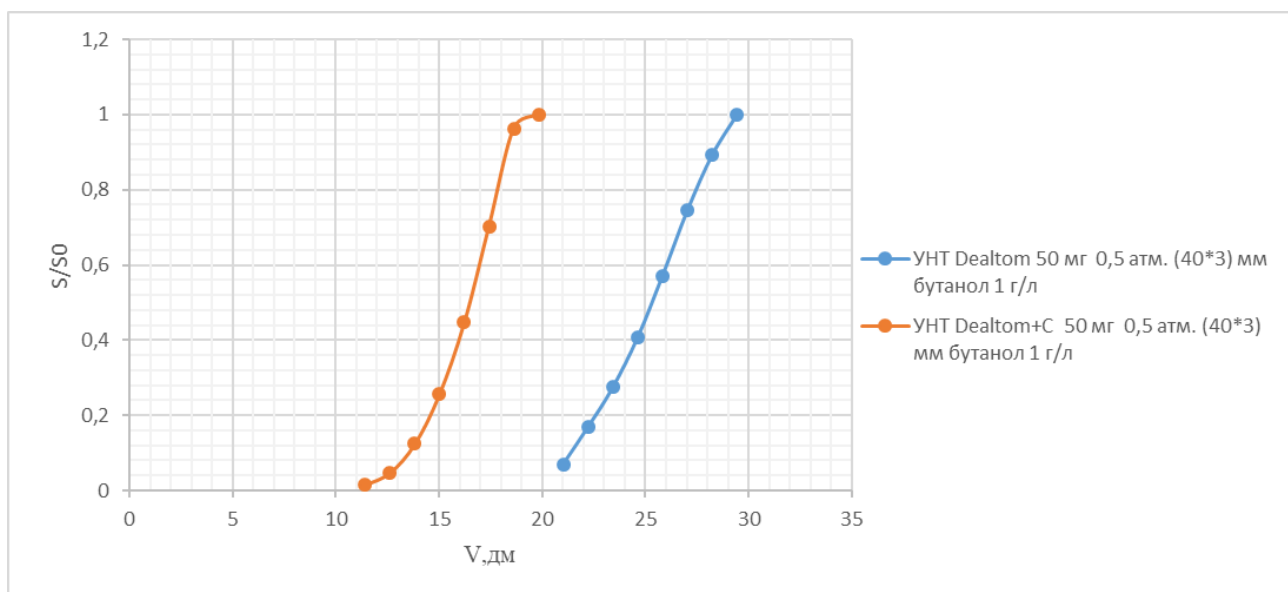


Рис.69 Выходные кривые удерживания МУНТ Dealtom@A-380 и МУНТ Dealtom@A-380 ПУ.

При введении дополнительного количества углерода можно было ожидать увеличение объема удерживания, поскольку известно, что нанесение на поверхность кремнезема пироуглерода увеличивает энергию неспецифических дисперсионных взаимодействий. При этом вклад специфических взаимодействий, связанных с образованием водородных связей с силанольными группами уменьшается [108]. Такая картина часто наблюдается при исследовании сорбционных свойств кремнеземов, модифицированных пироуглеродом. В нашем случае мы имеем дело с композитом, в котором кремнеземные частицы присутствуют одновременно с углеродными нанотрубками большого

диаметра. Можно предположить, что большая часть поверхности кремнеземной матрицы блокируется углеродными нанотрубками. В этом случае модифицирование пироуглеродом оказывается малоэффективным, о чем свидетельствует небольшой прирост углерода (1% масс.) в составе образца МУНТ Dealtom@A-380 и образца МУНТ Dealtom@A-380 ПУ (табл. 7). Наблюдаемое ухудшение сорбционных свойств, по-видимому, связано с возможной блокировкой сорбционных центров углеродных нанотрубок пироуглеродом.

- 2) Сравнение сорбционных свойств композитов на основе МУНТ Таунит@A-380 и МУНТ Таунит@A-380 ПУ после модифицирования пироуглеродом.

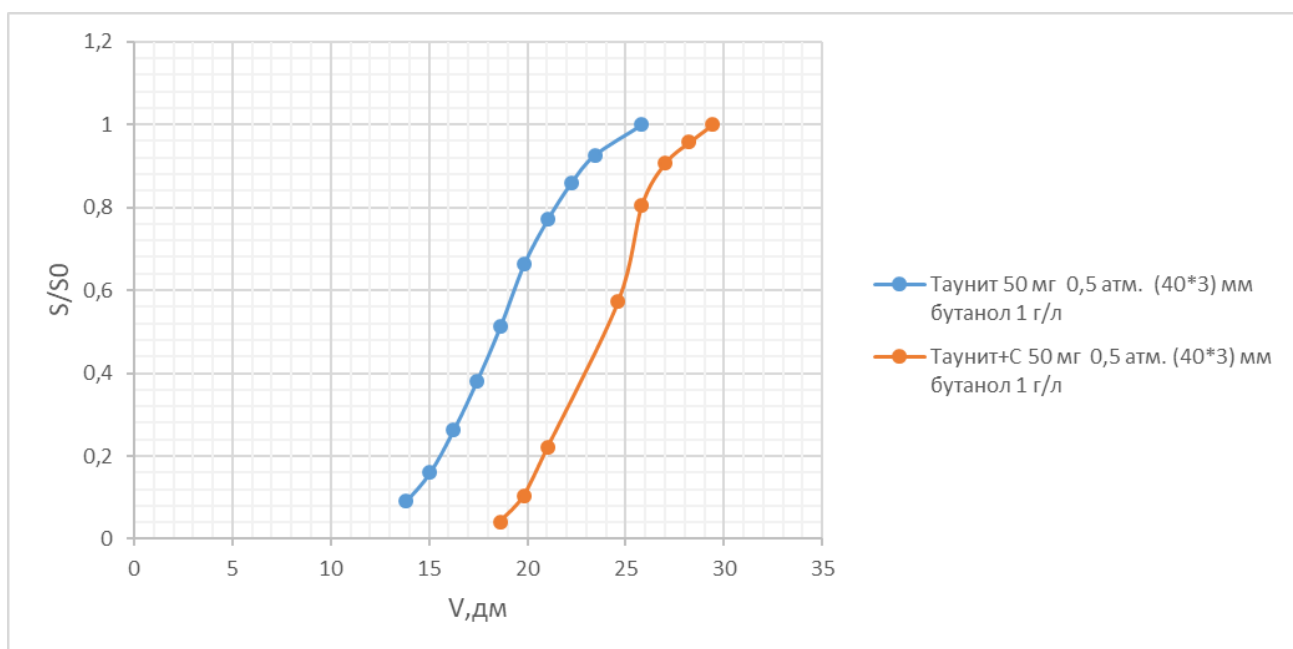


Рис.70 Выходные кривые удерживания МУНТ Таунит@A-380 и МУНТ Таунит@A-380 ПУ.

Модифицирование пироуглеродом для композиов МУНТ Таунит@A-380 и МУНТ Таунит@A-380 ПУ, как видно из рис.70, приводит к улучшению сорбционных свойств этого композита. Следует отметить, что в отличие от композиов на основе Dealtom прирост содержания углерода, в этом случае, заметно больше (табл.5), можно предположить, что происходит более эффективное модифицирование поверхности кремнеземной матрицы пироуглеродом.

- 3) Сравнение сорбционных свойств композитов на основе МУНТ Bayer@A-380 и МУНТ Bayer@A-380 после модифицирования пироуглеродом.

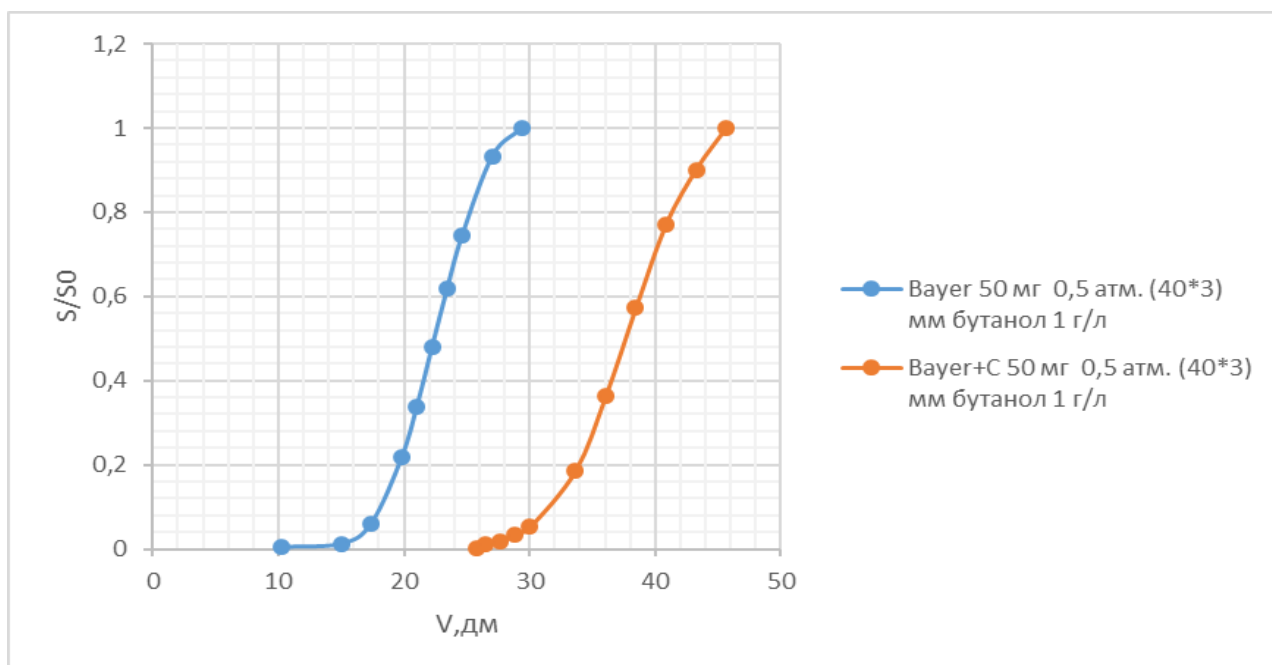


Рис.71 Выходные кривые удерживания МУНТ Bayer@A-380 и МУНТ Bayer@A-380 ПУ.

Как видно из рисунка 71, модифицирование поверхности композита пироуглеродом МУНТ Bayer@A-380, приводит к значительному улучшению его сорбционных свойств. Прирост содержания углерода, по данным табл 7., для этих композитов существенно больше, чем для других рассмотренных нами.

- 4) Сравнение сорбционных свойств композитов на основе МУНТ@КСК-2, МУНТ@АСГ-800, МУНТ@АСГ-900.

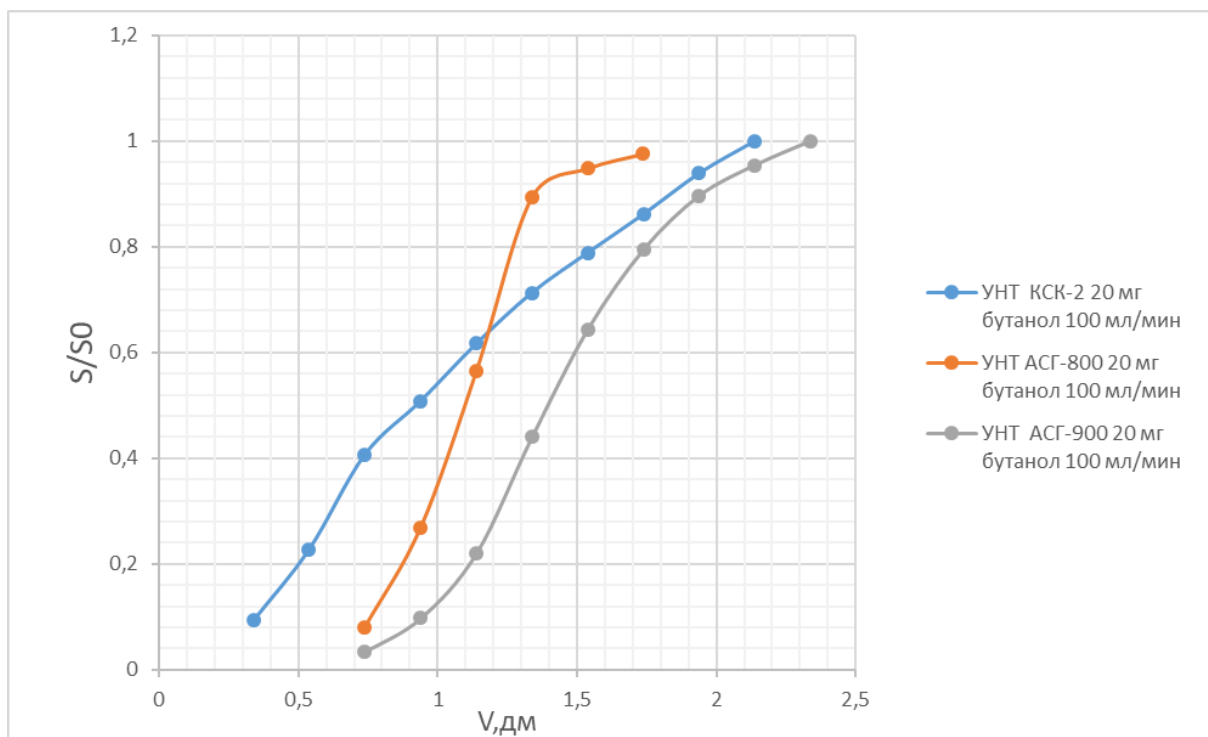


Рис.72 Выходные кривые удерживания композитов МУНТ@КСК-2, МУНТ@АСГ-800, МУНТ@АСГ-900.

Как видно из рисунка 72, по величине объема удерживания и соответственно по эффективности улавливания бутанола из газовой фазы сорбенты с привитыми углеродными нанотрубками располагаются в следующий ряд: МУНТ@КСК-2, МУНТ@АСГ-800, МУНТ@АСГ-900. Величины удельной поверхности этих сорбентов довольно близкие и составляют 272, 250, 241 м²/г соответственно. Образцы сорбентов существенно отличаются по размеру пор и содержанию углерода. Очевидно, что эти два фактора наиболее существенно влияют на величину объема удерживания и образец на основе АСГ-900 имеет высокое содержание углерода в сочетании с высокой удельной поверхностью и крупными порами. Представляет интерес сравнить характеристики этого образца с промышленным импортным сорбентом используемым для концентрирования токсикантов из газовой фазы Carborack X. Выходная кривая удерживания бутанола на этом сорбенте представлена на рисунке 73, из которого видно, что образец МУНТ@АСГ-900 существенно превосходит

Carborack X, можно предположить, что это связано с присутствием углеродных нанотрубок на поверхности полученного нами образца.

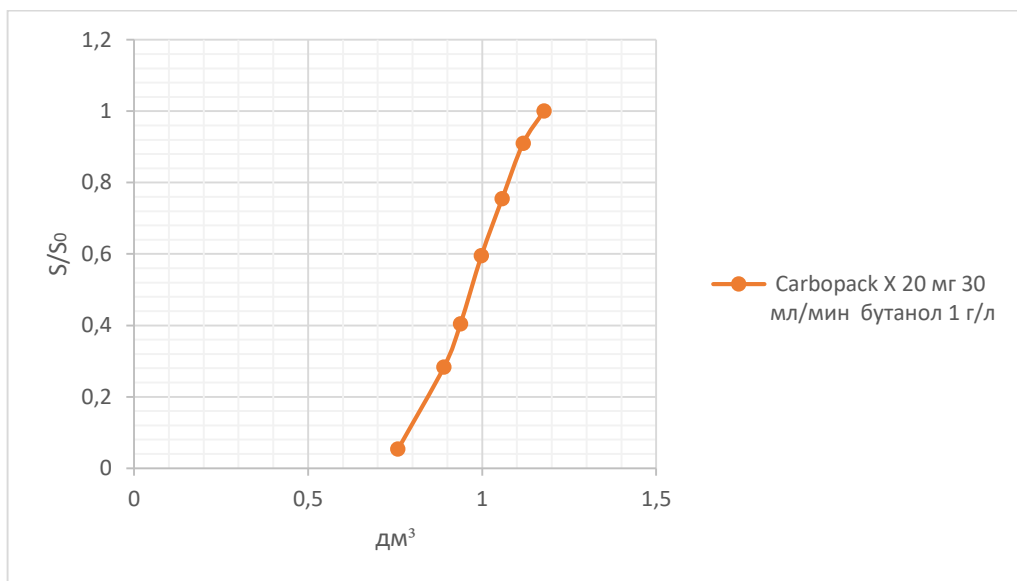


Рис.73 Выходная кривая удерживания Carborack X.

5) Сравнение сорбционных свойств композитов на основе порохрама-3, порохрам-3 модифицированный пироуглеродом и порохрам-3 с ванадийоксидными слоями модифицированный пироуглеродом.

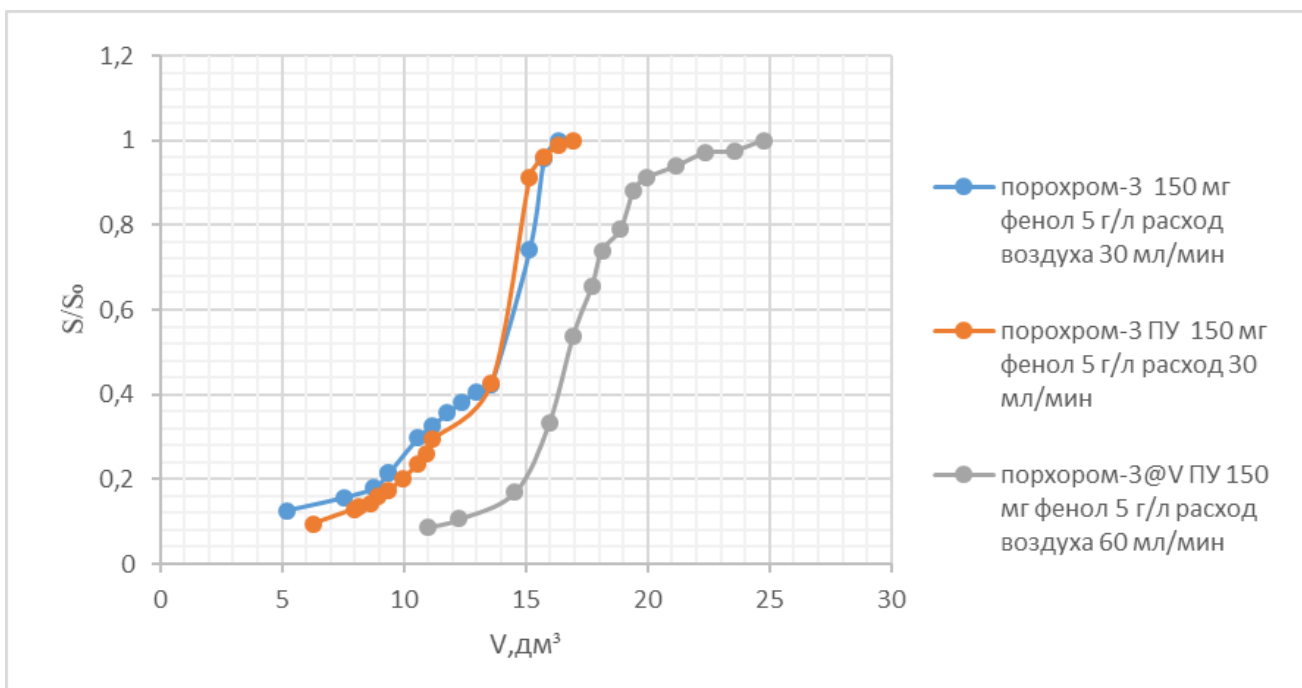


Рис.74 Выходные кривые удерживания фенола на порохраме-3, порохрам-3 ПУ, порохрам-3@V ПУ.

На рисунке 74 представлены кривые удерживания фенола на сорбентах полученных на основе порохрама-3. В отличие от рассмотренных выше композитов, порохрам-3 имеют существенно меньшую удельную поверхность и, соответственно, низкое содержание углерода после модифицирования. Сорбенты на основе порохрама-3 были использованы для концентрирования фенола, который является опасным и распространенным токсикантом в окружающей среде.

Как видно из данных рисунка сорбционные свойства порохрама-3 заметно улучшаются при последовательном модифицировании поверхности ванадийоксидными слоями и углеродом. Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что в этом случае на поверхности образуются углеродные нанотрубки, а ванадий выступает в качестве катализатора в образовании нанотрубок. При отсутствии ванадия на поверхности образуется пироуглерод, при этом морфология поверхности образца практически не меняется.

Таким образом, можно заключить, что и в случае порохрама-3 введение на поверхность кремнеземной матрицы углеродных нанотрубок улучшает сорбционные свойства композиционного сорбента.

Таблица 9. Характеристики минерально-углеродных сорбентов.

Сорбенты	Удельный объем удерживания, дм ³ /г		Удельная поверхность, м ² /г	Содержание С, %
	Фенол	Бутанол-1		
Dealtom+A-380	-	25,8	140±	50
Dealtom+A-380 ПУ	-	16,7	147	51
Таунит+A-380	-	18,6	226	50
Таунит+A-380 ПУ	-	24,2	214	52,5
Bayer+A-380	-	23,2	201	50

Вууер +А-380 ПУ	-	38,4	153	57,5
МУНТ КСК-2	-	105	290	12
МУНТ АСГ- 800	-	95	250	2,36
МУНТ АСГ- 900	-	115	330	17
Порохром-3	14,6	-	2,6	0,7
Порохром-3 ПУ	14,7	-	2,8	0,81
Порохром-3+V ПУ	16,9	-	3,65	0,77
Сарбораск Х	-	69	240	98

В таблице 9 представлены данные по сорбционным характеристикам полученных нами минерально-углеродных сорбентов. Эти сорбенты отличаются по морфологии поверхности и способам их получения. Их условно можно разделить на 3 группы.

К первой группе относятся сорбенты, полученные на основе многослойных углеродных нанотрубок Dealtom, Вууер, Таунит и кремнеземного связующего, приготовленного с использованием аэросила А-380. Следует отметить, что все эти сорбенты обладают высокой удельной поверхностью, которая связана с поверхностью исходных углеродных нанотрубок. Очевидно, что сорбционные свойства этих сорбентов зависят от присутствия гидрофобных и гидрофильных участков, которые расположены на углеродных нанотрубках и кремнеземной матрице соответственно. Наилучшим сорбентом из этой группы является композит на основе МУНТ Вууер, полученный после дополнительного модифицирования пироуглеродом и содержащий наибольшее количество углерода.

Ко второй группе сорбентов относятся кремнеземы, поверхность которых модифицирована многослойными углеродными нанотрубками. Такие материалы можно назвать поверхностно-слоистыми наноуглеродно-кремнеземными сорбентами. Эти сорбенты имеют существенно меньшее содержание углерода, по сравнению с сорбентами первой группы. Однако, углеродные нанотрубки, в этих сорбентах, расположены таким образом, что они, очевидно, более доступны для взаимодействия с аналитами, что в итоге отражается на более высоких объемах удерживания. Отметим, что сорбенты из этой группы по объему удерживания бутанола-1 существенно превосходят сорбенты из первой группы. Следует подчеркнуть так же, что эти же сорбенты по сорбционным свойствам значительно превосходят промышленный импортный сорбент Carborack X, который широко используется для концентрирования аналитов из газовой фазы.

К третьей группе сорбентов относятся макропористые сорбенты на основе порохрама-3. Эти сорбенты обладают малой удельной поверхностью, однако, крупные поры и небольшая поверхность обеспечивают возможность термодесорбции фенола, который является одним из распространенным загрязнителем окружающей среды. Для улучшения сорбционных свойств порохрама его поверхность модифицировали углеродом. Наибольший эффект наблюдался при использовании методики включающей в себя синтез вадийоксидных слоев (каталитически активных центров) с последующим нанесением на его поверхность углерода. На основе данных сканирующей-электронной микроскопии можно предположить, что на поверхности присутствуют углеродные нанотрубки.

Таким образом, на основе проведенных исследований, можно сделать вывод, что минерально-углеродные сорбенты, содержащие углеродные нанотрубки являются эффективными материалами для концентрирования токсиантов из газовой фазы.

Основные результаты работы

1. Разработана новая методика синтеза композиционных сорбентов, предназначенных для улавливания токсикантов при анализе газовых сред, основанная на модифицировании поверхности кремнезема (аэросилогеля-800, аэросилогеля-900, крупнопористого силикагеля) углеродными нанотрубками.
2. Исследовано влияние природы кремнеземной матрицы на сорбционные свойства композиционных сорбентов в процессе концентрации аналитов. Установлено, что наилучшими сорбционными характеристиками обладает сорбент, содержащий привитые углеродные нанотрубки, полученный на основе аэросилогеля, приготовленного путем гидротермальной обработки при $T=900^{\circ}\text{C}$.
3. Разработана новая методика получения сорбентов для улавливания токсикантов при анализе газовых сред, основанная на закреплении углеродных нанотрубок в кремнеземной матрице, полученной золь-гель методом с последующим модифицированием поверхности полученных композитов пироуглеродом;
4. Получен эффективный сорбент путем модифицирования поверхности порохла-3 оксихлоридом ванадия, с последующим пиролизом пропаргиловым спиртом, предназначенный для улавливания фенола из газовой фазы.
5. Синтезированные минерально-углеродные сорбенты охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией, термогравиметрией и сорбционными методами. Установлено присутствие углеродных нанотрубок различной морфологии во всех синтезированных композиционных сор-

бентах. При этом, наиболее эффективные сорбенты, по данным хроматографического исследования, содержат близкие по размерам углеродные нанотрубки, что отчетливо видно на микрофотографиях.

Список литературы

1. Постнов, В.Н. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / В.Н. Постнов, О.В. Родинков, Л.Н. Москвин, А.Г. Новиков, А.С. Бугайченко, О.А. Крохина // Успехи химии. - 2016. - 85(2). - С.115-138.
2. Патент 2478572. Российская Федерация, МПК C01B 31/02. Способ получения углеродных нанотрубок и реактор (варианты): № 2011115430/05: заявл. 19.04.2011; опубл.: 10.04.2013 / М.Р. Предтеченский, О.М. Тухто, И.Ю. Коваль. – 25 с.
3. Крохина, О.А. Минерально-углеродные сорбенты для хроматографического разделения фуллеренов / О. А. Крохина, В. Н. Постнов // Вестник СПбГУ. - 2010. - Сер. 4. - №2.
4. Andreev, S.M. Fullerenes: biomedical aspects NRC Institute of Immunology FMBA / S. M. Andreev, E. N. Bashkatova, D. D. Purgina, N. N. Shershakova, M. R. Haitov // Иммунология. – 2015. - 36(1). – С.57–61.
5. Dugan, L. L. Carboxyfullerenes as neuroprotective agents / L. L. Dugan | et al. | // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. - 1997. - Vol. 94. - P. 9434-94.
6. Грузинская, Е.А. Фуллереновая сажа электродугового синтеза / Е. А. Грузинская, В. А. Кескинов, М. В. Кескинова, К. Н. Семенов, Н. А. // Наносистемы: физика, химия, математика. - 2012. - 3 (6). - С. 83–90.
7. Antonio V. Herrera-Herrera. Comparison between magnetic and non-magnetic multi-walled carbon nanotubes-dispersive solid-phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the determination of sulfonamide antibiotics in water samples / Antonio V. Herrera-Herrera, Javier Hernández-Borges, María M. Afonso, J. Antonio Palenzuela, Miguel Ángel Rodríguez-Delgado. // Talanta. – 2013. - №116. - P. 695-703. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.060>.
8. Postnov, V.N. Chemical Assembly of Pyrenyl Groups on Silica Surface and Application of a Modified Sorbent for Chromatographic Separation of Light

Fullerenes / V.N. Postnov, E.B. Naumysheva, A.S. Litvinov, O.A. Krokhina. // Zhurnal Prikladnoi Khimii. – 2015. - Vol. 88. - № 4. P.627–630. DOI: 10.1134/S1070427215040187

9. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. // Машиностроение. - 2008. – С.320.

10. Трофимов, Н.А. Технологии на основе нанотрубок: промышленное применение и рынок продукции. // Наука за рубежом. -2012.- №11.

11. Booker, R. Nanotechnology for dummies / R. Booker, E. Boysen // Wiley Publishing Inc. - 2005. – P. 366.

12. Тучин, А.В. Размерная модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ультракоротких углеродных нанотрубках (Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук) // Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение профессионального образования «Воронежский государственный университет»- 2014.

13. Rudenkov, A.S. Carbon nanotubes: classification, features of synthesis, research methods and applications // A. S. Rudenkov, M. A. Yarmolenko // PFMT. – 2019. - Issue 2(39). P.7–14.

14. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т.167. - №9. – С.945-972.

15. Md. Harun-Or Rashid. Carbon nanotube membranes: synthesis, properties, and future filtration applications / Md. Harun-Or Rashid, Stephen Ralph F // Nanomaterials. – 2017. - №7. – Vol.5. - P. 99(1) – 99(28).

16. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Физика. - 1999. - С.111-115.

17. Lina Kieush. Coal Pyrolysis products utilization for synthesis of carbon nanotubes // Petroleum and Coal. – 2019. – 61. – 3.- P. 461-466.

18. Jianqiao Wang. Carbon nanotubes (CNTs) production from catalytic pyrolysis of waste plastics: The influence of catalyst and reaction pressure / Jianqiao

Wanga, Boxiong Shena, Meichen Lana, Dongrui Kanga, Chunfei Wua // *Catalysis Today*. – 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.058>.

19. Yeshui Zhang. Carbon nanotubes and hydrogen production from the pyrolysis catalysis or catalytic-steam reforming of waste tyres / Yeshui Zhang, Paul T. Williams // *Journal of Analytical and applied pyrolysis*. – 2016. – №122- P.450-501.

20. Голованова, И.С. Возможности применения фуллерена C₆₀ для инактивации патогенов в препаратах плазмы крови / И.С. Голованова, А.Д. Касьянов, С.Д. Волкова, А.В. Чечеткин // *Гематология*. - 2015.

21. Иоутси, В.А. Синтез и антиоксидантные свойства некоторых производных фуллерена C₆₀ / В.А. Иоутси, С.А. Соколов, О.О. Семивражская, М.Г. Апенюва, Н.М. Белов, С.В. Ковалев, В.Е. Шевченко, Негребецкий // *Вестник РГМУ*. - 2012. - №5. - С.76-82.

22. Raid A. Ismail. Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application / Raid A. Ismail, Mayyadah H. Mohsin, Abdulrahman K. Ali, Khaleel I. Hassoon, Sule Erten-Ela // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. - 2020. - №119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.113997>.

23. Амиров, Р.Х. Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов / Р.Х. Амиров, Э.Х. Исакаев, М.Б. Шавелкина, Т.Б. Шаталова // *Усп. прикл. физики*. – 2014. – Т. 2, № 3. – С. 217–223.

24. Есболов, Н.Б. Синтез углеродных нанотрубок методом CVD в реакторе к псевдокипящем слое катализатора / Н.Б. Есболов, Н.В. Терюкалова, Г.Т. Смагулова // *Сборник научных материалов всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова*. – 2018. – С.99-103. DOI: 10.24411/9999-004A-2018-10052.

25. Тарасов, Е.А. Получение углеродных нанотрубок методом CVD на подложках из молибдена с тонкопленочными и жидкими катализаторами /

Е.А. Тарасов, Н.И. СИНИЦЫН, Ю.А. Григорьев, А.А. Бурцев // Новое в прикладной физике. – 2012. – Т.20. - №3 – С.108-117.

26. Jian Zhang. Production of carbon nanotubes on bio-char at low temperature via microwave-assisted CVD using Ni catalyst / Jian Zhang, Arash Tahmasebi, Joy Esohe Omoriyekomwan, Jianglong YU // *Diamond & Related Materials*. – 2019. – 91. - P.98-106.

27. Krasnikov, D.V. A spark discharge generator for scalable aerosol CVD synthesis of singlewalled carbon nanotubes with tailored characteristics / D.V. Krasnikov, B. Y. Zabelich, V.Ya. Iakovlev, A.P. Tsapenko, S. A. Romanov, A. A. Alekseeva, A. K. Grebenko, A. G. Nasibulin // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. - Volume 372. – P. 462-470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.173>

28. Arun Kumara. Carbon nanotubes synthesis using siliceous breccia as a catalyst source / Arun Kumara, Yulia Kostikov, Marco Zanatta, Gian Domenico Sorarùc, Beate Orbergerd, Gilbert Daniel Nessim, Gino Mariotto. // *Diamond & Related Materials*. – 2019. – 97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.018>.

29. Стариков, С.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. – 2010.

30. S.Dinesh,Kumar. Processing and properties of carbon nanotube reinforced composites: A review / S.Dinesh, Kumar, M.Ravichandran, S.V.Alagarsamy, C.Chanakyam, M.Meignanamoorthy, S.Sakthivelu. // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.006>.

31. Kobzev, V.A.Structural and functional properties of composites with carbon nanotubes for space applications. / V.A. Kobzev, N.G. Chechenin, K.A. Bukunov, E.A. Vorobyeva, A.V. Makunin. // *Materials Today: Proceedings 5*. – 2018.- P.26096–26103.

32. F.H. Gojny. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content / F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte // *Compos. Sci. Technol.* - 2014. – V.64. - P. 2363-2371. DOI: [doi:10.1016/j.compscitech.2004.04.002](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.04.002).

33. Томишко, М.М. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение / М.М. Томишко, М.М. О. В. Демичева, А. М. Алексеев, А. Г. Томишко, Л. Л. Клинова, О. Е. Фетисова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. - т. LII. - № 5.
34. Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН/ -2009. - том 179. № 3. С.225–242 DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200903a.0225>.
35. Nigar Anzara. Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. / Nigar Anzara, Rahil Hasan, Manshi Tyagi, Neelam Yadav, Jagriti Narang // Sensors International. – 2020. - V.1 DOI:<https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>.
36. Marega, R. Functionalized Fe-filled multiwalled carbon nanotubes as multifunctional scaffolds for magnetization of cancer cells (Article) / Marega R., De Leo F., Pineux F., Sgrignani J., Magistrato A., Naik A.D., Garcia Y., Flamant L., Michiels C., Bonifazi, D. // Advanced Functional Materials. – 2013. - Volume 23. - Issue 25. – P.3173-3184.
37. Liying Li. Engineering gelatin based alginate/carbon nanotubes blend bioink for direct 3D printing of vessel constructs / Liying Li, Shuai Qin, Jun Peng, Ang Chen, Yi Nie, Tianqing Liu, Kedong Song. // International journal of biological macromolecules. - 2020. – 145.- P.262-271.
38. Васюкова, И.А. Оценка биосовместисоти композита наноструктурного гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с углеродными нанотрубками как перспективного материала для эндопротезирования / И.А. Васюкова, А.А. Гусев, Н.А. Захаров, М.Ю. Сенцов. // Вестник ТГУ. – 2013. - т.18. - №1.
39. Запороцкова, И.В. Допированные углеродными нанотурбками полимеры – новые материалы в стоматологии. Технические инновации / И.В. Запороцкова, С.В. Дмитриенко, Н.Н. Климова, А.Н. Крутойров, А.С. Горобченко // Вестник ВолГУ. -2012. - Серия 10.- №6.

40. M. Trojanowicz, Analytical applications of carbon nanotubes: a review, *TrAC // Trends Anal. Chem.* -2006. – 25. P.480–489. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2005.11.008>.

41. Janaína Oliveira Gonçalves. Chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes and its application for food dyes removal in single and binary aqueous systems / Janaína Oliveira Gonçalves, Keli Arruda da Silva, Estéfani Cardillo Rios, Marselle Martins Crispim, Guilherme Luiz Dotto, Luiz Antonio de Almeida Pinto // *International Journal of Biological Macromolecules.* - 2020. - 142. P. 85-93.

42. C.Herrero-Latorre, J.Barciela-García, S.García-Martín, R.M.Peña-Crecente J.Otárola-Jiménez. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. / C.Herrero-Latorre, J.Barciela-García, S.García-Martín, R.M.Peña-Crecente J.Otárola-Jiménez // *Analytica Chimica Acta.* - 2015. - V.892. - P. 10-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.046>.

43. Dimitrios Bitas and Victoria Samanidou. Carbon nanotubes as sorbent materials for the extraction of pharmaceutical products followed by chromatographic analysis Fullerenes, Graphenes and Nanotubes: A Pharmaceutical Approach Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813691-1.00005-1>.

44. Guo-Zhen Fang. Multiwalled carbon nanotubes as sorbent for on-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of 10 sulfonamides in eggs and pork / Guo-Zhen Fang, Jin-Xing He, Shuo Wang. // *Journal of Chromatography A* – 2006. - №1127. – P.12–17 DOI:10.1016/j.chroma.2006.06.024.

45. Yang Xu. Fast determination of sulfonamides from egg samples using magnetic multiwalled carbon nanotubes as adsorbents followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry / Yang Xu, Jie Ding, Haiyan Chen ,Qi Zhao ,Juan Hou ,Jin Yan ,Hui Wang ,Lan Ding ,Nanqi Ren. // *Food Chemistry.* - 2013. - V.140. – Issues. 1–2. – P. 83-90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.078>.

46. Panfeng Yu. Polyethylene glycol modified magnetic carbon nanotubes as nanosorbents for the determination of methylprednisolone in rat plasma by high performance liquid chromatography / Panfeng Yu, Hongwei Ma, Yong Shang, Ji Wu, Shun Shen // Journal of Chromatography A. – 2014. – V.1348 - №27. - P.27-33 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.065>.

47. Zhaohui Zhang. Novel molecularly imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotubes with binary functional monomer for the solid-phase extraction of erythromycin from chicken muscle / Zhaohui Zhang, Xiao Yang, Huabin Zhang, Minlei Zhang, LiJuan Luo, Yufang Hu, Shouzhuo Yao. // Journal of Chromatography B. - 2011. - V.879. - P. 1617-1624. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.03.054>.

48. Yin-Liang Wu. Simultaneous determination of amantadine, rimantadine and memantine in chicken muscle using multi-walled carbon nanotubes as a reversed-dispersive solid phase extraction sorbent / Yin-Liang Wu, Ruo-Xia Chen, Yi Xue, Ting Yang, Jian Zhao, Yong Zhu // Journal of Chromatography B. – 2014. – V. 965. - P-197-205.

49. Yang Yang. Determination of diethylstilbestrol in milk using carbon nanotube-reinforced hollow fiber solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography / Yang Yang, Juan Chen, Yan-Ping Shi // Talanta. – 2012. - V.97. – P.222-228 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.021>.

50. Liping Wang. Determination of four benzodiazepine residues in pork using multiwalled carbon nanotube solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry / Liping Wang, Haixiang Zhao, Yueming Qiu, Zhiqiang Z. // Journal of Chromatography A, 1136 (2006) 99–105. DOI: [doi:10.1016/j.chroma.2006.09.088](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.088).

51. F. Abujaber. Bar adsorptive microextraction coated with multi-walled carbon nanotube phases - Application for trace analysis of pharmaceuticals in environmental waters. / F. Abujaber, S.M. Ahmad, N.R. Neng, R.C. Rodríguez Martín-

Doimeadios, F.J. Guzmán Bernardo, J.M.F. Nogueira // *Journal of Chromatography A*. 2019. – 1600. – P. 17-22.

52. S. Dahanec. Determination of drugs in river and wastewaters using solid-phase extraction by packed multi-walled carbon nanotubes and liquid chromatography–quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry / S. Dahanec, M.D. Gil García, M.J. Martínez Buena, A. Uclés Moreno, M. Martínez Galera, A. Derdour // *Journal of Chromatography A*. – 2013.- V.1297. - P.17-28. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.002>.

53. Zarrin Es'haghi. Synthesis and application of a novel solid-phase microextraction adsorbent: Hollow fiber supported carbon nanotube reinforced sol–gel for determination of phenobarbital / Zarrin Es'haghi, Zohreh Rezaeifar, Gholam-Hossein Rounaghi, Zahra Alian Nezhadi, Mazyar Ahmadi // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – P:122-128 doi:10.1016/j.aca.2011.01.019.

54. Yunyun Sun. One pot synthesis of magnetic graphene/carbon nanotube composites as magnetic dispersive solid-phase extraction adsorbent for rapid determination of oxytetracycline in sewage water / Yunyun Sun, Jing Tian, Lu Wang, Hongyuan Yan, Fengxia Qiao, Xiaoqiang Qiao // *Journal of Chromatography*. 2012. - V.1422. - P-53-59. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.035>.

55. Antonio V. Herrera-Herrera. Comparison between magnetic and non magnetic multi-walled carbon nanotubes-dispersive solid-phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the determination of sulfonamide antibiotics in water samples / Antonio V. Herrera-Herrera, Javier Hernández-Borges, María M. Afonso, J. Antonio Palenzuela, Miguel Ángel Rodríguez-Delgado // *Talanta*. – 2013. – 116. P. 695-703. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.060>.

56. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П. Г. Мингалев, Д. Б. Фурман. - М.: Физматлит, 2003.

57. Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнеземы в процессе сорбции, катализа и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.К. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. - Москва.:Химия, 1986. - 248.с.

58. Колосов, А. Д. Технология получения и применения нанокремнезема при производстве новых материалов для машиностроения / А.Д. Колосов, А. А. Немаров, С. А. Небогин // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. - 2017. - №.3(55). DOI: 10.26731/1813-9108.2017.3(55).59-66.

59. Чуйко, А.А. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. - Наукова книга, Украина, 2003.

60. Сугоняко, Д.В. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов. / Д. В. Сугоняко, Л. А. Зенитова // Вестник технологического университета. - 2015. - Т.18 - №5.

61. Бебрис, Н. К. Получение чистого макропористого кремнезема аэросила адсорбента для газовой хроматографии / Н. К. Бебрис [и др.] // Коллоидный журнал. – 1967. – Т.29, Вып.3. – С.326-332.

62. Многостенные углеродные нанотрубки Таунит: сайт. - URL: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit> (дата обращения 10.02.2020). – Текст электронный.

63. Многостенные углеродные нанотрубки Dealtom: сайт. - URL: <http://dealtom.ru/content/production> (дата обращения 10.02.2020). – Текст: электронный.

64. Информация о продукте аэросил А-380: сайт. – URL: neochemical.ru/File/AEROSIL-380.pdf (дата обращения 1.02.2020). – Текст: электронный.

65. Postnov, V.N. Synthesis of carbon nanotubes from a cobalt-containing aerosilogel / V. N. Postnov, A. G. Novikov, A. I. Romanychev, I. V. Murin, D. V. Postnov, N. A. Mel'nikova. // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – V.84. - № 5. – P.962-963.

66. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – Москва. Университетская книга, 2006. - 235 с.

67. Герасимов, Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А.В. Киселев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин. -Москва: Издательство химия,1966.
68. Практическая электронная растровая микроскопия. Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. – М: Мир, 1978. – 656 с.
69. Гочжун Цао Ин Ван. Наноструктуры и наноматериалы: синтез, свойства и применение. - М.: Научный мир, 2012.
70. Коваленко, А.А. Спектроскопия комбинационного рассеяния / А.А. Коваленко, А.А. Елисеев. – М: МГУ, 2011.
71. Тимофеев О.С., Чеченин Н.Г. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами. -М: Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ - С.6.
72. Jorio, A. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems / A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus // John Wiley & Sons. - 2011. – P.368.
73. Макаревич, Н.А. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Архангельск: САФУ, 2015. – С.362.
74. Адамова, Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем. / Л.В.Адамова, А.П. Сафронов. Екатеринбург ,2008.
75. Вячеславов, А.С. Определение площади поверхности и пористости методом сорбции газов. / Вячеславов А.С., Ефремова. - М. МГУ. Москва . - 2011.- С.65.
76. Глебова, Н.В. Исследование термического окисления углеродных наноматериалов / Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. - №9. - С.97-104.
77. Березкин, В.И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных сорбентов. - СПб.: издательство виктория плюс, 2013. – 409 с.

78. Крохина О.А. Синтез наноструктурированных минерально-углеродных сорбентов и исследование их хроматографических свойств в процессе разделения фуллеренов: дис. канд. хим. наук / СПбГУ. - СПб, 2014. - 18с.
79. C Girard, P Lambin, A Dereux, A A Lucas Phys. Rev. - B 49. - 11425. – 1994.
80. N Manolova, I Rashkov, D Legras, S Delpoux, F Beguin Carbon 33. – 209. - 1995.
81. Kimata K., Hosoya K., Araki T., Tanaka N.[2-(1-Pyrenil)ethyl]silyl silica packing material for liquid chromatographic separation of fullerenes / Kimata K., Hosoya K., Araki T., Tanaka N //J.Org. Chem. - 1993. -V.58(1). - P.282-283.
82. Otsuka H., Nagasaki Y., Kataoka K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications. Adv. Drug. Deliv. Rev., 2003, no. 55, pp. 403–419..
83. A. D. Kolosov, A. A. Nemarov, S.A. Nebogin, Nanosilica obtainment and application technology in the production Of new materials in mechanical engineering, 2017
84. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977, с. 324.
85. Малыгин А.А., Волкова А.Н. и др. О взаимодействии оксихлорида ванадия (V) с кремнеземом. ЖОХ, 1973, N7, с. 1436-1440.
86. Шарло Г. Методы аналитической химии и др., М. 1965, т.1, с.583
87. A. Andrade-Eiroa, V. Leroy, P. Dagaut, Y. Bedjanian Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in kerosene and bio-kerosene soot Chemosphere, 78 (2010), pp. 1342-1349, 10.1016/j.chemosphere.2010.01.005 A. Azzouz, E. Ballesteros
88. Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge Sci. Total Environ, 419 (2012), pp. 208-215, 10.1016/j.scitotenv.2011.12.058

89. C. Erger, T.C. Schmidt Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water TrAC-Trend. Anal. Chem, 61 (2014), pp. 74-82, 10.1016/j.trac.2014.05.006

90. Родинков О.В. Анализ газовых сред. В кн. Аналитическая химия. В 3 т. Т. 3. Химический анализ: учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [И.Г. Зенкевич и др.]; под ред. Л.Н.Москвина. – М.: Изд. центр «Академия», 2010. С. 289 – 291.

91. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

92. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений.

93. Täschner C., Pácal F., Leonhardt A., Spatenka P., Bartsch K., Graff A., Kaltofen R. Synthesis of aligned carbon nanotubes by DC plasma-enhanced hot filament CVD // Surf. Coatings Technol. – 2003. – V. 174–175. – P. 81–87.

94. Zhong G.F., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H. Very High Yield Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma CVD // Chem. Vapor. Depos. – 2005. – V. 11. – N. 3. – P. 127–130.

95. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. Methods for carbon nanotubes synthesis—review // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – N. 40. – P. 15872

96. Yu B., Liu C., Hou P.-X., Tian Y., Li S., Liu B., Li F., Kauppinen E.I., Cheng H.-M. Bulk synthesis of large diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes by oxygen-assisted floating catalyst chemical vapor deposition. // J. Am. Chem. Soc. – 2011.– V. 133. – N. 14. – P. 5232–5235.

97. Вакс В.Л., Домрачева Е.Г., Собакинская Е. А., Черняева М. Б. Анализ выдыхаемого воздуха: физические методы, приборы и медицинская диагностика // Успехи физич. наук. 2014. Т.184. № 7. С. 753.

98. ГОСТ Р ЕН 13528-3-2010. Качество атмосферного воздуха. Диффузионные пробоотборники, используемые при определении содержания газов и паров.

99. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A. Yu. Compositional surface-layered sorbents for pre-concentration of organic substances in the air analysis // *Talanta*. 2014. V. 119. P. 407 – 411.

100. Platonov I.A., Rodinkov O.V., Gorbacheva A.R., Moskvina L.N., Kolesnichenko I.N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures. *J. Anal. Chem.*, 2018, 73, 109-127.

101. Andrade-Eiroa, Auréa, Leroy, Valérie, Dagaut, Philippe, Bedjanian, Yuri. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in kerosene and bio-kerosene soot. *J. Chemosphere.*, 2010, 78, 1342-1349.

102. A. Azzouz, E. Ballesteros Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography–mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge *Sci. Total Environ*, 419 (2012), pp. 208-215.

103. S. Rodriguez-Mozaz, M.J. Lopez de Alda, D. Barceló Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water *J. Chromatogr. A*, 1152 (2007), pp. 97-115.

104. C. Adelhelm, R. Niessner, U. Pöschl, T. Letzel Analysis of large oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons formed under simulated diesel engine exhaust conditions (by compound fingerprints with SPE/LC-API-MS) *Anal. Bioanal. Chem.*, 391 (2008), pp. 2599-2608.

105. A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, V. Cerdà, Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I), *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 80, 641-654.

106. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 49, 243.

107. A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, R. Jerme, C.Xu, Y.H.Lee, S.G.Kim, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scruseria, D.Tomanek, J.E.Fischer, R.Smalley. *Science*, 1996, 273, 483.

108. O. Rodinkov, V. Postnov, V.Spivakovskiy, A. Vlasov, A. Bugaichenko, S. Slastina, E. Znamenskaya, R. Shilov, S. Lanin, P. Nesterenko, *J. Separations*, 2021.