

PACS numbers: 68.35.B-, 68.43.Mn, 81.05.uj, 81.07.Wx, 82.45.Jn, 82.45.Yz, 82.65.+r

## Адсорбционные процессы в биологических средах на поверхности алмазных нанопорошков новых марок

Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2,  
04074 Киев, Украина*

Разработан новый класс углеродсодержащих адсорбентов на основе алмазных нанопорошков с определённым соотношением углеродных фаз  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации. Цель настоящей работы — исследование адсорбционной активности новых марок алмазных нанопорошков к компонентам биологических сред. Для интенсификации селективного механизма адсорбции выполнены методы реконструкции поверхности алмазных нанопорошков. Установлено, что максимальной адсорбционной активностью к ионам тяжёлых металлов обладают алмазные нанопорошки, прошедшие электрохимическую реконструкцию поверхности и содержащие 10–20 масс.% углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации.

Розроблено новий клас вуглецевмісних адсорбентів на основі діамантових нанопорошків з встановленим співвідношенням вуглецевих фаз  $sp^2$ - та  $sp^3$ -гібридизації. Мета даної роботи — дослідження адсорбційної активності нових марок діамантових нанопорошків до компонентів біологічних середовищ. Для інтенсифікації селективного механізму адсорбції виконано методи реконструкції поверхні діамантових нанопорошків. Встановлено, що максимальну адсорбційну активність до йонів важких металів мають діамантові нанопорошки, що пройшли електрохімічну реконструкцію поверхні та мають 10–20 мас.% вуглецевої фази  $sp^2$ -гібридизації.

A new class of carbon-containing adsorbents on the base of diamond nanopowders with a certain ratio of carbon phases with  $sp^2$ - and  $sp^3$ -hybridizations is developed. The goal of this work is to investigate adsorption activity of new grades of diamond nanopowders to components of biological environments. The methods of reconstruction of diamond-nanopowders surface for intensification of the selective mechanism of adsorption are developed. As revealed, the diamond nanopowders containing 10–20 wt.% of carbon phase with  $sp^2$ -hybridization after electrochemical reconstruction of a surface possess maximal adsorption activity to ions of heavy metals.

**Ключевые слова:** алмазные нанопорошки, адсорбционная активность, углеродные фазы  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации, реконструкция поверхности.

(Получено 21 октября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее распространёнными адсорбентами для биологических сред являются углеродсодержащие адсорбенты. В Институте сверхтвёрдых материалов НАНУ в последние годы разработан новый класс углеродсодержащих адсорбентов на основе алмазных нанопорошков с определённым соотношением углеродных фаз  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации, обладающих уникальными адсорбционными свойствами [1–3]. Для расширения применения таких нанопорошков в качестве адсорбентов биологических сред выполнено направленное формирование их поверхностных свойств путём специальной реконструкции их поверхности.

Цель настоящей работы — исследование адсорбционной активности новых марок алмазных нанопорошков, имеющих различные соотношения углеродных фаз  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации, к компонентам биологических сред.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования выполнялись на алмазных ультрадисперсных нанопорошках марок АСУД-80; АСУД-99; АСУД-95; АСУД-90 исходных и с реконструированной поверхностью.

Адсорбционные исследования выполнялись двумя методами:

— низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (БЭТ),

— по изменению электрохимической адсорбции водорода ( $Q_H$ ).

Адсорбционно-структурные характеристики образцов оценивали методом БЭТ с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 ('Quantachrome', USA), были рассчитаны величины их удельной площади поверхности  $S_{уд}$  ( $m^2/g$ ), адсорбционный потенциал  $A$  (Дж/г), свободная энергия адсорбции на поверхности паров воды  $C_s$  (Дж/г·моль).

Электрохимическую адсорбцию водорода на поверхности оценивали методом катодных потенциодинамических импульсов, заключающимся в оценке изменения количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода из фонового раствора. Фоновым раствором был выбран физиологический раствор (0,9% раствор хлористого натрия).

Исследования процесса адсорбции ионов металлов на поверхности образцов выполняли из растворов солей одноименных металлов в концентрациях  $1 \cdot 10^{-2}$  г·моль/л. Степень заполнения поверхности об-

разцов ионами металлов и органических добавок определяли по изменению параметров электрохимической адсорбции водорода ( $Q_H$ ).

В качестве токсических веществ исследовали ионы тяжёлых металлов (никеля, кадмия, свинца), а также органические вещества: фенол, этиловый спирт, ацетон, белок. Реконструирование поверхности образцов нанокристаллических материалов осуществлялось методами [5–7].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы следующие марки алмазных нанопорошков: АСУД-80; АСУД-99; АСУД-95; АСУД-90, отличающиеся фиксированным соотношением углеродных фаз  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации [4].

Алмазные порошки АСУД-99 не имеют в составе углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации. Содержание углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации в алмазных порошках марок АСУД-80; АСУД-90 и АСУД-95 составляет 20, 10 и 5 масс.% соответственно. Подтверждением этого являются данные, как химического анализа, так и дифрактограмм исследованных образцов порошков (рис. 1). Из рисунка видно, что в области углов  $2\theta \sim 26^\circ$  на дифрактограммах образцов АСУД-80 и АСУД-90 наблюдается максимум. Это свидетельствует о присутствии в них фаз углерода  $sp^2$ -гибридизации.

На рисунке 2 сопоставлены адсорбционно-структурные характеристики алмазных нанопорошков марок АСУД-80; АСУД-99; АСУД-95; АСУД-90. Из рисунка следует, что величина удельной поверхности, адсорбционного потенциала и свободной энергии адсорбции паров воды у нанопорошков марки АСУД-80 максимальна.

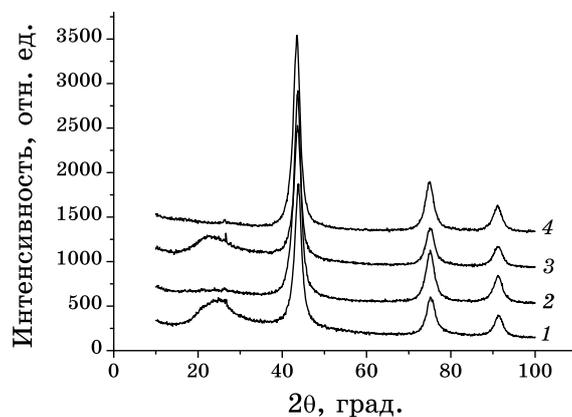
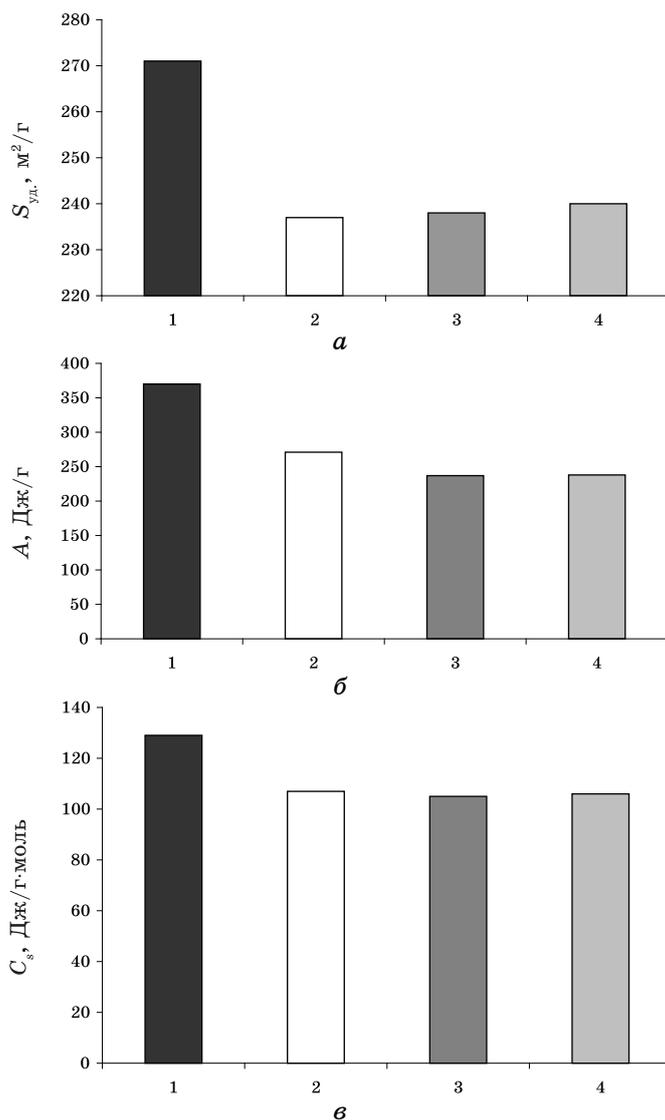


Рис. 1. Дифрактограммы образцов алмазных нанопорошков марки: 1 — АСУД-80, 2 — АСУД-99, 3 — АСУД-90, 4 — АСУД-95.

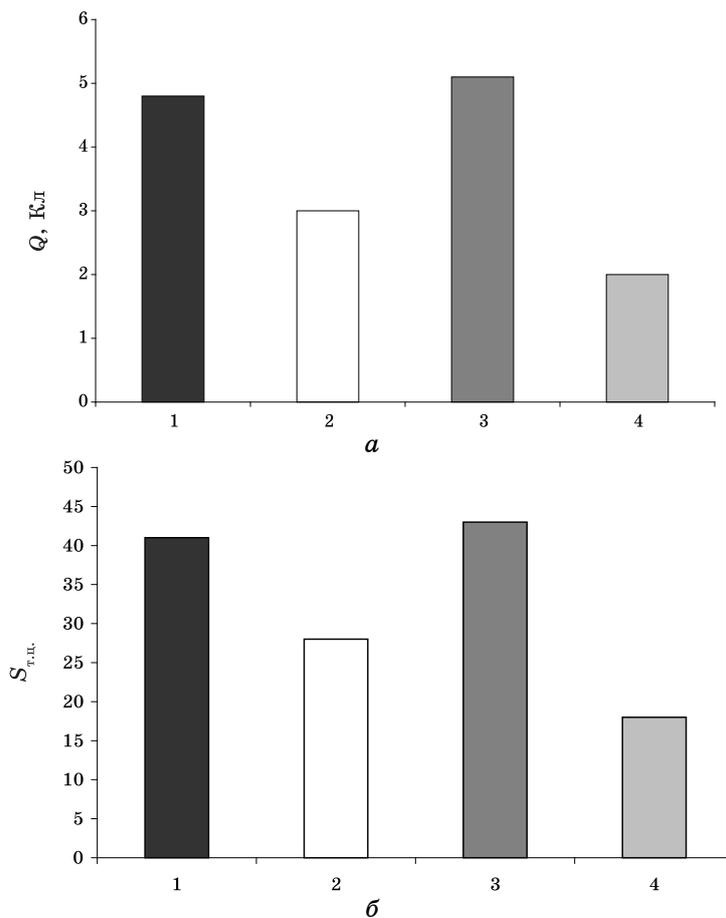


**Рис. 2.** Адсорбционно-структурные характеристики алмазных нанопорошков марки: 1 — АСУД-80, 2 — АСУД-99, 3 — АСУД-90, 4 — АСУД-95; (а)  $S_{уд}$  — удельная площадь поверхности нанопорошков; (б)  $A$  — адсорбционный потенциал; (в)  $C_s$  — свободная энергия адсорбции паров воды.

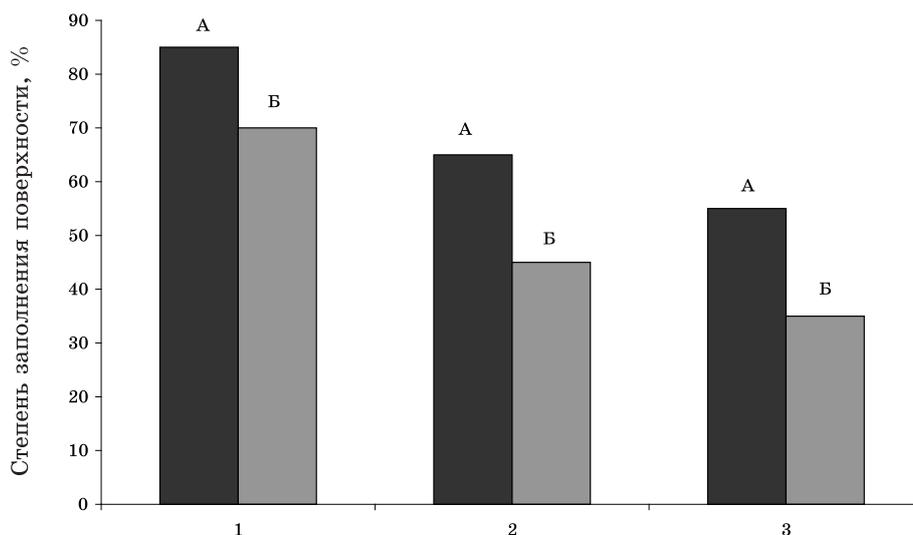
Информативным методом оценки адсорбционной активности нанопорошков является метод катодных потенциодинамических импульсов, согласно которому были рассчитана величина количества электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода ( $Q_H$ ), и

удельная площадь, занимаемая токопроводящими центрами на поверхности порошков ( $S_{т.ц.}$ ).

На рисунке 3 приведены зависимости  $Q_n$  и  $S_{т.ц.}$  для исследованных порошков. Из рисунка следует, что максимальное количество водорода адсорбируется на образцах АСУД-80 и АСУД-90. Количество токопроводящих центров на этих образцах также значительно больше. Эти данные свидетельствуют о том, что наиболее высокой адсорбционной активностью обладают алмазные нанопорошки, у которых высокое содержание углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации: марок АСУД-80 — АСУД-90.



**Рис. 3.** Электрохимические характеристики алмазных нанопорошков марки: 1 — АСУД-80, 2 — АСУД-99, 3 — АСУД-90, 4 — АСУД-95; (а)  $Q$  — количество электричества, затрачиваемого на адсорбцию водорода; (б)  $S_{т.ц.}$  — удельная площадь, занимаемая токопроводящими центрами на поверхности порошков.



**Рис. 4.** Степень заполнения поверхности нанопорошков АСУД-80 (А) и АСУД-90 (Б) ионами никеля (1), свинца (2), кадмия (3) из растворов одноименных солей в концентрации 0,01 г-моль/л.

Методом катодных потенциодинамических импульсов были исследованы процессы адсорбции ионов никеля, свинца и кадмия на поверхности порошков.

На рисунке 4 приведены зависимости степени заполнения поверхности алмазных нанопорошков АСУД-80 и АСУД-90, содержащие максимальное количество углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации и имеющие максимальные величины  $Q_n$  и  $S_{т.д.}$ . Из рисунка следует, что на поверхности исследованных образцов адсорбция ионов никеля велика, а адсорбция ионов свинца и кадмия достигает 60–40%. В настоящей работе с целью интенсификации адсорбционных процессов была выполнена направленная реконструкция поверхности алмазных нанопорошков.

Основные методы реконструкции поверхности алмазных нанопорошков: термическая, термохимическая, электрохимическая. Термическая реконструкция поверхности порошков выполнялась в атмосфере аргона в течение 30 минут при температуре 250°C и позволяет очистить поверхность нанодисперсных алмазных порошков от кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и др. Кроме того, термическая обработка в инертной среде позволяет выйти на поверхность примесям карбидов, оксидов, металлов, а также получить гидрофобную поверхность. Выполнение термохимической реконструкции осуществлялось в несколько этапов. Электрохимическая обработка — катодно-анодная обработка в физиологическом рас-

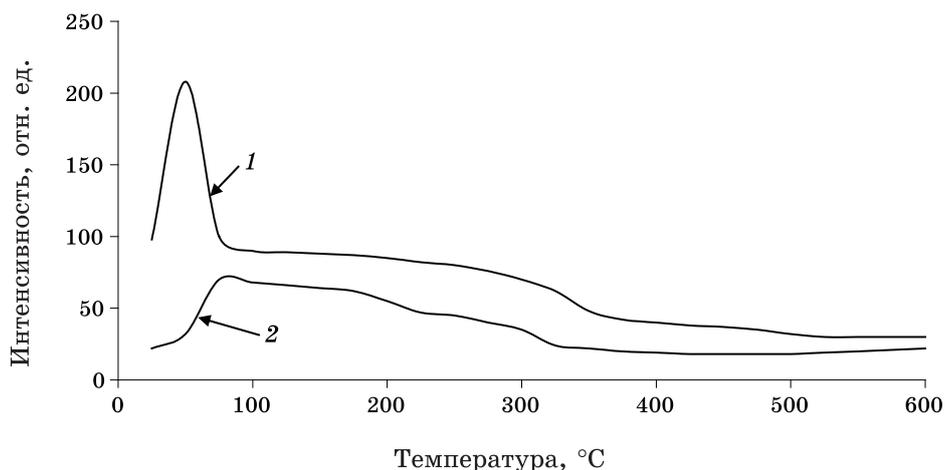
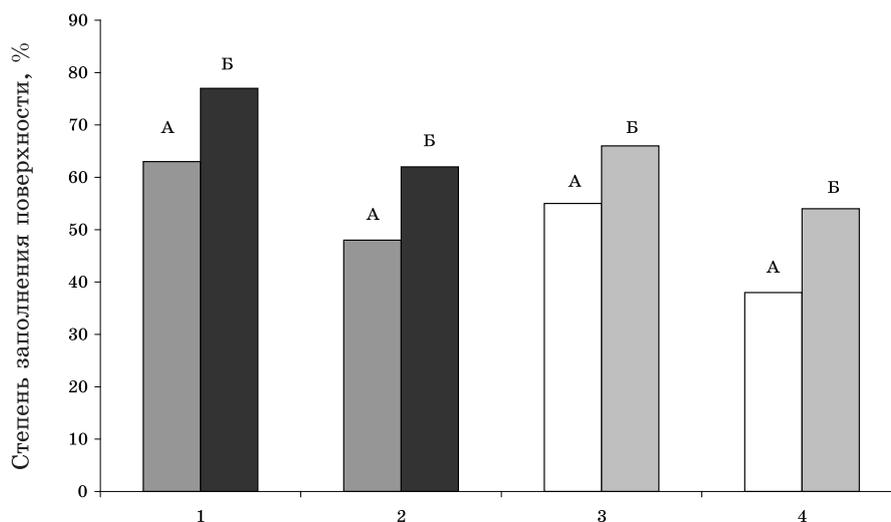


Рис. 5. Термодесорбционные спектры паров воды на алмазных нанопорошках марки АСУД-99 до (1) и после (2) электрохимической обработки.

творе с заключительным процессом катодного выделения водорода на поверхности порошка. Такая обработка позволила значительно очистить поверхность от примесей органического и неорганического происхождения, а заключительная операция позволила реконструировать состав поверхностного слоя, значительно сократив содержание кислородсодержащих поверхностных групп.

Термодесорбционные спектры, полученные на образцах АСУД-99 и АСУД-90, показали, что количество адсорбированных паров воды снизилось во много раз. На рисунке 5 приведены термодесорбционные спектры паров воды на порошках АСУД-99 до и после специальной электрохимической обработки. Как следует из приведённого рисунка, на электрохимически реконструированной поверхности существенно снижено количество адсорбированной воды. Аналогичные данные получены и на порошках с различным содержанием фаз  $sp^2$ -гибридизации углерода.

На алмазных нанопорошках марок АСУД-80 и АСУД-90, подвергнутых электрохимической реконструкции поверхности, были изучены процессы адсорбции ионов свинца и кадмия. На рисунке 6 приведены адсорбционные параметры степени заполнения поверхности порошков АСУД-80 и АСУД-90 ионами свинца и кадмия. Из рисунка следует, что адсорбционная активность поверхности порошков возрастает, степень заполнения ионами свинца поверхности порошка АСУД-80 после реконструкции возрастает с 63 до 75%. Показано, что гидрофобизация поверхности образца алмазного нанопорошка в атмосфере аргона при температуре 250–300°C, позволяет повысить адсорбционную активность практически всех алмазных нанопорошков к ионам тяжёлых металлов.



**Рис. 6.** Степень заполнения поверхности ионами свинца (1, 3) и кадмия (2, 4) из растворов одноименных солей в концентрации 0,01 г·моль/л нанопорошков АСУД-80 (1, 2) и АСУД-90 (3, 4) до (А) и после (Б) их электрохимического реконструирования.

Исследована адсорбция микроколичеств токсичных веществ органического происхождения (фенола, ацетона, этилового спирта) на поверхности алмазных нанопорошков, прошедших термохимическую реконструкцию. Установлено, что после электрохимической реконструкции поверхности максимальная адсорбция органических веществ происходит на алмазных порошках марок АСУД-99 и АСУД-95, в которых минимальное содержание углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации.

#### 4. ВЫВОДЫ

Созданы новые марки алмазных нанопорошков, имеющих фиксированное соотношение углеродных фаз  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации.

Показано, что углеродная фаза  $sp^2$ -гибридизации, находясь в виде композиционного соединения с алмазными зёрнами, значительно увеличивает их адсорбционную активность.

Для интенсификации селективного механизма адсорбции выполнены методы реконструкции поверхности алмазных нанопорошков.

Установлено, что максимальной адсорбционной активностью к ионам тяжёлых металлов обладают алмазные нанопорошки, прошедшие электрохимическую реконструкцию поверхности и содержащие 10–20 масс.% углеродной фазы  $sp^2$ -гибридизации.

Установлено, что после электрохимической реконструкции по-

верхности максимальная адсорбция органических веществ происходит на алмазных нанопорошках марок АСУД-99 и АСУД-95, которые практически не содержат углеродную фазу  $sp^2$ -гибридизации.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др., *Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Структура и свойства СТМ, методы исследования* (Ред. Н. В. Новиков) (Киев: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля: ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины: 2004), т. 2, с. 97.
2. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская, *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр.* (Ред. Н. В. Новиков) (Киев: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: 2005), с. 63.
3. G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G.A. Bazaliy, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Eds. T. N. Veziroglu et al.) (Springer: 2007), p. 547.
4. Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, *Породо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр.* (Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009), вып. 12, с. 305.
5. Г. П. Богатырьова, М. А. Марініч, Г. А. Базалій, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, *Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу* (Пат. 52261 Україна, 31/00. Опубл. 25.08.2010, Бюл. №16).
6. М. В. Новіков, Г. П. Богатырьова, М. А. Марініч, Г. А. Базалій, *Спосіб очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів* (Пат. 36552 України, С01В31/06. Опубл. 16.04.2001, Бюл. №3).
7. Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 6, вып. 4: 1227 (2008).