

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2023

№ 30

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2023

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенниа** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 14.07.2023 г. Формат 70х108¹/₁₆. Печ. л. 5,0. Усл. печ. л. 6,5. Тираж 50 экз. Заказ № 5528.

Цена свободная. Дата выхода в свет 20.07.2023 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2023

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 14.07.2023. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 5,0. Conventional printed sheets 6,5.

Circulation – 50 copies. Order N 5528.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Алтунина Л.К., Ким Е., Кувшинов В.В., Фуфаева М.С., Манжай В.Н. Экспериментальное определение реологических характеристик криогелей на установках различной конструкции	6
Сачков В.И., Нефедов Р.А., Амеличкин И.В., Медведев Р.О., Щербаков П.С. Способы получения водородонасыщенных соединений. Боразан	16
Аснин Л.Д., Самойлов М.С., Першина М.В., Целищев Ю.Г., Слюсарь Н.Н., Троегузов А.С. Влияние химико-минералогического состава и глубины залегания на морфологические характеристики грунта на территории г. Перми	23
Шибяев А.Ю., Шелковников В.В. Вольтамперометрический сенсор для определения хрома (VI)	40
Ушакова С.А., Ботвин В.В., Латыпов А.Д., Березина Е.М. Композиционные материалы на основе поли-ε-капролактона и гидроксиапатита. Сравнительная характеристика двух способов получения	52
Таратайко А.В., Мамонтов Г.В. Синтез оксида графена по модифицированному методу Хаммерса	67

CONTENTS

Altunina L.K., Kim E., Kuvshinov V.V., Fufaeva M.S., Manzhai V.N. Experimental determination of the rheological characteristics of cryogels using installations of various designs	6
Sachkov V.I., Nefedov R.A., Amelichkin I.V., Medvedev R.O., Sherbakov P.S. Methods of obtaining hydrogen-saturated compounds. Borazan	16
Asnin L.D., Samoilov M.S., Pershina M.V., Zelishev Yu.G., Slusar N.N., Troegubov A.S. Chemical-Mineralogical Composition and Occurrence Depth Impact on Morphological Characteristics of Perm City Soils	23
Shibaev A.Y., Shelkovnikov V.V. Voltammetric sensor for the chromium (VI) determination	40
Ushakova S.A., Botvin V.V., Latypov A.D., Berezina E.M. Composite materials based on poly- ϵ -caprolactone and hydroxyapatite. Comparative characteristics of two methods of obtaining	52
Taratayko A.V., Mamontov G.V. Synthesis of graphene oxide via modified Hummers method	67

Научная статья

УДК 544.032.2

doi: 10.17223/24135542/30/1

Экспериментальное определение реологических характеристик криогелей на установках различной конструкции

**Любовь Константиновна Алтунина¹, Екатерина Ким²,
Владимир Владимирович Кувшинов³, Мария Сергеевна Фуфаева⁴,
Владимир Николаевич Манжай⁵**

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

^{1, 2, 3, 4, 5} *Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

¹ *alk@ipc.tsc.ru*

² *katya2808.44@gmail.com*

³ *trollheim3@gmail.com*

⁴ *maria81@ipc.tsc.ru*

⁵ *mang@ipc.tsc.ru*

Аннотация. После проведения цикла замораживания – оттаивания из текущего водного раствора поливинилового спирта можно получить упругое полимерное тело (криогель), которое, в отличие от исходной вязкой жидкости, приобретает другие реологические свойства (упругость и время релаксации). Криогели на основе поливинилового спирта представляют большой интерес в научном плане и имеют высокий прикладной потенциал. Варьируя характеристики используемого полимера (молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, тактичность полимерной цепи, концентрацию ПВС в системе), компонентный состав растворителя, физико-химическую природу добавок, а также режим криогенной обработки (температуру, продолжительность замораживания, скорость оттаивания, число циклов замораживания–оттаивания и др.), можно в широких пределах регулировать физико-химические и физико-механические показатели конечных продуктов. Интерес к таким экологически безопасным полимерным криоструктуратам с присущими им вязкоупругими (эластичными) свойствами обусловлен тем, что они в настоящее время особенно востребованы в северных регионах страны. Криогели являются перспективным конструкционным материалом при разработке новых арктических технологий для нефтепромыслового дела и укрепления сезонно протаивающего грунта в зоне вечной мерзлоты, а также при строительстве и обустройстве гидротехнических сооружений. В результате проведенных исследований установлено, что при механическом воздействии внешними нагрузками в деформированных образцах криогелей с течением времени наблюдается монотонное изменение (уменьшение) их модулей упругости, которыми традиционно принято количественно характеризовать физико-механические свойства гелевых материалов. Вследствие непостоянства модулей упругости вязкоупругих систем возникает неоднозначное толкование результатов сравнительных экспериментов, проведенных разными исследователями с одинаковыми образцами криогелей. Поэтому в настоящей работе показано, что в будущих проектных расчетах

в качестве количественного критерия для описания реологических свойств криогелей на основе поливинилового спирта объективно оценивать вязкоупругие свойства полимерных систем не только величинами модулей упругости, но и значениями их времен релаксации. Представлены различные способы оценки физико-механических свойств криогелей поливинилового спирта на двух установках, функционирующих на основе реологической модели Максвелла. Установлено, что количественные значения вязкоупругих свойств криогелей зависят от конструкции установок и методики проведения измерений.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, криогель, модуль упругости, время релаксации

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Для цитирования: Алтунина Л.К., Ким Е., Кувшинов В.В., Фуфаева М.С., Манжай В.Н. Экспериментальное определение реологических характеристик криогелей на установках различной конструкции // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 30. С. 6–15. doi: 10.17223/24135542/30/1

Original article
doi: 10.17223/24135542/30/1

Experimental determination of the rheological characteristics of cryogels using installations of various designs

**Lyubov K. Altunina¹, Ekaterina Kim², Vladimir V. Kuvshinov³,
Maria S. Fufaeva⁴, Vladimir N. Manzhai⁵**

¹ National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

^{1, 2, 3, 4, 5} Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

¹ alk@ipc.tsc.ru

² katya2808.44@gmail.com

³ trollheim3@gmail.com

⁴ maria81@ipc.tsc.ru

⁵ mang@ipc.tsc.ru

Abstract. After a freeze-thaw cycle, an elastic polymer body (cryogel) may be obtained from a flowing aqueous solution of polyvinyl alcohol. Unlike the original viscous liquid, it acquires other rheological properties (elasticity and relaxation time). Cryogels based on polyvinyl alcohol are of great scientific interest; they also have a high application potential. By varying the characteristics of the polymer used (molecular weight, molecular mass distribution, polymer chain tacticity, and PVA concentration in the system), the component composition of the solvent, the physicochemical nature of the additives, and the cryogenic treatment mode (temperature, freezing duration, thawing rate, number of freeze-thaw cycles, etc.), it is possible to regulate the physico-chemical and physico-mechanical parameters of the final products over a wide range. Interest in such environmentally friendly polymeric cryostructures with their inherent viscoelastic (elastic) properties is due to the fact that they are currently especially in demand in the northern regions of the country. Cryogels are a promising structural material in the

development of new Arctic technologies for the oil industry and the strengthening of seasonally thawing soil in the permafrost zone, as well as in the construction of hydro-technical facilities. As a result of the studies, it has been found out that under external mechanical stress in deformed cryogel samples a monotonous change (decrease) in their elastic moduli is observed over time. Elastic moduli are traditionally used to quantitatively characterize the physical and mechanical properties of Hooke's materials. Results of comparative experiments conducted by different researchers with the same samples of cryogels can be ambiguously interpreted because of the variability of elastic moduli of viscoelastic systems. Therefore, our study have shown that in describing the rheological properties of cryogels based on polyvinyl alcohol, the assessment of the viscoelastic properties of polymer systems not only by the values of the elastic moduli but also by the values of their relaxation times should serve as a quantitative criterion for future design calculations. Various methods for estimating the physicomaterial properties of polyvinyl alcohol cryogels using two units operating on the basis of the Maxwell rheological model are presented. It has been established that the quantitative values of the viscoelastic properties of cryogels depend on the design of the units and the measurement technique.

Keywords: polyvinyl alcohol, cryogel, elastic modulus, relaxation time

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation state task for the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project number NRECTR № 121031500048-1).

For citation: Altunina, L.K., Kim, E., Kuvshinov, V.V., Fufaeva, M.S., Manzhai, V.N. Experimental determination of the rheological characteristics of cryogels using installations of various designs. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 30, 6–15. doi: 10.17223/24135542/30/1

Введение

Криоструктурирование водных растворов поливинилового спирта (ПВС), выдерживание таких образцов в кристаллическом состоянии при отрицательной температуре ($T < 0^{\circ}\text{C}$) на протяжении нескольких часов и последующее их оттаивание в области положительных температур (при $T > 0^{\circ}\text{C}$) приводит к образованию упругих криогелей, т.е. наблюдается переход двухкомпонентных растворов (ПВС–вода) из жидкого агрегатного состояния в твердообразное (каучукоподобное) состояние без использования «сшивающих» химических реагентов. В настоящее время вследствие своей нетоксичности и экологической безопасности криогели ПВС получили широкое применение в медицине, биотехнологиях и пищевой промышленности [1–4]. Для количественной характеристики свойств получаемых криогелей требуется разработка новой экспериментальной техники и методики исследования.

Полимеры по своим физико-механическим свойствам занимают промежуточное положение между вязкотекучими жидкостями и упругими (гуковскими) телами. Криогели, формируемые из водных растворов поливинилового спирта после проведения цикла замораживания–оттаивания, становятся полимерными телами, поэтому они обладают упругими и остаточными

вязкими (η) свойствами. Следовательно, криогели после проведения экспериментальных исследований желательно характеризовать не только модулем упругости (E), но и временем релаксации (θ) внутреннего напряжения (σ), возникающего в полимерном образце после его деформирования на определенную величину (ϵ). Время релаксации зависит от соотношения вязкости и упругости реальных тел, поэтому является более объективным количественным критерием для оценки реологических свойств криогелей [5]. В работах [6, 7] подробно описана методика определения и расчета времени релаксации криогелей. В названных статьях экспериментально обосновано использование величины времени релаксации, характеризующего соотношение вязких и упругих свойств полимерных тел, для количественного описания реологического поведения различных образцов криогелей.

Цель настоящей работы – сравнение экспериментальных результатов исследований реологических свойств криогелей, которые получены на двух установках, имеющих конструкционные отличия.

Методы

Исходные водные растворы готовили из четырех образцов ПВС, имеющих разную молекулярную массу в диапазоне от $25 \cdot 10^3$ до $60 \cdot 10^3$. Для формирования упругих образцов криогелей водные растворы ПВС заливали в металлические ячейки цилиндрической формы, замораживали и выдерживали в течение 24 ч при отрицательной температуре ($T = -20^\circ\text{C}$), а затем размораживали их при комнатной температуре ($T = 20^\circ\text{C}$). Упругие свойства криогелей оценивали модулем упругости и величиной времени релаксации, которые определяли на двух установках, в основе которых лежит реологическая модель Максвелла (рис. 1). В соответствии с моделью исследуемый образец подвергали мгновенному сжатию на заданную величину относительной деформации ($\epsilon = \Delta h/h_0$). На первой установке (рис. 2, а) образцу криогеля задавали деформацию при быстром вращении штока микрометра вручную, а на второй (рис. 2, б) деформацию задавали автоматическим программированием.

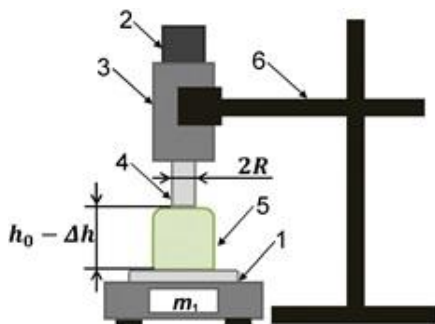


Рис. 1. Макет установки, сконструированной на основе модели Максвелла:

- 1 – весы; 2 – головка микрометра; 3 – микрометр; 4 – шток микрометра;
5 – образец криогеля; 6 – штатив

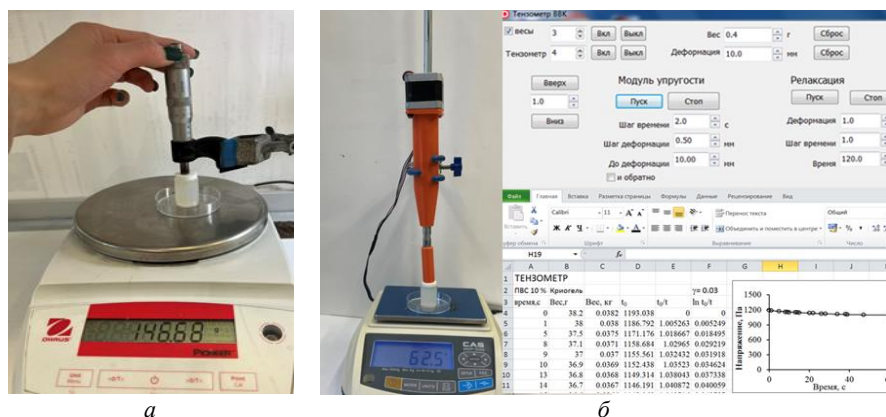


Рис. 2. Установки для определения упругих свойств криогелей: *а* – деформация задается при ручном вращении микрометра; *б* – деформация задается программированием

Для измерения модуля упругости и времени релаксации на первой установке (см. рис. 2, *а*), исследуемый образец криогеля высотой h_0 (30 мм) ставили на центр чашки весов и обнуляли показания весов. Затем подводили микрометр перпендикулярно к центру поверхности образца криогеля и вращением головки микрометра, следя за показаниями весов, быстро опускали шток на 1 мм за 0,5 с (h_1), т.е. задавали постоянную деформацию сжатия $\varepsilon = 0,03$. После контакта штока с поверхностью образца появляется показание весов (m_0) при заданной деформации, используя которое рассчитывали начальное (максимальное) напряжение (σ_0), возникающее в материале в начальный момент времени (t_0). При появлении первых показаний весов начинали отсчет времени секундомером (t_n) и записывали соответствующие (убывающие) показания весов (m_n) через определенные промежутки времени. Затем по формуле Гука рассчитывали мгновенный модуль упругости криогеля:

$$E_0 = \sigma_0 / \varepsilon, \quad (1)$$

где $\sigma_0 = mg/S$ – напряжение, возникающее в образце при заданной величине относительной деформации $\varepsilon = (h_0 - h)/h_0$, g – ускорение свободного падения, $S = \pi r^2$ – площадь торцевой поверхности штока микрометра.

При заданной и фиксированной деформации $\varepsilon = \text{const}$ напряжение в образце релаксирует (уменьшается) по закону Максвелла:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-t/\theta), \quad (2)$$

где σ_0 – начальное напряжение в образце, t – время эксперимента, θ – время релаксации. После логарифмирования уравнения Максвелла и проведения некоторых алгебраических преобразований получим выражение

$$\ln(\sigma_0/\sigma) = (1/\theta)t, \quad (3)$$

которое описывает линейную зависимость $\ln(\sigma_0/\sigma)$ от времени t . Из выражения (3) следует, что для расчета времени релаксации может быть использована формула $\theta = t / \ln \frac{\sigma_0}{\sigma}$.

Для определения упругих свойств криогелей на второй установке образец криогеля тоже ставили на чашу весов (см. рис. 2, б), опускали штوك микрометра на поверхность образца и обнуляли показания весов. Затем с помощью компьютерной программы «Тензомер ВВК» задавали деформацию (0,03), а также шаг времени фиксирования значений и продолжительность эксперимента. После нажатия кнопки «Пуск» шток микрометра равномерно опускался на 1 мм за 1,5 с. Затем начиналось измерение «убывающей» массы (релаксация возникшего внутреннего напряжения в образце криогеля), а на экран компьютера выводились показания весов через определенные интервалы времени (5 с).

Результаты

В экспериментах, задавая образцу криогеля известную величину относительной деформации (ϵ), мы не только фиксировали величину мгновенно возникающего напряжения в образце (σ_0), но также отслеживали и рассчитывали значения изменяющегося напряжения (σ) через определенные промежутки времени (t) (рис. 3).

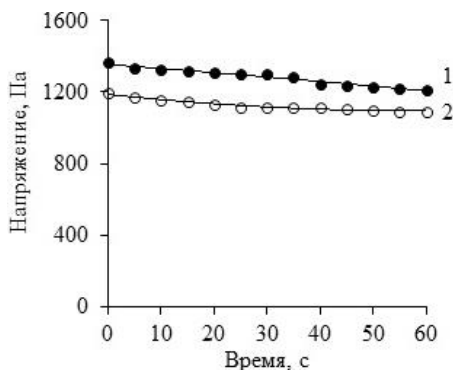


Рис. 3. Зависимости релаксации напряжения (σ) от времени (t) для образцов криогелей одинакового состава ($M = 60 \cdot 10^3$, $C = 10$ мас. %), полученные на двух установках: 1 – деформацию задавали вращением микрометра; 2 – деформацию задавали программированием

Из рис. 3 видно, что в начальный момент времени ($t = 0$) после относительной деформации на постоянную величину ϵ в теле (образце криогеля) возникает мгновенное начальное напряжение (σ_0), которое с течением времени ($t \rightarrow \infty$) убывает в соответствии с уравнением Максвелла (2). Следовательно, количественное значение начального напряжения зависит от промежутка времени (t_x), в течение которого происходит деформация образца. Задавая образцу криогеля деформацию вручную, т.е. при быстром вращении микрометра за 0,5 с, мгновенно возникающее напряжение мы фиксировали на 1 с раньше (см. рис. 3, кривая 1), чем при автоматическом (равномерном) и более медленном опускании штока в течение 1,5 с после его соприкосновения с поверхностью криогеля (см. рис. 3, кривая 2). За эту секунду разницы

начальной фазы эксперимента внутреннее напряжение (σ_2) во втором образце частично релаксирует в соответствии с уравнением Максвелла. Поэтому условно мгновенный модуль упругости E_2 , полученный на «автомате», имеет несколько заниженное значение по сравнению с модулем E_1 , полученным при очень быстром ручном деформировании. Такая закономерность наблюдается для всех четырех исследованных образцов криогелей с молекулярными массами $M_1 = 25 \cdot 10^3$, $M_2 = 46 \cdot 10^3$, $M_3 = 54 \cdot 10^3$ и $M_4 = 60 \cdot 10^3$. Из рис. 4 следует, что при увеличении молекулярной массы образцов модуль упругости возрастает, и эта тенденция очевидна после измерений, проведенных на приборах различающихся конструкций. Несколько заниженные значения модулей упругости, полученные после измерений на «автомате», объясняется его некоторой инерционностью на начальном этапе эксперимента.

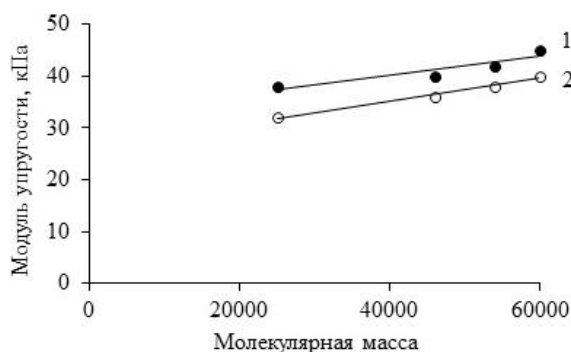


Рис. 4. Зависимость модулей упругости (E_1 и E_2) криогелей ПВС ($C_{ПВС} = 10\%$) от молекулярной массы образцов ПВС: 1 – деформацию задавали вращением микрометра; 2 – деформацию задавали программированием

Используя экспериментальные данные рис. 3, полученные для криогеля с ПВС ($M = 60 \cdot 10^3$ и $C = 10$ мас. %), построены линейные зависимости $\ln(\sigma_0/\sigma) = f(t)$, которые соответствуют выражению (3) (рис. 5).

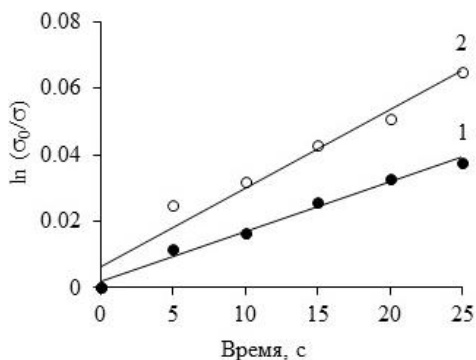


Рис. 5. Зависимость $\ln(\sigma_0/\sigma)$ от времени образцов криогеля с ММ = $60 \cdot 10^3$ и $C = 10\%$ мас., полученная на двух установках: 1 – деформацию задавали вращением микрометра; 2 – деформацию задавали программированием

Прямые являются типичными для всех других образцов криогелей разных молекулярных масс и различных концентраций. Из рис. 5 видно, что прямые 1 и 2 имеют близкие котангенсы угла наклона, следовательно, численные значения времен релаксации ($\theta = \text{ctg}\varphi$) криогелевых образцов примерно одинаковы независимо от конструктивных особенностей установок 2, а и 2, б.

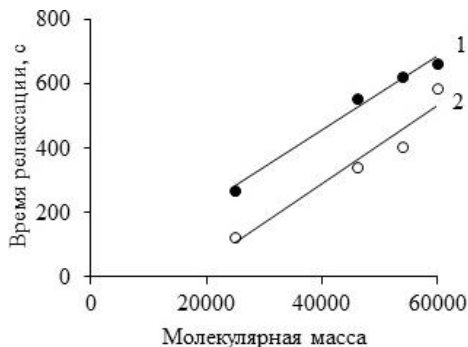


Рис. 6. Зависимость времени релаксации криогелей на основе ПВС (СПВС = 10%) от молекулярной массы: 1 — деформацию задавали вращением микрометра; 2 — деформацию задавали программированием

Значения времен релаксации четырех образцов криогелей с разной молекулярной массой, полученные на двух установках, представлены на рис. 6, на котором наблюдается картина, подобная рис. 4, т.е. при росте молекулярной массы образцов ПВС времена релаксации образцов криогелей равных концентраций увеличиваются. Наблюдаемая тенденция объясняется удлинением полимерных цепей (увеличением числа мономерных звеньев в макромолекулах), а значит, увеличением времени, необходимого для возвращения деформированных полимерных тел в равновесное состояние.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что независимо от конструктивных особенностей лабораторных установок, функционирующих на основе реологической модели Максвелла, результаты измерений модулей упругости и времен релаксации образцов криогелей поливинилового спирта имеют близкие количественные характеристики. Несколько заниженные значения измеряемых величин, получаемые на компьютеризированном (автоматизированном) приборе по сравнению с традиционной установкой с ручным деформированием исследуемых образцов при участии оператора объясняется тем, что на новой (автоматизированной) установке процесс деформирования образцов несколько инерционен (затянут во времени). Но наряду с этим локальным недостатком новая установка обладает и несомненным преимуществом: у нее всегда постоянное и фиксированное время начала эксперимента. При ручном же управлении установкой измеренное значение условно мгновенного модуля упругости (E) является субъективной величиной и ее численное значение зависит от индивидуальных

пристрастий оператора, т.е. от момента времени (t_x) после деформирования образца, в который он снимет показания со шкалы прибора.

Список источников

1. Du Toit J.-P., Pott R.W.M. Transparent polyvinyl-alcohol cryogel as immobilisation matrix for continuous biohydrogen production by phototrophic bacteria // *Biotechnol Biofuels*. 2020. Vol. 13. P. 105–121.
2. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. 1998. № 67 (7). С. 641–655.
3. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // *Успехи химии*. 2002. № 71 (6). С. 559–585.
4. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // *Gels*. 2020. Т. 6, № 3. С. 1–59.
5. Малкин А.Я. Основы реологии. СПб.: Профессия, 2018. 336 с.
6. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2023. Vol. 41. P. 442–447.
7. Фуфаева М.С., Кашлач Е.С., Манжай В.Н., Алтунина Л.К. Новый критерий для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 3. С. 315–320.

References

1. Du Toit, J.-P.; Pott, R.W.M. Transparent polyvinyl-alcohol cryogel as immobilisation matrix for continuous biohydrogen production by phototrophic bacteria. *Biotechnol Biofuels*. 2020, 13, 105–121. doi: 10.1186/s13068-020-01743-7
2. Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions. *Russian Chemical Reviews*. 1998, 67(7), 573–586.
3. Lozinsky V.I. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*. 2002, 71(6), 489–511.
4. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems. *Gels*. 2020, 6, 3, 1–59. doi: 10.3390/gels6030029
5. Malkin A. Ja. *Fundamentals of rheology*. Saint Petersburg: Profession, 2018. 336 p. (in Russian)
6. Manzhai V.N.; Fufaeva M.S.; Kashlach E.S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2023, 41, 442–447. doi: 10.1007/s10118-022-2889-8
7. Fufaeva M.S.; Kashlach E.S.; Manzhaj V.N.; Altunina L.K. A new criterion for the evaluation of the rheological properties of viscoelastic cryogels. *Chemistry for Sustainable Development*. 2020, 28(3), 315–320.

Сведения об авторах:

Алтунина Любовь Константиновна – профессор, доктор технических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета; заведующая лабораторией коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: alk@ipc.tsc.ru

Ким Екатерина – аспирант, младший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: katya2808.44@gmail.com

Кувшинов Владимир Владимирович – программист 1-й категории Института химии нефти Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: trollheim3@gmail.com

Фуфаева Мария Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Манжай Владимир Николаевич – профессор, доктор химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: mang@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Altunina Lyubov K. – Professor, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Macromolecular compounds Department of Chemical faculty, National Research Tomsk State University; Head of the Laboratory of Colloidal Oil Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: alk@ipc.tsc.ru

Kim Ekaterina – Postgraduate Student, Junior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: katya2808.44@gmail.com

Kuvshinov Vladimir V. – 1st category programmer, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: trollheim3@gmail.com

Fufaeva Maria S. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Manzhai Vladimir N. – Professor, Doctor of Chemistry, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mang@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 20.02.2023; принята к публикации 03.07.2023
The article was submitted 20.02.2023; accepted for publication 03.07.2023*

Научная статья

УДК 547.16

doi: 10.17223/24135542/30/2

Способы получения водородонасыщенных соединений. Боразан

**Виктор Иванович Сачков¹, Роман Андреевич Нефедов²,
Иван Вячеславович Амеличкин³, Родион Олегович Медведев⁴,
Павел Сергеевич Щербаков⁵**

*^{1, 2, 3, 4, 5} Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

¹ vicsachkov@gmail.com

² ronef88@yandex.ru

³ amelichkinivan@gmail.com

⁴ rodionmedvedev7@gmail.com

⁵ xcrbgc@gmail.com

Аннотация. Описан синтез боразана путем взаимодействия боргидрида натрия с различными солями аммония в среде тетрагидрофурана (ТГФ). Актуальность проведенных исследований объясняется высоким спросом на альтернативные источники энергии и переходом от невозобновляемой (уголь, природный газ, нефть) к возобновляемой энергетике (солнечная энергия, гидроэнергетика, ветряная энергия, геотермальная энергия, энергия биомассы, энергия океана). В этом ключе водород является идеальным примером, так как при сгорании водорода высвобождается большое количество энергии и не образуются какие-либо вредные газы, а только вода. Боразан представляется одним из наиболее перспективных материалов для хранения, транспортировки и генерации водорода. Однако существует ряд факторов, которые на сегодняшний день являются лимитирующими для повсеместного использования боразана в качестве водород-аккумулирующего материала. В первую очередь это низкий выход конечного продукта. Поэтому данная статья направлена на поиск способов получения боразана с высоким выходом. За основу были взяты три параметра: время реакции, температура и исходные реагенты (соли аммония). Проведен ряд экспериментов. В качестве исходных реагентов использованы боргидрид натрия, ТГФ и различные соли аммония (хлорид аммония, сульфат аммония, карбонат аммония). Температура реакция была в диапазоне от 25 до 55°C. Время реакции от 1 до 24 ч. Детектирование боразана проводилось с помощью ДТА на приборе STA 409 PC LUXX® + квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 AEOLOS. В статье описаны наиболее удачные эксперименты с высоким выходом продукта. Подробно представлены лабораторная установка синтеза боразана и лабораторная установка концентрирования боразана. В результате проведенных исследований был получен продукт с выходом 96% от теоретического. Для достижения такого выхода необходимы следующие условия: время синтеза 2 ч, температура 40°C и в качестве исходного реагента сульфат аммония.

Ключевые слова: водород, водородная энергетика, водородонасыщенные материалы, боргидриды, боразан

Благодарности: Исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).

Для цитирования: Сачков В.И., Нефедов Р.А., Амеличкин И.В., Медведев Р.О., Щербаков П.С. Способы получения водородонасыщенных соединений. Боразан // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 30. С. 16–22. doi: 10.17223/24135542/30/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/30/2

Methods of obtaining hydrogen-saturated compounds. Borazan

**Viktor I. Sachkov¹, Roman A. Nefedov², Ivan V. Amelichkin³,
Rodion O. Medvedev⁴, Pavel S. Sherbakov⁵**

^{1, 2, 3, 4, 5} National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ vicsachkov@gmail.com

² ronef88@yandex.ru

³ amelichkinivan@gmail.com

⁴ rodionmedvedev7@gmail.com

⁵ xcrbgc@gmail.com

Abstract. This article mainly describes the synthesis of borazan by interaction of sodium boron hydride with various ammonium salts in tetrahydrofuran (THF) environment. The relevance of the research is due to the high demand for alternative energy sources and the transition from non-renewable (coal, natural gas, oil) to renewable energy (solar energy, hydropower, wind energy, geothermal energy, biomass energy, octane energy). In this context hydrogen is an ideal example, since the combustion of hydrogen releases a large amount of energy and does not produce any harmful gases, only water. Borazan appears to be one of the most promising materials for storage, transport and generation of hydrogen. However, there are a number of factors that are currently limiting the widespread use of borazan as a hydrogen storage material. First of all, this is a low yield of the final product. Therefore, this article is aimed at finding ways to obtain borazan with high yields. Three parameters were taken as the basis: reaction time, temperature and initial reagents (ammonium salts). A number of experiments were conducted. As starting reagents sodium borohydride, THF and various ammonium salts (ammonium chloride, ammonium sulfate, ammonium carbonate) were taken. The reaction temperature was in the range of 25 to 55 °C. The reaction time ranged from 1 to 24 hours. Detection of borazane was carried out using DTA on an instrument STA 409 PC LUXX® + quadrupole mass spectrometer QMS 403 AEOLOS. The most successful experiments with high product yields are given in the article. The laboratory setup for borazan synthesis and the laboratory unit for borazan concentration are described in detail. As a result of studies a product with 96% of theoretical yield was obtained. To achieve such a yield the following conditions were necessary: synthesis time 2 hours, temperature 40 °C and, as an initial reagent, ammonium sulfate.

Keywords: hydrogen, hydrogen energy, hydrogen-saturated materials, borohydrides, borazan

Acknowledgments: The analyses were carried out with the equipment of Tomsk Regional Core Shared Research Facilities Center of National Research Tomsk State University. Center was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation Grant no. 075-15-2021-693 (no. 13.RFC.21.0012)).

For citation: Sachkov, V.I., Nefedov, R.A., Amelichkin, I.V., Medvedev, R.O., Sherbakov, P.S. Methods of obtaining hydrogen-saturated compounds. Borazan. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 30, 16–22. doi: 10.17223/24135542/30/2

Введение

Развитие технологий возобновляемой, экологически чистой энергии – солнечной энергии, энергии ветра, гидроэнергии, энергии биомассы, геотермальной энергии, энергии приливов и волн – происходит очень быстро. Основная проблема этих технологий заключается в том, что энергию, произведенную из этих источников, трудно хранить или транспортировать. Значительное количество электроэнергии теряется при перемещении на большие расстояния по линиям электропередач. Очевидно, что для всех этих источников энергии необходим энергоноситель, которым может стать водород [1].

Водородная энергетика – один из видов устойчивой и экологически чистой энергии, которая удовлетворяет глобальным социально-экономическим требованиям. Получение водорода высокой степени очистки и надежные методы его хранения являются ключевыми составляющими для практического применения водородной энергии. Для улучшения эксплуатационных возможностей существующих водородонасыщенных материалов и проектирования новых, перспективных водородонасыщенных соединений необходимо разработать эффективные способы генерации, аккумулирования и транспортировки водорода [2]. Кроме того, циклическое использование материалов для хранения водорода является ключевой технической проблемой, поэтому на сегодняшний день проводятся значительные работы по поиску материалов, которые могут не только удерживать водород с точки зрения гравиметрической и объемной плотности, но и обладать подходящими термодинамическими и кинетическими свойствами [3].

Существует несколько различных подходов к транспортировке и хранению водорода. Традиционные системы хранения состоят из классических резервуаров высокого давления и изолированных систем для хранения жидкого водорода. Использование гидридов металлов в электрохимических аккумуляторных батареях является старым и быстро совершенствующимся методом хранения водорода. Также перспективной считается технология использования гидридов для хранения водорода непосредственно на борту автомобиля. Новым методом является использование наноструктурных материалов, таких как нанотрубки из углерода и нитрида бора, которые, как известно, обладают свойством накапливать газы в своей структуре. Боразаны и азотно-водородные соединения бора (BNH) стали объектом интенсивного

изучения в 1950-х гг., главным образом для решения задач военного назначения. Хотя основная цель использования этих соединений в качестве высокоэнергетического топлива для реактивных самолетов так и не была достигнута, совместные исследования ученых из разных стран привели к накоплению большого объема научно-технической информации по химии бора [4]. Сравнительно недавно к соединениям BNH было вновь привлечено пристальное внимание в связи с их потенциальным применением в качестве материалов для хранения водорода. Среди этих соединений наиболее изучен боразан, или аммиачный боран, поскольку он характеризуется высоким содержанием водорода (19,4 мас. %) и выделяет 12 мас. % водорода при умеренных температурах ($< 120^{\circ}\text{C}$). Традиционно боразан получают по трем схемам: растворение диборана в аммиаке, реакция борогидрида натрия с солями аммония и реакция борана с аммиаком. Второй способ – наиболее перспективный и наименее затратный для получения боразана. Поэтому целью данной работы является сравнительная оценка выхода боразана в зависимости от используемых солей аммония, температуры и времени синтеза [5].

Материалы и методы

Материалы. Для синтеза боразана использовались следующие исходные реагенты: натрия боргидрид, 98%, NaBH_4 (Германия); хлорид аммония NH_4Cl , ХЧ (Россия); карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ХЧ (Россия); сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ХЧ (Россия); тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, ХЧ (Россия).

Описание лабораторной установки получения боразана. Лабораторная установка (рис. 1) включает магнитную мешалку (1) с возможностью подогрева и регулирования числа оборотов, водяную баню (2), магнитный якорь (7) помещающийся в реакторную трехгорлую колбу (3), соединенную с обратным холодильником (4), к которому шлангами подключено жидкостное охлаждение с помощью криостата (6), наполненного 70%-ным раствором этиленгликоля, и хлоркальциевую трубку (5).

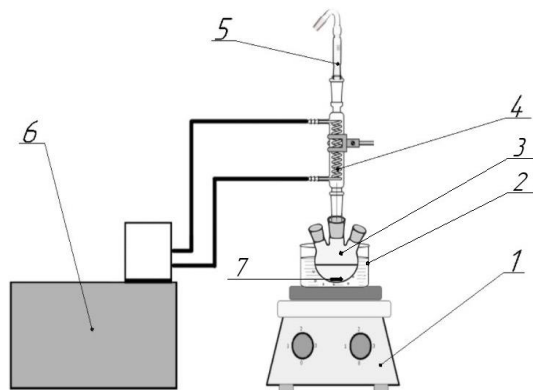


Рис.1 Схема лабораторной установки получения боразана: 1 – магнитная мешалка; 2 – водяная баня; 3 – трехгорлая колба; 4 – обратный холодильник; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – криостат; 7 – магнитный якорь

Синтез боразана. Синтез боразана проводили в 2-литровой реакторной колбе, в которую помещали борогидрид натрия (0,2 моль) и порошкообразные соли аммония (0,2 моль). Далее в колбу вливали тетрагидрофуран (ТГФ) в количестве 1,2 л при активном перемешивании. ТГФ предварительно перегоняли и осушали для чистоты эксперимента. Температура синтеза 40°C, температура поддерживалась с помощью водяной бани. Улетучивание ТГФ из реакционной массы предотвращалось с помощью обратного холодильника, подключенного к криостату. Температура охлаждения 30°C. Хлоркальциевая трубка предотвращала попадание влаги в реакционную массу. Время синтеза варьировало от 2 до 20 ч.

После окончания синтеза и остывания до комнатной температуры реакционную массу отфильтровывали на воронке бюхнера с помощью вакуумного насоса, используя фильтры «синяя лента». Далее фильтрат помещали в «кубовую» колбу ротационного испарителя (рис. 2) для концентрирования боразана. Скорость вращения 30 об./мин. Температура водяной бани 30°C. Вакуум поддерживался на уровне $0,1 \cdot 10^{-2}$ атм. Обратный холодильник охлаждался до 30°C. В ротационном испарителе боразан концентрировался до состояния влажного порошка, далее извлекался из «кубовой» колбы и помещался в сушильный вакуумный шкаф.

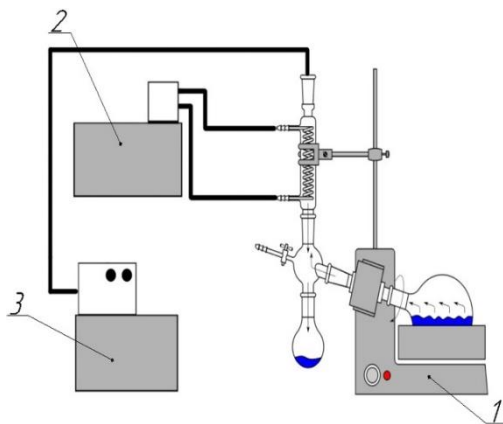


Рис. 2. Схема ротационного испарителя для концентрирования боразана: 1 – термостатирующая водяная баня; 2 – криостат; 3 – вакуумный насос



Рис. 3. Прибор синхронного термического анализа (дериватограф) STA 409 PC LUXX® + квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 AEOLOS»

Детектирование боразана проводилось с помощью ДТА на приборе STA 409 PC LUXX® + квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 AEOLOS (рис. 3).

Результаты

Результаты проведенных экспериментов по синтезу боразана представлены в таблице.

Синтез боразана из солей аммония в ТГФ

№	Соли аммония	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1	NH ₄ Cl	25	2	61
2	NH ₄ Cl	40	5	42
3	NH ₄ Cl	40	12	40
4	(NH ₄) ₂ CO ₃	40	2	85
5	(NH ₄) ₂ CO ₃	25	2	76
6	(NH ₄) ₂ CO ₃	25	5	70
7	(NH ₄) ₂ CO ₃	20	12	69
8	(NH ₄) ₂ SO ₄	40	2	96
9	(NH ₄) ₂ SO ₄	25	2	90
10	(NH ₄) ₂ SO ₄	40	5	94
11	(NH ₄) ₂ SO ₄	40	12	90
12	(NH ₄) ₂ SO ₄	40	20	88

Как видно из таблицы, наибольший выход продукта (96%) достигается при использовании в качестве исходного реагента (NH₄)₂SO₄, при этом температура реакции должна поддерживаться на уровне 40°C, время синтеза 2 ч.

Выводы

Таким образом, экспериментально установлено, что наибольший выход продукта (96%) достигается при использовании в качестве исходного реагента (NH₄)₂SO₄, при этом температура реакции должна поддерживаться на уровне 40°C, а время синтеза – не более 2 ч. Чистота продукта достигает более 98%. Как показали эксперименты, увеличение времени синтеза приводит к снижению выхода целевого продукта, так же как и увеличение температуры.

Список источников

1. Kun W., Zuxiong P., Xuebin Y. Metal B-N-H hydrogen-storage compound: Development and perspectives // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 794. P. 303–324.
2. Fakioglu E., Yurum Y. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 1371–1376.
3. Huang Z., Autrey T. Boron–nitrogen–hydrogen (BNH) compounds: recent developments in hydrogen storage, applications in hydrogenation and catalysis, and new syntheses // *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5 (11). P. 9257–9268.
4. Abhijeet L., Samuel B. Boron Nitride for Hydrogen Storage // *ChemPlusChem*. 2018. Vol. 83 (10). P. 893–903.
5. Pylypko S., Jean-Fabien P. Metal hydride–hydrazine borane: Towards hydrazinidoboranes or composites as hydrogen carriers // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40 (43). P. 14875–14884.

References

1. Kun, W.; Zuxiong, P.; Xuebin, Y. Metal B-N-H hydrogen-storage compound: Development and perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 794, 303–324.
2. Fakioglu, E.; Yurum, Y. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004, 29, 1371–1376.

3. Huang, Z.; Autrey, T. Boron–nitrogen–hydrogen (BNH) compounds: recent developments in hydrogen storage, applications in hydrogenation and catalysis, and new syntheses. *Energy & Environmental Science*. 2012, 5 (11), 9257–9268.
4. Abhijeet, L.; Samuel, B. Boron Nitride for Hydrogen Storage. *ChemPlusChem*. 2018, 83 (10), 893–903.
5. Pylypko, S.; Jean-Fabien, P. Metal hydride–hydrazine borane: Towards hydrazinidoboranes or composites as hydrogen carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40 (43), 14875–14884.

Сведения об авторах:

Сачков Виктор Иванович – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: vicsachkov@gmail.com

Нефедов Роман Андреевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: ronef88@yandex.ru

Амеличкин Иван Вячеславович – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Медведев Родион Олегович – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

Щербаков Павел Сергеевич – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Национального исследовательского Томского государственного университета, Томск, Россия. E-mail: xcrbgc@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Sachkov Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: vicsachkov@gmail.com

Nefedov Roman A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: ronef88@yandex.ru

Amelichkin Ivan V. – PhD student, Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Medvedev Rodion O. – Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

Sherbakov Pavel S. – PhD student, Junior Researcher, Chemical Technologies Laboratory, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: xcrbgc@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 15.11.2022; принята к публикации 03.07.2023
The article was submitted 15.11.2022; accepted for publication 03.07.2023*

Научная статья

УДК 631.412

doi: 10.17223/24135542/30/3

Влияние химико-минералогического состава и глубины залегания на морфологические характеристики грунта на территории г. Перми

**Леонид Давыдович Аснин¹, Михаил Сергеевич Самойлов²,
Маргарита Владимировна Першина³, Юрий Геннадьевич Целищев⁴,
Наталья Николаевна Слюсарь⁵, Александр Сергеевич Троегубов⁶**

*^{1, 2, 3, 5, 6} Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия*

⁴ Институт технической химии Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

¹ asninld@mail.ru

² samojlov23@yandex.ru

³ mvpersh@yandex.ru

⁴ yu-tsl@yandex.ru

⁵ nnslyusar@gmail.com

⁶ troegubov.alexandr@mail.ru

Аннотация. Изучены изменения химико-минералогического состава и морфологических свойств грунта по профилю глубины (0,6–10,9 м) в двух скважинах на северной окраине г. Перми, расположенных на расстоянии 1 км друг от друга. В качестве характеристик химического состава определяли элементный состав (С, N, S, O), содержание экстрагируемых соединений железа и алюминия, общую ионообменную емкость. Все образцы характеризовались низким содержанием органического вещества (0,0–0,4%), что типично для грунтов, отобранных ниже плодородного слоя. Наблюдавшиеся различия в минералогическом и химическом составе скважин не меняли разнородность грунта (суглинистый) и тип пористости (преимущественно щелевые поры), но обуславливали некоторые отличия в виде зависимости свойств грунта от глубины залегания. Удельную поверхность образцов грунта определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Объем пор в диапазоне от 1,7 до 300 нм оценивали методом Баррета–Джойнера–Халенды. Для определения характеристик микропор использовали модифицированный метод Дубинина–Кадлеца, для чего изотерму адсорбции азота в области заполнения микропор (до относительного давления 0,005) представляли в виде суммы изотермы Дубинина–Радушкевича и изотермы Генри. Для всех образцов удельная поверхность находится в пределах 35–45 м²/г, общий объем пор – в пределах 0,032–0,056 см³/г, объем микропор – в пределах 0,010–0,015 см³/г. Основной вклад в пористость образцов вносят крупные микропоры (1,4–2 нм) и мелкие мезопоры (2–10 нм). Показано, что удельная поверхность и объем пор положительно коррелируют с содержанием глинистых минералов и отрицательно коррелируют с концентрацией аморфных гидро(оксидов) железа и алюминия. Общее содержание экстрагируемого железа не оказывает влияния на морфологические характеристики грунтов.

Ключевые слова: почва, грунт, удельная поверхность, пористость, железо, алюминий, ионообменная емкость

Благодарности: Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FSNM-2020-0024. Авторы выражают благодарность Е.М. Томилиной (ПГНИУ, г. Пермь) за выполнение рентгенофазовых измерений.

Для цитирования: Аснин Л.Д., Самойлов М.С., Першина М.В., Целищев Ю.Г., Слюсарь Н.Н., Троегубов А.С. Влияние химико-минералогического состава и глубины залегания на морфологические характеристики грунта на территории г. Перми // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 30. С. 23–39. doi: 10.17223/24135542/30/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/30/3

Chemical-Mineralogical Composition and Occurrence Depth Impact on Morphological Characteristics of Perm City Soils

Leonid D. Asnin¹, Mikhail S. Samoilov², Margarita V. Pershina³, Yuri G. Zelishev⁴, Natalia N. Slusar⁵, Aleksandr S. Troegubov⁶

^{1, 2, 3, 5, 6} Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

⁴ Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS, Perm, Russian Federation

¹ asninld@mail.ru

² samojlov23@yandex.ru

³ mvpersh@yandex.ru

⁴ yu-tsl@yandex.ru

⁵ nnslyusar@gmail.com

⁶ troegubov.alexandr@mail.ru

Abstract. The chemical and mineralogical composition and morphological properties of the soil according to the depth profile (0.6–10.9 m) were studied in two wells located at a distance of 1 km from each other to the north of the city of Perm. The elemental composition (C, N, S, O), the content of extractable iron and aluminum compounds and the total ion-exchange capacity were determined as characteristics of the chemical composition. All samples are of a low content of organic matter (0.0–0.4%), which is typical for soils taken below the fertile layer. Differences between the wells do not change the type of soil (loamy) and the type of porosity (mainly slit pores) but cause some differences in the dependence of soil properties on the depth of occurrence. The specific surface area of soil samples was determined by the Brunauer-Emmett-Teller method. The pore volume in the range from 1.7 to 300 nm was evaluated by the method of Barrett-Joyner-Halenda. To determine the characteristics of micropores, a modified Dubinin-Kadlec method was used, for which the nitrogen adsorption isotherm in the area of micropore filling (up to a relative pressure of 0.005) was represented as the sum of the Dubinin-Radushkevich and the Henry isotherms. For all samples, the specific surface area is within the range of 35–45 m²/g, the total pore volume is within the range of 0.032–0.056 cm³/g and the volume of micropores is within the range of 0.010–0.015 cm³/g. The main contribution to the porosity of the samples is made by large micropores (1.4–2 nm) and small mesopores (2–10 nm). The specific surface area and pore volume positively correlate with the content of clay minerals and negatively correlate with the concentration of amorphous hydro(oxides) of iron and aluminum. The total content of extracted iron does not affect the morphological characteristics of soils.

Keywords: soil, specific surface area, porosity, iron, aluminum, ion exchange capacity

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under project № FSNM-2020-0024. The authors are grateful to E.M. Tomilina (PSU, Perm) for X-ray phase measurements.

For citation: Asnin, L.D., Samoilov, M.S., Pershina, M.V., Zelishev, Yu.G., Slusar N.N., Troegubov, A.S. Chemical-Mineralogical Composition and Occurrence Depth Impact on Morphological Characteristics of Perm City Soils. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 30, 23–39. doi: 10.17223/24135542/30/3

Введение

Грунт является сложной системой как с точки зрения своей структуры, так и с точки зрения физико-химических взаимодействий его составных частей [1, 2], которые еще мало изучены [3, 4], что, в свою очередь, ограничивает понимание механизмов формирования фильтрующих и механических свойств грунта и процессов, происходящих в педосфере при ее загрязнении. В этой связи существует потребность в определении влияния физических и химических факторов на структуру грунта. Последнюю можно представить как совокупность агрегатов и пор [3, 5]. Существуют данные, говорящие о наличии связи между химическим составом и структурой грунта, – как верхнего, плодородного слоя (почвы), так и подпочвенных горизонтов [2, 3]. Среди влияющих факторов выделяют минералогический состав, содержание органических веществ, (гидро)оксидов железа и алюминия, pH и концентрацию многовалентных катионов [2, 3, 6]. Неорганическая фракция грунта, взаимодействуя с органическим веществом, образует органо-минеральные комплексы, важную роль в формировании которых играют (гидро)оксиды железа и экстрагируемые многовалентные катионы (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) [7–9]. Располагаясь на поверхности почвенных частиц, они адсорбируют органические соединения, которые способствуют дальнейшей агрегации частиц за счет межмолекулярных взаимодействий между ними [3]. Однако за пределами плодородного слоя органическое вещество в значимых количествах отсутствует, и формирование агрегатов осуществляется только за счет взаимодействия друг с другом поверхностных неорганических структур.

Поскольку интерес исследователей в основном привлекал плодородный слой почвы, намного меньше внимания уделялось структуре грунта минеральных горизонтов. Можно отметить только небольшое число работ, в которых глубина отбора проб достигала или превышала уровень материнской породы (почвенный горизонт С, 0,8–1,9 м) [10–12]. В то же время подпочвенные горизонты также играют значимую роль в фильтрации влаги и миграции загрязняющих веществ. В этой связи представляло интерес рассмотреть влияние химико-минералогического состава на морфологические

характеристики (удельную поверхность и пористость) грунта и их изменение по профилю глубины, что особенно важно при изучении процессов вертикальной миграции веществ. Территория г. Перми практически не исследована в этом отношении. В работах [11, 13] представлены данные о химическом составе верхнего слоя (до 1,6 м) почвы в различных районах города и пригородных территориях, однако большие глубины не изучались. Сведения о строении поверхности и пористой структуре пермских грунтов в доступной литературе отсутствуют.

Объекты и методы

Образцы грунта получены из двух скважин на северной окраине г. Перми, находящихся на расстоянии 1 км друг от друга и удаленных от жилой застройки и промышленных предприятий не менее чем на 300 м. Образцы получали в виде кернов высотой 0,2 м с глубин: скважина 1 – 0,6; 3,1; 5,1; 8,1 и 10,9 м; скважина 2 – 1,1; 5,4; 5,6 и 10,6 м, – доводили до воздушно-сухого состояния в течение нескольких дней при температуре 30°C, измельчали и просеивали через набор сит с размером отверстий 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мм. По результатам гранулометрического анализа рассчитывали показатель прочности агрегатов (ППА) [3] как отношение массы частиц с диаметром больше 1 мм к общей массе образца.

В предварительных экспериментах было установлено, что размер фракции не влияет существенно на результаты, поэтому в дальнейшем для испытаний использовали фракцию 0,1–0,25 мм.

Элементный анализ (C, H, N, S) выполняли на элементном анализаторе Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Содержание органического углерода определяли в образцах после их обработки 5%-ной соляной кислотой.

Определение железа и алюминия. Экстракцию аморфных железа и алюминия осуществляли оксалатным буфером по Тамму при 80°C и перемешивании в течение 15 мин [14], общего железа – дитионит-цитрат-бикарбонатным буфером при комнатной температуре и перемешивании в течение 2 ч [14]. В обоих случаях для анализа брали 5 г почвы, каждое определение повторяли 3 раза. Вытяжки Тамма упаривали, прокаливали для разрушения мешающих анализу оксалатов и восстанавливали добавлением воды. Содержание металлов находили фотометрически: железа – сульфосалицилатным методом в щелочной среде [15], алюминия – с эриохромцианином Р [16].

Ионообменную емкость почвы находили методом Бобко–Аскинази в модификации Грабова и Уваровой [17], вытесняя обменные катионы раствором соли бария, с последующим его гравиметрическим определением в виде сульфата.

pH грунта измеряли в водной суспензии (400 г/л) на иономере И-160МП (Гомельский завод измерительных приборов, Беларусь).

Определение минералогического состава выполняли методом рентгенофазового анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 Phaser

(Bruker, ФРГ) в лаборатории наноминералогии Пермского государственного национального исследовательского университета в соответствии со стандартными методиками [18, 19].

Определение морфологических характеристик. Плотность частиц грунта (истинную плотность) измеряли на гелиевом пикнометре Ultrarushometer 1200e (Quantachrom Instruments, США) после сушки образцов при 90°C в течении 5 ч. Определение удельной поверхности ($S_{уд}$) и пористости почв выполняли методом низкотемпературной (–196°C) адсорбции азота на установке ASAP 2020MP (Micromeritics, США). Образцы предварительно дегазировали под вакуумом при температуре 90°C в течение 3,5 ч. Для определения удельной поверхности и общего объема пор ($V_{общ}$) измерения проводили в диапазоне относительного давления азота (p/p_0 ; p – равновесное давление, p_0 – давление насыщенных паров) от 0 до 1 с шагом $\sim 0,05$. Для определения объема микропор ($V_{ми}$) измерения проводили до $p/p_0 \approx 0,005$ с шагом 0,0001–0,0005. Величину удельной поверхности рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера по алгоритму, предложенному Рукером [20]. Общий объем пор, или, более точно, объем пор в широком диапазоне размеров от 1,7 до 300 нм, и распределение пор по размерам оценивали методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) с помощью программного комплекса ASAP 2020 Plus. Для определения характеристик микропор использовали модифицированный метод Дубинина–Кадлеца [21], который позволяет учесть вклад в поглощение азота при низких относительных давлениях адсорбции на плоской поверхности и в макропорах. Согласно этому методу общий адсорбированный объем азота (V) есть сумма объемов, адсорбированных в микропорах и в более крупных порах. Первая часть подчиняется теории объемного заполнения микропор и описывается уравнением Дубинина–Радушкевича (ДР), тогда как адсорбция в крупных порах описывается уравнением поверхностной адсорбции. Учитывая, что эксперименты проводятся при очень низких давлениях, в качестве такового использована линейная изотерма адсорбции. Итоговое уравнение выглядит следующим образом:

$$V = K \left(p/p_0 \right) + V_{ми} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(p_0/p)}{E} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, E – характеристическая энергия адсорбции, K – постоянная. Аппроксимируя экспериментальные данные уравнением (1), получали значения параметров K , $V_{ми}$ и E . Коэффициент детерминации во всех случаях превышал 0,99.

Результаты и обсуждение

Химико-минералогический состав и ионообменная емкость грунта

Образцы грунта отбирались с глубины больше 0,5 м, что ниже плодородного слоя, поэтому они не содержали заметных количеств органического вещества. Это подтверждается результатами элементного анализа до и после

обработки образцов соляной кислотой. Если до обработки содержание С колебалось в диапазоне 0,0–0,4%, то после удаления карбонатов оно снизилось до нуля для всех глубин. Азот – другой признак наличия белков и гуминовых кислот – отсутствовал во всех образцах.

Минералогический состав (табл. 1) на обеих площадках подобен на качественном уровне и в основном представлен кварцем, глинистыми минералами, плагиоклазами и полевым шпатом. Распределение минералов по профилю глубины в скв. 1 равномерное в пределах погрешности определения, тогда как в скв. 2 заметно уменьшение содержания кварца за счет увеличения доли глинистой фракции на глубине 10,6 м по сравнению с подпочвенным слоем (1,1 м). Глинистая фракция представлена иллитом, хлоритом, смектитам и каолинитом (табл. 2). Ввиду сложностей рентгенофазового анализа глинистых минералов относительная погрешность их определения может достигать 30% [14]. По этой причине данные табл. 2 следует воспринимать как полуколичественные оценки. Тем не менее большое различие в содержании смектитов и несколько меньшее в содержании иллита между скв. 1 и 2 не может быть объяснено ограничениями метода и случайными погрешностями и отражает отличие в составе образцов. Это отличие, как будет показано далее, обуславливает некоторое различие в морфологических свойствах грунтов, однако оно недостаточно сильное, чтобы повлиять на такую интегральную характеристику фазового состава, как истинная плотность (ρ_n). Как видно из табл. 3, значение ρ_n колеблется в пределах $\pm 0,5\%$ по глубине и в этих пределах совпадает для обеих скважин.

Таблица 1

Минеральный состав (%) образцов грунта

Минералы	Скважина 1					Скважина 2				
	Глубина, м					Глубина, м				
	0,6	3,1	5,1	8,1	10,9	1,1	5,4	5,6	10,6	
Кварц	43,2	41,6	44,6	43,9	44,8	41,4	30,6	37,0	32,9	
Калиевый полевой шпат	9,6	10,4	12,2	10,3	10,4	9,0	11,3	10,0	9,9	
Плагиоклазы	19,2	18,2	15,4	13,2	15,8	20,5	14,3	15,7	13,1	
Кальцит	0,0	2,9	2,6	2,8	1,1	1,1	5,5	1,3	1,5	
Доломит	0,4	0,0	0,2	0,9	0,6	0,8	1,7	0,7	0,9	
Глинистые минералы	27,6	27,1	25,0	29,1	27,4	27,2	36,6	35,3	41,7	

Таблица 2

Минеральный состав (%) глинистой фракции

Минералы	Скважина 1					Скважина 2				
	Глубина, м					Глубина, м				
	0,6	3,1	5,1	8,1	10,9	1,1	5,4	5,6	10,6	
Иллит	45,3	47,0	53,5	45,4	44,5	38,0	19,2	21,7	25,7	
Каолинит	9,6	6,4	10,5	7,8	7,0	6,7	4,2	1,2	2,0	
Хлорит	38,1	38,5	23,3	41,2	42,5	26,4	32,7	30,6	29,3	
Смектиты	7,0	8,2	12,7	5,6	6,0	28,9	43,9	46,5	43,0	

Таблица 3

Морфологические характеристики грунтов

Глубина, м	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$\rho_{и}$, *** г/см ³	ППА	E , Дж/моль
Скважина 1						
0,6	$34,9 \pm 0,1$	0,037	$0,0097 \pm 0,0001$	2,646	0,46	6134 ± 46
3,1	$35,7 \pm 0,2$	0,035	$0,0110 \pm 0,0001$	2,657	0,41	6249 ± 42
5,1	$37,8 \pm 0,1$	0,037	$0,0117 \pm 0,0002$	2,671	0,40	6208 ± 72
8,1	$40,7 \pm 0,1$	0,041	$0,0124 \pm 0,0002$	2,657	0,44	6205 ± 60
10,9	$36,2 \pm 0,1$	0,037	$0,0110 \pm 0,0002$	2,669	0,46	6228 ± 57
10,9*	$29,3 \pm 0,1$	0,033	$0,0087 \pm 0,0001$	—	—	6220 ± 62
10,9**	$8,5 \pm 0,1$	0,008	$0,0024 \pm 0,0000$	—	—	6256 ± 61
Скважина 2						
1,1	$36,6 \pm 0,0$	0,032	$0,0114 \pm 0,0002$	2,655	0,49	6347 ± 81
5,4	$45,1 \pm 0,2$	0,048	$0,0145 \pm 0,0003$	2,655	0,57	6284 ± 64
5,6	$42,6 \pm 0,1$	0,049	$0,0135 \pm 0,0002$	2,658	0,59	6161 ± 64
10,6	$44,3 \pm 0,1$	0,056	$0,0138 \pm 0,0002$	2,659	0,60	6241 ± 56

Примечания. * – фракция грунта < 0,05 мм после мокрого рассева; ** – фракция грунта > 0,05 мм после мокрого рассева; *** – погрешность определения не превышала 0,05%.

Профили концентраций общего железа ($Fe_{общ}$), аморфных железа ($Fe_{ам}$) и алюминия ($Al_{ам}$) и ионообменной емкости (КОЕ) представлены на рис. 1–4. Под аморфными понимают металлы в составе аморфных оксидов и обмениваемые ионы металлов глинистых минералов, тогда как $Fe_{общ}$ кроме аморфного включает железо кристаллических оксидов (гематита, гетита и др.) [14]. Al^{3+} в дитионит-цитратных вытяжках не измеряли, поскольку в этих условиях выщелачивается алюминий алюмосиликатной матрицы, что делает результаты анализа неопределенными [22].

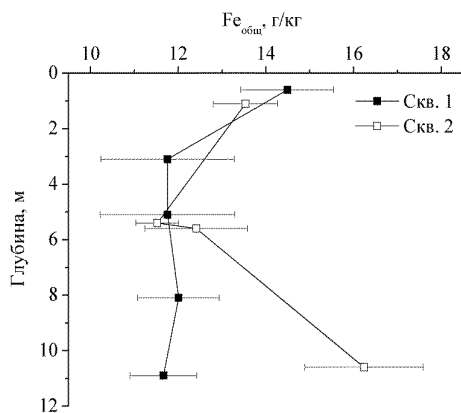


Рис. 1. Зависимости концентрации общего экстрагируемого железа ($Fe_{общ}$) в грунте от глубины в скважинах 1 и 2

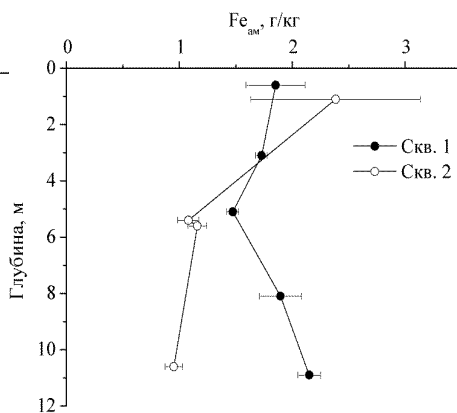


Рис. 2. Зависимости концентрации аморфного железа ($Fe_{ам}$) в грунте от глубины в скважинах 1 и 2

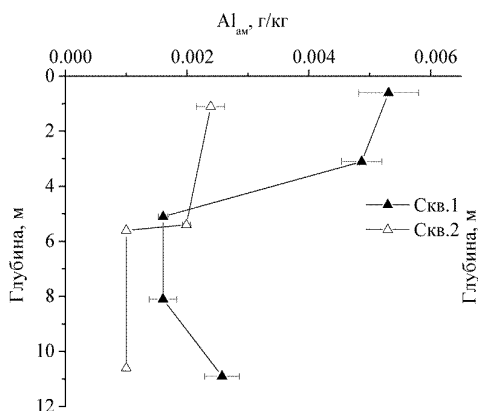


Рис. 3. Зависимости концентрации аморфного алюминия ($Al_{ам}$) в грунте от глубины в скважинах 1 и 2

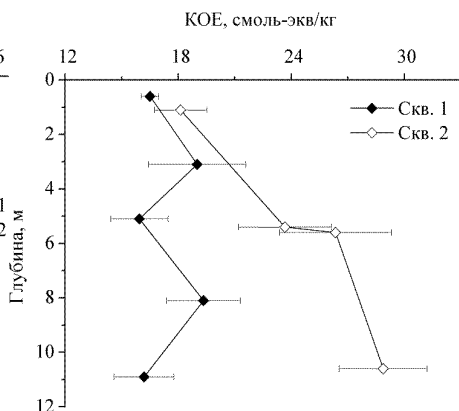


Рис. 4. Зависимости ионообменной емкости (КОЕ) грунта от глубины в скважинах 1 и 2

Изменения концентрации алюминия и железа находятся в пределах типичных для почвенных образцов [3, 12, 13], в том числе для образцов, отобранных из подпочвенного горизонта С (1,1–1,5 м) на территории г. Перми [11], в ~ 10 км южнее описанных в данной работе скважин. Содержание $Fe_{общ}$ и $Fe_{ам}$ на обеих площадках примерно совпадает до глубины 5,6 м, но значительно различается на максимальной исследованной глубине 10,6–10,9 м, где для $Fe_{общ}$ наблюдается превышение концентрации в скв. 2 по сравнению со скв. 1, а для $Fe_{ам}$ наблюдается обратная зависимость. Содержание алюминия в скв. 1 превышает таковое в скв. 2 в подпочвенном слое и на большой глубине, и если концентрация $Al_{ам}$ в последнем случае незначительно изменяется (уменьшается) по глубине, то для скв. 1 наблюдается квазипараболический профиль его концентрации.

КОЕ в скв. 1 флуктуирует по глубине в пределах погрешности эксперимента между 16 и 19 смоль(экв)/кг, тогда как в скв. 2 увеличивается от 18 до 28 смоль(экв)/кг. Представленные результаты находятся в хорошем согласии с известным фактом, что в минеральных горизонтах КОЕ в основном связана с глинистым материалом [23]. Действительно, более высокая КОЕ для скв. 2 соответствует более высокому содержанию глинистых минералов, а ее увеличение с глубиной в данной скважине коррелирует с увеличением в ней доли глинистой составляющей (см. табл. 1). Реакция среды грунта на обеих площадках близка к нейтральной: pH грунта в подпочвенном слое (0,6–1,1 м) составляет 6,9 (скв. 1) или 6,2 (скв. 2) и увеличивается до 8,1–8,3 (скв. 1) или 7,8–8,0 (скв. 2) на больших глубинах. Корреляции величины pH с КОЕ или другими химическими характеристиками грунта не наблюдается.

Морфологические свойства грунта

Значения морфологических характеристик грунта на обеих площадках отличаются незначительно, однако различаются тренды изменения характе-

ристик с глубиной. В скв. 1 $S_{уд}$ медленно возрастает к глубине 8,1 м, после чего опускается до начального значения (см. табл. 3). Общая пористость по БДХ и микропористость изменяются коррелятивно с удельной поверхностью. В скв. 2 $S_{уд}$ и $V_{ми}$ увеличиваются до уровня 5,4 м, после чего не изменяются; $V_{ми}$ растет монотонно во всем диапазоне исследованных глубин. В результате наблюдается заметное, хотя и небольшое, превышение морфологических характеристик на глубине ~ 11 м в скв. 2 по сравнению со скв. 1. Для микропористости небольшое превышение наблюдается во всем исследованном диапазоне.

Обычно микро- и мезопористость относят к глинистой фракции почв и грунтов. Первичные частицы кристаллических минералов могут формировать поры в местах соприкосновения частиц или в составе агрегатов, но это будут относительно крупные мезопоры и макропоры. Для проверки этого предположения воздушно сухие образцы грунта (0,1–0,25 мм) были отмыты на сите с диаметром отверстий 0,05 мм водой; задержавшиеся на сите частицы обработаны 0,3 М щавелевой кислотой и вновь отмыты на сите водой. У двух полученных фракций – больше 0,05 мм, обогащенной песком, и меньше 0,05 мм, обогащенной глиной, – измерены величины $S_{уд}$, $V_{общ}$ и $V_{ми}$. В табл. 3 приведены результаты измерений для образца скв. 1 с глубины 10,9 м. Как видно, в песчаной фракции почти отсутствуют микропоры, а ее удельная поверхность составляет 24% от таковой исходного образца. В то же время объем микропор и удельная поверхность глинистой фракции составляют примерно 80% от данных величин исходного образца. Аналогичные результаты были получены для других образцов, но они не приведены в целях экономии места. По-видимому, более высокое содержание глины в образцах скв. 2 на глубине более 5 м и объясняет небольшое превышение характеристик пористости по сравнению с образцами скв. 1. Также отметим, что с указанным фактом, как и с ростом доли глинистой фракции с увеличением глубины в скв. 2, согласуется более высокая прочность частиц грунта, косвенно оцениваемая по величине ППА, в данной скважине по сравнению со скв. 1 на всех глубинах, кроме подпочвенного слоя, причем для скв. 2 величина ППА монотонно увеличивается от 0,49 до 0,60 по мере удаления от поверхности. Это, по-видимому, объясняется цементирующим действием глинистых минералов [24], в особенности смектита [25], содержание которого в скв. 2 выше, чем в скв. 1.

Структура пористого пространства во всех образцах на обеих площадках одинакова. Об этом свидетельствует тот факт, что петли гистерезиса на изотермах низкотемпературной адсорбции азота для всех образцов относятся к одному типу, Н3 по классификации ИЮПАК [26], а кривые распределения пор по размерам имеют одну форму. Пример соответствующих графиков для одного образца приведен на рис. 5. Такие зависимости характерны для глинистых минералов с преобладающей пористостью щелевого типа, образованной пластинчатыми частицами [26, 27]. Анализ кривых распределения пор по размерам показывает, что макропоры (> 50 нм) составляют небольшую долю общего пористого пространства, 10–20%, тогда как около половины

величины $V_{\text{общ}}$ связано с порами шириной менее 10 нм. Доля узких пор, ассоциированных с величиной $V_{\text{мн}}$, составляет 23–30% общего объема пор. Относительно их размера можно предположить на основании низкой величины E и отсутствия признаков изотермы I типа [26] на начальном участке изотермы адсорбции, что он находится в диапазоне, характерном для супермикропор по Дубинину [28], т.е. 1,4–3,2 нм.

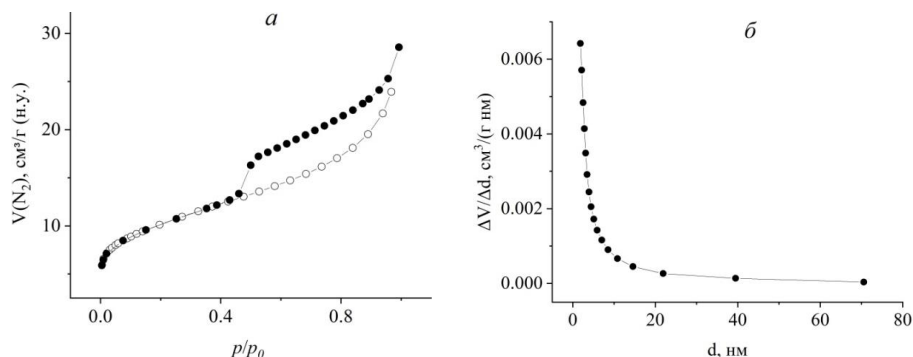


Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции (светлые точки) и десорбции (темные точки) азота (а) и кривая распределения пор по размерам (б); d – диаметр пор, V – объем пор. Образец: скважина 1, глубина 10,9 м

Сравнение с литературными данными показывает, что найденные значения $S_{\text{уд}}$ по порядку величины соответствуют значениям, публикуемым для смешанных глинистых пород (20–80 м²/г) [10, 29–32]. Общий объем пор таких материалов часто выше 0,2 см³/г [33, 34], что объясняется низким содержанием или отсутствием в них непористой песчаной фракции. Однако в литературе для образцов с высоким содержанием кварцевого песка встречаются и значения, близкие приведенным в табл. 3 [31, 35].

Корреляции между химическим составом и морфологическими свойствами

Хорошо прослеживаемая на качественном уровне связь между содержанием глинистых минералов и структурными характеристиками породы обсуждалась в предыдущем разделе. Поиск корреляций между содержанием обмениваемых ионов, разных форм железа и алюминия и характеристиками поверхности основан на предположении, что многовалентные ионы могут служить мостиками, связывающими различные первичные частицы в микроагрегаты или микроагрегаты между собой [2, 36], тем самым способствуя формированию пористой структуры. Кроме того, микрокристаллиты оксидов железа и алюминия сами могут служить первичными частицами, формирующими пористые агрегаты. Полученные данные (табл. 4) не обнаруживают коррелятивной связи между содержанием общего экстрактивного железа и структурой грунта. В то же время высокая положительная корреляция наблюдается между КОЕ и всеми морфологическими характеристиками

($S_{уд}$, $V_{общ}$, $V_{ми}$), она объясняется связью между КОЕ и содержанием глины, с одной стороны, и содержанием глины и морфологическими характеристиками – с другой. Увеличение $Fe_{ам}$ и $Al_{ам}$, наоборот, ведет к уменьшению объема пор и, соответственно, удельной поверхности. Алюминий оказывает более сильное влияние на объем микропор, чем на общую пористость. В качестве примера на рис. 6 показана зависимость $S_{уд}$ от содержания аморфных Fe и Al. Как видно, данные с двух участков хорошо встраиваются в единую корреляционную полосу. Это свидетельствует о том, что, несмотря на некоторые различия в свойствах грунтов с площадок 1 и 2, они принадлежат одному типу.

Таблица 4

Коэффициенты корреляции между характеристиками химического состава и морфологическими свойствами грунтов по объединенным данным для скважин 1 и 2

Морфологические характеристики	Глинистые минералы	$Fe_{общ}$	$Fe_{ам}$	$Al_{ам}$	pH	КОЕ
$S_{уд}$	0,882	0,134	–0,801	–0,731	0,310	0,861
$V_{общ}$	0,956	0,439	–0,858	–0,599	0,323	0,924
$V_{ми}$	0,825	0,011	–0,765	–0,769	0,345	0,827

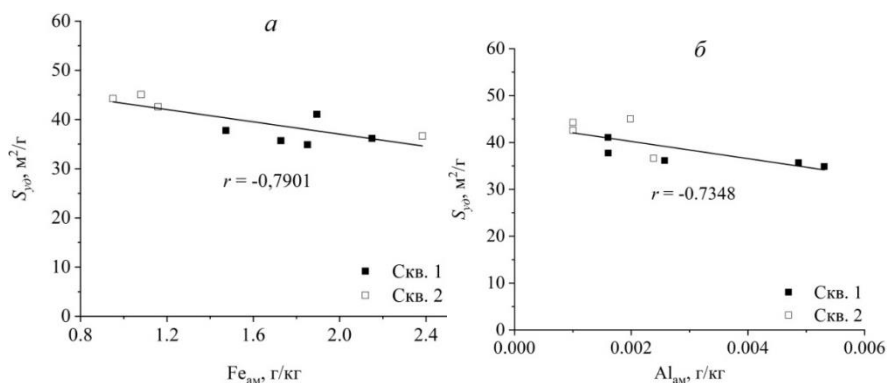


Рис. 6. Зависимости удельной поверхности от содержания аморфного Fe (а) и аморфного Al (б); r – коэффициент корреляции

Отрицательная корреляция между пористостью и содержанием оксалоторастворимых металлов указывает на наличие связи между появлением на поверхности частиц соответствующих оксидов и либо разрушением пористых агрегатов, либо формированием более крупных пор, однако природа этой связи пока остается невыясненной. Независимость морфологических характеристик от $Fe_{общ}$ можно объяснить тем, что составляющие этот параметр на 80–90% кристаллические оксиды железа не участвуют в образовании микро- и мезопористой структуры, присутствуя в образцах в виде отдельных микрочастиц или непористых элементов грунтовых агрегатов. Слабое влияние $Fe_{общ}$ на текстуру почвы отмечалось другими авторами [3, 36].

Выводы

Характеристики пористой структуры суглинистого грунта на двух исследованных площадках, расположенных на территории г. Перми, находятся в слабой зависимости от глубины горизонта и в значительной мере определяются содержанием глинистых минералов. Небольшое отрицательное влияние на удельную поверхность и пористость образцов оказывает содержание оксалоторастворимых (аморфных) форм железа и алюминия, причем Al оказывает более слабое влияние, чем Fe. Образцы характеризуются типичными для суглинистых грунтов значениями удельной поверхности ($35\text{--}45\text{ м}^2/\text{г}$) и небольшим объемом пор ($0,035\text{--}0,056\text{ м}^2/\text{г}$), основной вклад в который вносят крупные микропоры ($1,4\text{--}2\text{ нм}$) и мелкие мезопоры ($2\text{--}10\text{ нм}$).

Относящиеся к одному типу породы образцы с двух исследованных площадок близки по химико-минералогическому составу и морфологическим свойствам в верхнем горизонте и заметно отличаются в нижних исследованных горизонтах. Амплитуда этих вариаций составляет $\sim 20\%$ по удельной поверхности и $\sim 40\%$ по общему объему пор.

Список источников

1. Юдина А.В., Фомин Д.С., Котельникова А.Д., Милановский Е.Ю. От понятия элементарной почвенной частицы к гранулометрическому и микроагрегатному анализам (обзор) // Почвоведение. 2018. № 11. С. 1340–1362.
2. Bronick C.J., Lal R. Soil structure and management: a review // Geoderma. 2005. Vol. 124. P. 3–22. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.03.005
3. Regelink I.C., Stoof C.R., Rouseva S., Weng L., Lair G.J., Kram P., Nikolaidis N.P., Kercheva M., Banwart S., Comans R.N.J. Linkages between aggregate formation, porosity and soil chemical properties // Geoderma. 2015. Vol. 247–248. P. 24–37. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2015.01.022
4. Zubkova T.A. Application of the methods of allied sciences in soil studies // Eur. Soil Sci. 2006. Vol. 39. P. S26–S30. doi: 10.1134/S1064229306130060
5. Oades J.M., Waters A.G. Aggregate hierarchy in soils // Soil Res. 1991. Vol. 29. P. 815–828. doi: 10.1071/SR9910815
6. Six J., Paustian K., Elliott E.T., Combrink C. Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size classes and aggregate-associated carbon // Soil Sci. Soc. Am. J. 2000. Vol. 64. P. 681–689. doi: 10.2136/sssaj2000.642681x
7. Curtin D., Steppuhn H., Selles F. Effect of magnesium on cation selectivity and structural stability of sodic soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1994. Vol. 57. P. 1277–1283. doi: 10.4172/2165-8056.1000121
8. Kaiser M., Ellerbrock R.H., Wulf M., Dultz S., Hierath C., Sommer M. The influence of mineral characteristics on organic matter content, composition, and stability of topsoils under long-term arable and forest land use // J. Geophys. Res. 2012. Vol. 117. P. 1–16. doi: 10.1029/2011JG001712
9. Weng L., Vega F.A., van Riemsdijk W.H. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling // Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45 (19). P. 8420–8428. doi: 10.1021/es201844d
10. Алексеева Т.В., Соколовская З., Хайнос М., Алексеев А.О., Калинин П.И. Водопрочность агрегатов почв субтропиков и тропиков (Грузия и Китай): связь с минералогическим составом и химическими свойствами // Почвоведение. 2009. № 4. С. 452–462.

11. Гилев В.Ю. Оксидогенез и редуктогенез в почвах на элювии и делювии пермских глин Предуралья : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Пермь, 2007. 22 с.
12. Wu X., Cai C., Wang J., Wei Y., Wang S. Spatial variations of aggregate stability in relation to sesquioxides for zonal soils, South-central China // *Soil Till. Res.* 2016. Vol. 157. P. 11–22. doi: 10.1016/j.still.2015.11.005
13. Pansu M., Gautheyrou J. Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods. Heidelberg : Springer Verlag, 2006. 993 p.
14. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. М. : Наука, 1971. 266 с.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии: количественный анализ неорганических соединений. М. ; Л. : Химия, 1965. 975 с.
16. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М. : Изд-во МГУ, 1970. 488 с.
17. МП-03/РФ-2015. Рентгенографический количественный фазовый анализ осадочных горных пород : метод. рекомендации. Пермь : Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2015.
18. МП-04/РФ-2015. Рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых горных пород : метод. рекомендации. Пермь : Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2015.
19. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 160. P. 49–56. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5
20. Dubinin M.M., Kadlec O. New ways in determination of the parameters of porous structure of microporous carbonaceous adsorbents // *Carbon.* 1975. Vol. 13. P. 263–265. doi: 10.1016/0008-6223(75)90026-3
21. Rennert T. Wet-chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species – a critical review // *Soil Res.* 2018. Vol. 57, is. 1. P. 1–16. doi: 10.1071/SR18299
22. Водяницкий Ю.Н. Соединения железа и их роль в охране почв. М. : Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2010. 155 с.
23. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула : Гриф и К, 2009. 172 с.
24. Munkholm L.J. Soil friability: A review of the concept, assessment and effects of soil properties and management // *Geoderma.* 2011. Vol. 167-168. P. 236–246. doi:10.1016/j.geoderma.2011.08.005
25. Barzegar A.R., Oades J.M., Rengasamy P., Murray R.S. Tensile strength of dry, remoulded soils as affected by properties of the clay function // *Geoderma.* 1995. Vol. 65. P. 93–108. doi: 10.1016/0016-7061(94)00028-9
26. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87, is. 9–10. P. 1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117
27. Sing K.S.W., Williams R.T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials // *Ads. Sci. Technol.* 2004. Vol. 22 (10). P. 773–782. doi: 10.1260/0263617053499032
28. Dubinin M.M. Microporous structures and absorption properties of carbonaceous adsorbents // *Carbon.* 1983. Vol. 21. P. 359–366. doi: 10.1016/0008-6223(83)90128-8
29. Cuevas J., Leguey S., Garralón A., Rastrero M.R., Procopio J.R., Sevilla M.T., Jiménez N.S., Abad R.R., Garrido A. Behavior of kaolinite and illite-based clays as landfill barriers // *Appl. Clay Sci.* 2009. Vol. 42. P. 497–509. doi: 10.1016/j.clay.2008.06.017
30. Dogan M., Dogan A.U., Yesilyurt F.I., Alaygut D., Buckner I., Wurster D.E. Baseline studies of the clay minerals society special clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method // *Clays Clay Miner.* 2007. Vol. 55. P. 534–541. doi: 10.1346/CCMN.2007.0550508

31. Kuila U., Prasad M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales // *Geophys. Prosp.* 2013. Vol. 61. P. 341–362. doi: 10.1111/1365-2478.12028
32. Osacky M., Geramian M., Ivey D.G., Liu Q., Etsell T.H. Influence of nonswelling clay minerals (Illite, Kaolinite, and Chlorite) on nonaqueous solvent extraction of bitumen // *Energy Fuels.* 2015. Vol. 29. P. 4150–4159. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00269
33. Lu S.-G., Malik Z., Chen D.-P., Wu C.-F. Porosity and pore size distribution of Ultisols and correlations to soil iron oxides // *Catena.* 2014. Vol. 123. P. 79–87. doi: 10.1016/j.catena.2014.07.010
34. Sills I.D., Aylmore L.A.G., Quirk J.P. An analysis of pore size of illite-kaolinite mixtures // *J. Soil Sci.* 1973. Vol. 24 (4). P. 480–490. doi: 10.1180/claymin.1995.030.2.01
35. Lv T., Li X., Chen Zh., Xu Ch., Zhang Y., Cai J. Effect of fulvic acid and sodium chloride on the phase equilibrium of methane hydrate in mixed sand–clay sediment // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. Vol. 64. P. 632–639. doi: 10.1021/acs.jced.8b00884
36. Duiker S.W., Rhoton F.E., Torrent J., Smeck N.E., Lal R. Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003. Vol. 67. P. 606–611. doi: 10.2136/sssaj2003.0606

References

1. Yudina A.V., Fomin D.S., Kotelnikova A.D., Milanovskij E.Yu. Ot ponyatiya elementarnoj pochvennoj chasticy k granulometricheskomu i mikroagregatnomu analizam (obzor) [From elemental soil particle to granulometric and microaggregate analyses (overview)] // *Soil science.* 2018. V. 11. P. 1340–1362.
2. Bronick C.J., Lal R. Soil structure and management: a review // *Geoderma.* 2005. V. 124. P. 3–22. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.03.005
3. Regelink I.C. Linkages between aggregate formation, porosity and soil chemical properties / I.C. Regelink, C.R. Stoof, S. Rousseva, L. Weng, G.J. Lair, P. Kram, N.P. Nikolaidis, M. Kercheva, S. Banwart, R.N.J. Comans // *Geoderma.* 2015. V. 247–248. P. 24–37. doi: 10.1016/J.GEODERMA.2015.01.022
4. Zubkova T.A. Application of the methods of allied sciences in soil studies // *Eur. Soil Sci.* 2006. V. 39. P. S26–S30. doi:10.1134/S1064229306130060
5. Oades J.M., Waters A.G. Aggregate hierarchy in soils // *Soil Res.* 1991. V. 29. P. 815–828. doi: 10.1071/SR9910815
6. Six J., Paustian K., Elliott E.T., Combrink C. Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size classes and aggregate-associated carbon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2000. V. 64. P. 681–689. doi: 10.2136/sssaj2000.642681x
7. Curtin D., Steppuhn H., Selles F. Effect of magnesium on cation selectivity and structural stability of sodic soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1994. V. 57. P. 1277–1283. doi: 10.4172/2165-8056.1000121
8. Kaiser M. The influence of mineral characteristics on organic matter content, composition, and stability of topsoils under long-term arable and forest land use / M. Kaiser, R.H. Ellerbrock, M. Wulf, S. Dultz, C. Hierath, M. Sommer // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117 P. 1–16. doi: 10.1029/2011JG001712
9. Weng L., Vega F.A., van Riemsdijk W.H. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45 No. 19. P. 8420–8428. doi: 10.1021/es201844d
10. Alekseeva T.V., Sokolovska Z., Xajnos M., Alekseev A.O., Kalinin P.I. Vodoprochnost agregatov pochv subtropikov i tropikov (Gruziya i Kitaj): svyaz s mineralogicheskim sostavom i ximicheskimi svojstvami [Water resistance of soil aggregates of subtropics and tropics (Georgia and China): relationship with mineralogical composition and chemical properties] // *Soil science.* 2009. V 4. P. 452–462.

11. Gilev V.Yu. *Oksidogenez i reduktogenez v pochvax na elyvii i delyuvii permskix glin Preduralya* [Oxidogenesis and reductogenesis in soils on eluvia and deluvia of Permian clays of the Urals terms] // Avtoref. dis. kand. s.-x. nauk. Perm': Perm. gos. selskoxoz. akad., 2007. 22 p.
12. Wu X., Cai C., Wang J., Wei Y., Wang S. Spatial variations of aggregate stability in relation to sesquioxides for zonal soils, South-central China // *Soil Till. Res.* 2016. V. 157. P. 11–22. doi: 10.1016/j.still.2015.11.005
13. Vodyanickij Yu.N. *Soedineniya zheleza i ix rol' v oxrane pochv* [Iron compounds and their role in soil protection]. M.: GNU Pochvennyj institut im. V.V. Dokuchaeva, 2010. 155 p.
14. Pansu M., Gautheyrou J. *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer Verlag. Heidelberg. 2006. 993 p.
15. Tixonov V.N. *Analiticheskaya ximiya alyuminiya* [Analytical chemistry of aluminium]. Moskva: Nauka, 1971. 266 p.
16. Sharlo G. *Metody` analiticheskox ximii: kolichestvenny`j analiz neorganicheskix soedinenij* [Analytical chemistry methods: quantitative analysis of inorganic compounds]. Moskva, Leningrad: Ximiya, 1965. 975 p.
17. Arinushkina E.V. *Rukovodstvo po ximicheskomu analizu pochv* [Manual for the chemical analysis of soils]. M.: izd-vo MGU, 1970. 488 p.
18. MP-03/RF-2015. *Rentgenograficheskij kolichestvenny`j fazovyj analiz osadochnyx gornyx porod: metodicheskie rekomendacii* [MP-03/RF-2015. Radiographic quantitative phase analysis of sedimentary rocks: methodological recommendations]. Perm': Izdatel'stvo Permskogo gosudarstvennogo nacional'nogo issledovatel'skogo universiteta, 2015.
19. MP-04/RF-2015. *Rentgenograficheskij polukolichestvenny`j fazovyj analiz glinisty`x gornyx porod: metodicheskie rekomendacii* [MP-04/RF-2015. Radiographic quantitative phase analysis of sedimentary rocks: methodological recommendations]. Perm': Izdatel'stvo Permskogo gosudarstvennogo nacional'nogo issledovatel'skogo universiteta, 2015.
20. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. V. 160. P. 49–56. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80008-5
21. Dubinin M.M., Kadlec O. New ways in determination of the parameters of porous structure of microporous carbonaceous adsorbents // *Carbon*. 1975. V. 13. P. 263–265. doi: 10.1016/0008-6223(75)90026-3
22. Rennert T. Wet-chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species – a critical review // *Soil Res.* 2018. V. 57. Is. 1. P. 1–16. doi: 10.1071/SR18299
23. Sokolova T.A., Trofimov S.Ya. *Sorbcionny`e svoystva pochv. Adsorbciya. Kationny`j obmen* [Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange]. Tula: Grif i K, 2009. 172 p.
24. Munkholm L.J. Soil friability: A review of the concept, assessment and effects of soil properties and management // *Geoderma*. 2011. V. 167–168. P. 236–246. doi:10.1016/j.geoderma.2011.08.005
25. Barzegar A.R., Oades J.M., Rengasamy P., Murray R.S. Tensile strength of dry, remoulded soils as affected by properties of the clay function // *Geoderma*. 1995. V. 65. P. 93–108. doi: 10.1016/0016-7061(94)00028-9
26. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. Is. 9–10. P. 1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117
27. Sing K.S.W., Williams R.T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials // *Ads. Sci. Technol.* 2004. V. 22. No.10. P. 773–782. doi: 10.1260/0263617053499032

28. Dubinin M.M. Microporous structures and absorption properties of carbonaceous adsorbents // *Carbon*. 1983. V. 21. P. 359–366. doi: 10.1016/0008-6223(83)90128-8
29. Cuevas J. Behavior of kaolinite and illite-based clays as landfill barriers / J. Cuevas, S. Leguey, A. Garralón, M.R. Rastrero, J.R. Procopio, M.T. Sevilla, N.S. Jiménez, R.R. Abad, A. Garrido // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 497–509. doi: 10.1016/j.clay.2008.06.017
30. Dogan M. Baseline studies of the clay minerals society special clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method / M. Dogan, A.U. Dogan, F.I. Yesilyurt, D. Alaygut, I. Buckner, D.E. Wurster // *Clays Clay Miner.* 2007. V. 55. P. 534–541. doi: 10.1346/CCMN.2007.0550508
31. Kuila U., Prasad M. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales // *Geophys. Prosp.* 2013. V. 61. P. 341–362. doi:10.1111/1365-2478.12028
32. Osacky M., Geramian M., Ivey D.G., Liu Q., Etsell T.H. Influence of nonswelling clay minerals (Illite, Kaolinite, and Chlorite) on nonaqueous solvent extraction of bitumen // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. P. 4150–4159. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00269
33. Lu S.-G., Malik Z., Chen D.-P., Wu C.-F. Porosity and pore size distribution of Ultisols and correlations to soil iron oxides // *Catena*. 2014. V. 123. P. 79–87. doi: 10.1016/j.catena.2014.07.010
34. Sills I.D., Aylmore L.A.G., Quirk J.P. An analysis of pore size of illite-kaolinite mixtures // *J. Soil Sci.* 1973. V. 24. No. 4. P. 480–490. doi: 10.1180/claymin.1995.030.2.01
35. Lv T. Effect of fulvic acid and sodium chloride on the phase equilibrium of methane hydrate in mixed sand–clay sediment / T. Lv, X. Li, Zh. Chen, Ch. Xu, Y. Zhang, J. Cai // *J. Chem. Eng. Data*. 2019. V. 64 P. 632–639. doi: 10.1021/acs.jced.8b00884
36. Duiker S.W., Rhoton F.E., Torrent J., Smeck N.E., Lal R. Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2003. V. 67. P. 606–611. doi: 10.2136/sssaj2003.0606

Сведения об авторах:

Аснин Леонид Давыдович – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и биотехнология» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: asninld@mail.ru

Самойлов Михаил Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории рационального природопользования и природоподобных технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: samojlov23@yandex.ru

Першина Маргарита Владимировна – аспирант кафедры «Химия и биотехнология» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: mvpersh@yandex.ru

Целищев Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (Пермь, Россия). E-mail: yu-tsl@yandex.ru

Слюсарь Наталья Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры «Охрана окружающей среды» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: nnslyusar@gmail.com

Троегубов Александр Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории рационального природопользования и природоподобных технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: troegubov.alexandr@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Asnin Leonid D. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (Perm, Russian Federation). E-mail: asninld@mail.ru

Samoilov Mikhail S. – junior researcher, Laboratory of Rational Nature Management and Nature-Like Technologies, Perm National Research Polytechnic University (Perm, Russian Federation). E-mail: samojlov23@yandex.ru

Pershina Margarita V. – Postgraduate Student, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (Perm, Russian Federation). E-mail: mvpersh@yandex.ru

Zelishev Yuri G. – Candidate of Technical Sciences, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS (Perm, Russian Federation). E-mail: yu-tsl@yandex.ru

Slusar Natalia N. – PhD, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University (Perm, Russian Federation). E-mail: nnslyusar@gmail.com

Troegubov Aleksandr S. – Junior Researcher, Laboratory of Rational Nature Management and Nature-Like Technologies, Perm National Research Polytechnic University (Perm, Russian Federation). E-mail: troegubov.alexandr@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 17.03.2023; принята к публикации 03.07.2023

The article was submitted 17.03.2023; accepted for publication 03.07.2023

Научная статья

УДК 543.552.054.1

doi: 10.17223/24135542/30/4

Вольтамперометрический сенсор для определения хрома (VI)

Алексей Юрьевич Шibaев¹, Владимир Витальевич Шелковников²

^{1,2} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск,
Россия*

¹ *alex941g@gmail.com*

² *shvv@chem.tsu.ru*

Аннотация. Предложен новый способ формирования электрода для определения хрома (VI) методом адсорбционной вольтамперометрии. Модифицированный электрод формировали методом послойной электрохимической сборки. В качестве внутреннего слоя на поверхности графитосодержащего электрода методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в диапазоне потенциалов $-1,0 \div 1,0$ В формировали пленку полианилина из солянокислого раствора анилина. Хромотроповую кислоту осаждали на поверхности полианилина методом циклической вольтамперометрии из раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты (рН 9) при сканировании потенциала в диапазоне $+0,8 \div -0,8$ В ($W = 40$ мВ/с) в течение 9 циклов. Концентрирование на электроде происходит за счет адсорбции комплекса хрома с хромотроповой кислотой. Выбраны оптимальные режимы формирования модифицированного электрода. Для оценки возможного механизма процесса были изучены отдельные кинетические характеристики. Предложен возможный механизм формирования аналитического сигнала хрома (VI) на электроде, модифицированном хромотроповой кислотой. Установлено, что процесс концентрирования обусловлен адсорбцией, а лимитирующей стадией процесса является прием двух электронов во второй стадии восстановления комплекса на электроде. Для выбора оптимальных условий анализа было исследовано влияние потенциала накопления, времени накопления, скорости сканирования потенциала и концентрации. В качестве оптимальных выбраны: фоновый электролит – аммиачный буферный раствор рН 9,2, $E_s = 0,6$ В, $t_s = 30\text{--}120$ с, $W = 40$ мВ/с. Катодные пики хрома линейно зависят от концентрации в диапазоне $(1\text{--}200) \cdot 10^{-8}$ М: $I = 0,8439c + 0,0438$ ($R^2 = 0,994$). Апроксимацию электрода проводили на модельных системах технологических и природных вод, почве и аэрозолях. Проверка правильности определения хрома была проведена методом введено–найдено. Степень открытия близка к 100%, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности. Проведена оценка отдельных метрологических показателей методики: повторяемости, промежуточной прецизионности, точности. Нижняя граница определяемых содержаний хрома составила $1,2 \cdot 10^{-8}$ М.

Ключевые слова: адсорбционная вольтамперометрия, хром (VI), модифицированные электроды, хромотроповая кислота, полианилин

Для цитирования: Шibaев А.Ю., Шелковников В.В. Вольтамперометрический сенсор для определения хрома (VI) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 30. С. 40–51. doi: 10.17223/24135542/30/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/30/4

Voltammetric sensor for the chromium (VI) determination

A.Y. Shibaev¹, V.V. Shelkovnikov²

^{1, 2, 3, 4} National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ alex941g@gmail.com

² shvv@chem.tsu.ru

Abstract. A new method for forming an electrode for the determination of chromium (VI) by adsorption voltammetry has been proposed. The modified electrode was formed by the method of layer-by-layer electrochemical assembly. As an inner layer on the surface of a graphite-containing electrode, a polyaniline film was formed from a hydrochloric acid solution of aniline by the method of cyclic voltammetry at a potential sweep rate of 80 mV/s in the potential range of -1.0 – -1.0 V. Chromotropic acid was deposited on the surface of polyaniline by cyclic voltammetry from a solution of disodium salt of chromotropic acid (pH 9) while scanning the potential in the range of $+0.8$ ÷ -0.8 V ($W = 40$ mV/s) for 9 cycles. The concentration on the electrode occurs due to the adsorption of the complex of chromium with chromotropic acid. The optimal modes of formation of the modified electrode are chosen. To assess the possible mechanism of the process, individual kinetic characteristics were studied. A possible mechanism for the formation of an analytical signal of chromium (VI) on an electrode modified with chromotropic acid is proposed. It has been established that the preconcentration process is due to adsorption, and the rate-limiting stage of the process is the acceptance of two electrons in the second stage of the reduction of the complex on the electrode. To select the optimal conditions for analysis, the influence of the accumulation potential, accumulation time, potential scan rate and concentration were studied. The following were chosen as optimal: supporting electrolyte - ammonia buffer solution pH 9.2; $E_e = 0.6$ V, $t_e = 30 - 120$ s; $W = 40$ mV/s. The cathode peaks of chromium depend linearly on the concentration in the range $(1-200) \times 10^{-8}$ M: $I = 0.8439c + 0.0438$ ($R^2 = 0.994$). The electrode was tested on model systems of technological and natural waters, soil, and aerosols. The verification of the correctness of the determination of chromium was carried out by the method introduced-found. The degree of discovery is close to 100%, which indicates the absence of a systematic error. An assessment of individual metrological indicators of the technique was carried out: repeatability, intermediate precision, accuracy. The lower limit of the determined chromium content was 1.2×10^{-8} M.

Keywords: adsorption voltammetry, chromium (VI), modified electrodes, chromotropic acid, polyaniline

For citation: Shibaev, A.Y., Shelkovnikov, V.V. Voltammetric sensor for the chromium (VI) determination. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 30, 40–51. doi: 10.17223/24135542/30/4

Введение

Хром относится к веществам I-го класса опасности. Токсичность соединений хрома находится в прямой зависимости от его валентности: наиболее

ядовиты соединения хрома (VI), высокотоксичны соединения хрома (III), металлический хром и соединения Cr(II) – менее токсичны. Основными источниками поступления хрома и его соединений в атмосферу являются выбросы предприятий, где добывают, получают, перерабатывают и применяют хром и его соединения. Активное распространение хрома связано со сжиганием минерального топлива, главным образом угля. Значительные количества хрома поступают в окружающую среду с промышленными стоками. Поэтому экологический контроль содержания не только валового хрома, но и отдельных его форм в объектах окружающей среды является актуальной задачей.

В настоящее время применяют различные методы определения хрома в природных объектах. Наибольшее распространение получил фотометрический метод [1], основанный на окислении дифенилкарбазида хромом (VI) в сернокислой среде до окрашенного в красно-фиолетовый цвет соединения и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 546 нм. Для определения валового состава наиболее часто используют атомно-абсорбционный метод, основанный на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами хрома, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух–ацетилен или закись азота–ацетилен [2]. Все представленные выше методы имеют недостатки: фотометрический – продолжительное время анализа и невысокую чувствительность, атомно-абсорбционный – дороговизну аппаратного оформления и невозможность контроля содержания отдельных форм хрома.

В последние годы достаточно широкое применение для определения содержания хрома стали находить вольтамперометрические методы, обладающие высокой чувствительностью, селективностью, простотой аппаратного оформления, возможностью определения форм нахождения элемента и многоэлементностью анализа.

Так, в статье [3] предлагается использовать модифицирование углеродного пастового электрода наночастицами золота трафаретной печатью. Схожий подход замечен у авторов [4], однако в нем модифицирование золотом электрода проходило методом осаждения при $-0,4$ В, вследствие чего на поверхности электрода осаждалась тонкая пленка золота. О применении наночастиц золота вместе с алмазом, легированным бором, сообщают авторы [5]. Также отметим разработки вьетнамских ученых [6], которые для модификации электрода используют висмут [7]. Применение пиридин-функционализированных наночастиц золота и трехмерного графена для модификации электрода при определении шестивалентной формы хрома представлено в [8]. Определение шестивалентного хрома методом анодной инверсионной вольтамперотрии на стеклоуглеродном электроде, покрытом серебряной пленкой, рассмотрено в работе [9] чешским коллективом ученых. Метод катодной инверсионной вольтамперометрии на электроде, модифицированном иммобилизованной магнитной поли(ионной жидкостью) описан в [10]. В качестве магнитной жидкости использовалась хлорид поли(1-аллил-3-метилимидазолия). Огромный интерес вызывает применение микробиологического

сенсора для определения шестивалентного хрома методом вольтамперометрии [11]. В качестве модификатора угольнопастового электрода был выбран *Citrobacter freundii*. Разработанный биосенсор показал сходные результаты с альтернативными методами анализа в пробах шахтных вод. Также в качестве модификаторов электрода применяются полимерные основы. Помимо модификации поверхности электрода, для повышения чувствительности и разрешающей способности метода используют разные виды поляризации рабочего электрода. Так, в работе [12] описан метод аналитического контроля шестивалентного хрома методом квадратно-волновой анодной вольтамперометрии на электроде из сополимера графит/стирол-акрилонитрил (графит-САН). Данный метод позволяет определять следовые количества хрома на уровне нг/дм^3 .

В работе [13] нами был предложен электрохимический сенсор для определения содержания хрома (VI) методом потенциометрии, позволяющий работать в широком диапазоне концентраций без предварительной подготовки пробы к анализу. В качестве модификатора использовали хроматроповую кислоту, закрепленную на подложке полианилина, покрытую тетрозокси-сианом. Электрод показал высокую селективность по отношению к хрому, однако возможности прямой потенциометрии не позволяют определять содержание хрома менее 1 мкМ. В данной работе мы предлагаем использовать электрод, модифицированный хроматроповой кислотой, для вольтамперометрического определения содержания хрома (VI) в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

В работе использованы хроматроповая кислота (х.ч.), хлороводородная кислота (ос.ч), ГСО хрома (VI), аммиачный буферный раствор (pH 9,2). Все реактивы готовили на деионизованной воде, полученной на Sartorius марки *arrium®pro*. Анилин очищали методом вакуумной перегонки. Электрохимические измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-LAB (НПО «Томьаналит») в постоянноточковом режиме в двухэлектродной ячейке. Индикаторным электродом служил модифицированный углеродсодержащий электрод, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод в 3 М растворе KCl.

Подготовка модифицированного электрода. Модифицированный электрод формировали методом послойной электрохимической сборки [13]. В качестве внутреннего слоя на поверхности графитосодержащего электрода методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в диапазоне потенциалов $-1,0 \div 1,0$ В формировали пленку полианилина из солянокислого раствора анилина. Хроматроповую кислоту осаждали на поверхности полианилина методом циклической вольтамперометрии из раствора динатриевой соли хроматроповой кислоты (pH 9) при сканировании потенциала в диапазоне $+0,8 \div -0,8$ В ($W = 40$ мВ/с) в течение 9 циклов.

Результаты и обсуждение

Состояние хрома в водных растворах в значительной степени зависит от pH: в кислых растворах Cr(VI) существует в форме дихромат-аниона, а в щелочных и нейтральных – в форме CrO_4^{2-} . В [13] было показано, что комплексы с хромотроповой кислотой образует хромат-анион, поэтому дальнейшие исследования проводились в нейтральных и щелочных растворах. Максимальные аналитические сигналы были получены на фоне аммиачного буферного раствора при pH 9,2.

Для оценки возможного механизма процесса были изучены отдельные кинетические характеристики. На рис. 1 представлена зависимость предельного тока пика от квадратного корня скорости развертки. В случае, если массоперенос происходит за счет диффузии, предельный ток должен линейно зависеть от квадратного корня скорости развертки потенциала. На рис. 1 видно, что в нашем случае зависимость носит нелинейный характер, поэтому ток не является диффузионным.

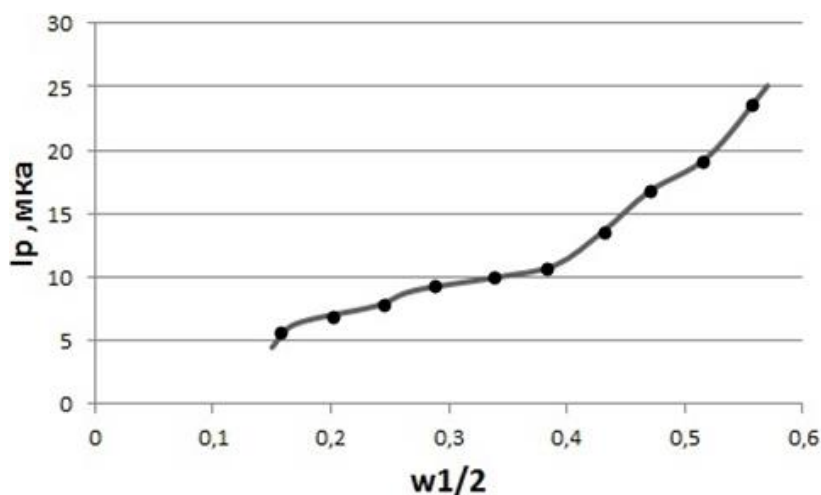


Рис. 1. Зависимость предельного тока пика от квадратного корня скорости развертки

При установлении природы токов в циклической вольтамперометрии используют критерий Семерано. На рис. 2 представлена зависимость логарифма предельного тока от логарифма скорости развертки потенциала. Полученный коэффициент скорости не равен 0,5, что подтверждает вышесказанное предположение об отсутствии вклада диффузионной составляющей. Следовательно, электродный процесс определяется адсорбцией на электрод.

Для исследования вклада адсорбции использовали зависимость предельного тока от скорости развертки. Как известно, данный критерий может быть использован для установления вклада адсорбции в процесс переноса электронов с участием молекул электроактивных веществ на различных электродах. Линейная зависимость предельного тока от скорости развертки,

представленная на рис. 3, указывает на влияние адсорбции на процесс переноса электронов.

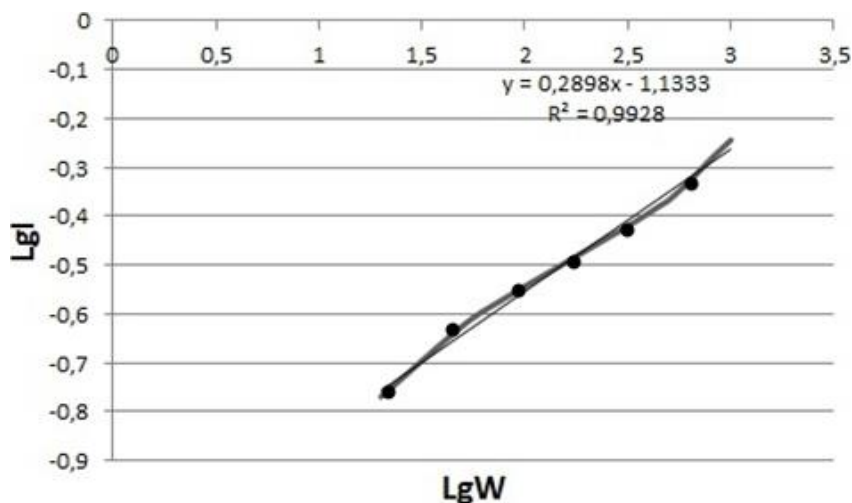


Рис. 2. Зависимость логарифма тока пика от логарифма скорости развертки

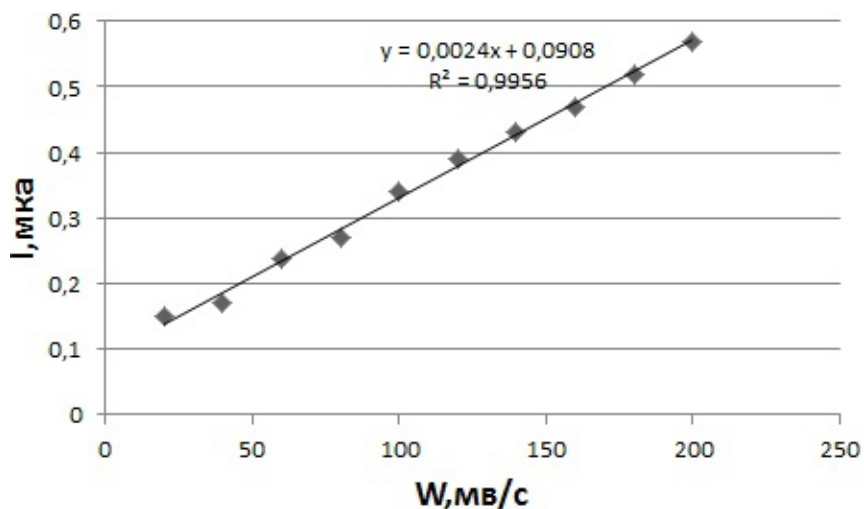


Рис. 3. Зависимость силы тока пика от скорости развертки потенциала

Для оценки обратимости электрохимического процесса была построена зависимость потенциала пика от $\ln W^{1/2}$. Линейность кривой указывает на необратимый процесс (рис. 4).

Эффективный коэффициент переноса катодного процесса определяли по линеаризованной зависимости потенциала катодного пика от скорости развертки (рис. 5). Значение эффективного коэффициента переноса рассчитывали по формуле

$$\beta' = \frac{2,3RT}{F \operatorname{tg} \alpha} = \frac{\beta}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{0,059}{0,0287} = 2,056.$$

Поскольку величина эффективного значения переноса близка к 2, то на основании критериев Демьяновича и Лосева мы можем сделать вывод о том, что лимитирует процесс последовательного приема двух электронов во второй стадии восстановления хрома.

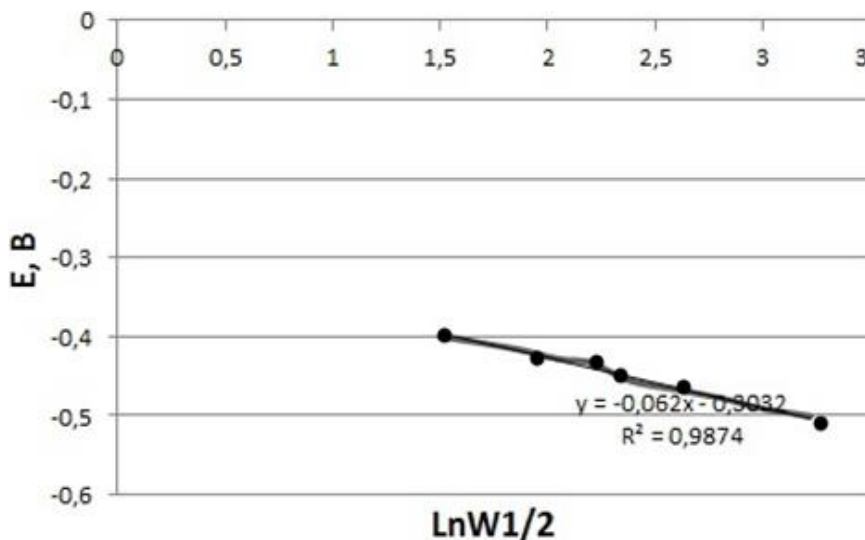


Рис. 4. Зависимость потенциала пика от $\ln W^{1/2}$

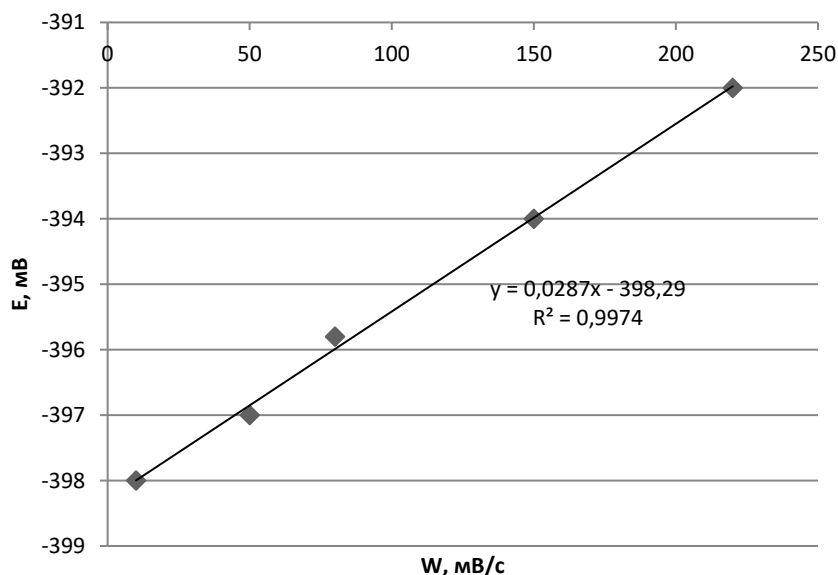
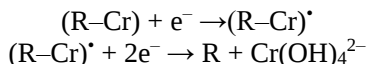


Рис. 5. Зависимость скорости развертки от потенциала пика

На основании вышеизложенного возможен механизм процесса, происходящего при электрорастворении комплекса с поверхности электрода, который обуславливает аналитический сигнал, может быть представлен следующими процессами:



Для выбора оптимальных условий анализа было исследовано влияние потенциала накопления, времени накопления, скорости сканирования потенциала и концентрации.

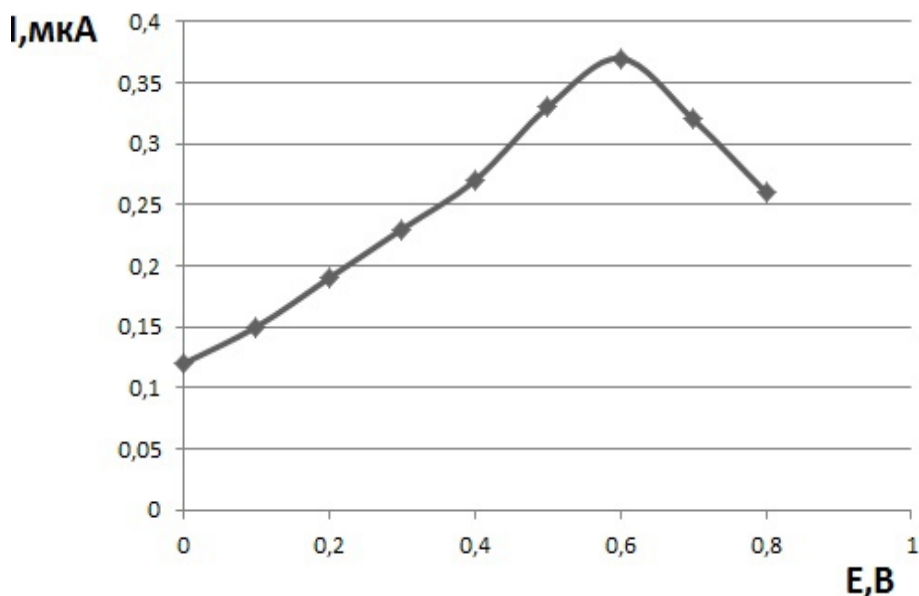


Рис. 6. Влияние потенциала электролиза на величину аналитического сигнала Cr(VI)

Зависимость тока пика от потенциала электролиза проходит через максимум, понижение сигнала в более положительной области может быть обусловлено десорбцией комплекса с поверхности электрода. Оптимальным выбран потенциал накопления 0,6 В (рис. 6). Зависимость тока пика от времени линейна в диапазоне от 10 до 60 с и после этого выходит на предел. Поэтому накопление дольше 60 с. нецелесообразно. Ну а оптимальной скоростью развертки является 40 мВ/с. Катодные пики хрома линейно зависят от концентрации в диапазоне $(1-200) \cdot 10^{-8}$ М: $I = 0,8439c + 0,0438$ ($R^2 = 0,994$). Вольтамперные кривые, полученные в оптимальных условиях, представлены на рис. 7.

Апробацию электрода проводили на модельных системах технологических и природных вод, почве и аэрозолях. Проверка правильности определение хрома была проведена методом введено–найдено (табл. 1). Степень открытия близка к 100%, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности.

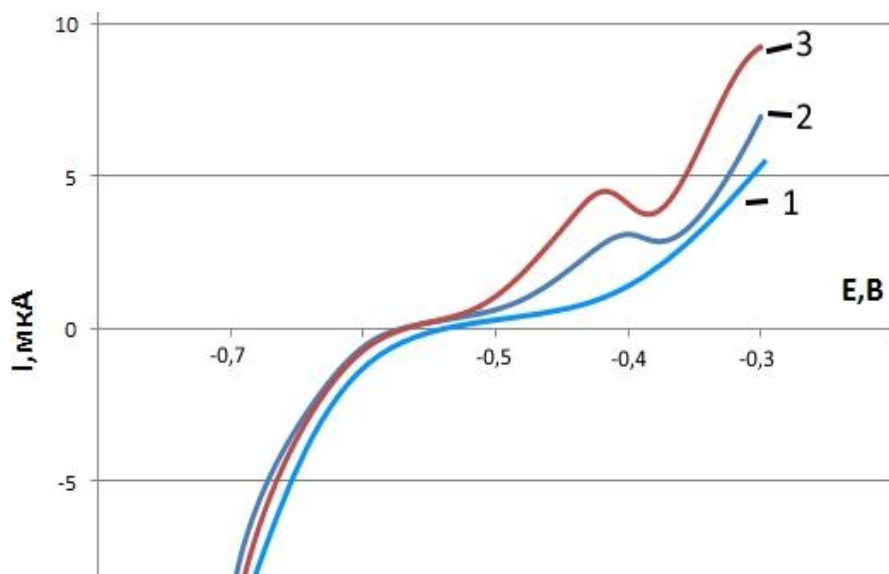


Рис. 7. Вольтамперные кривые восстановления хрома (VI) на электроде, модифицированном хромотроповой кислотой. Фоновый электролит – аммиачный буферный раствор pH 9,2; $E_3 = 0,6$ В, $t_s = 30$ с, $W = 40$ мВ/с; 1 – фон, 2 – C ($\text{CrO}_4^{2-} - 3 \cdot 10^{-8} \text{M}$), 3 – C ($\text{CrO}_4^{2-} - 5 \cdot 10^{-8} \text{M}$)

Таблица 1

Проверка правильности результатов определения хрома методом введено–найдено ($n = 5$)

№	Содержание в образце, мг/дм ³	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	Δ	R, %
1	0,0052	0,0025	$0,0074 \pm 0,0015$	0,0049	94,2
2	0,071	0,03	$0,096 \pm 0,022$	0,066	93,0
3	0,034	0,03	$0,061 \pm 0,014$	0,031	91,1

Примечание. Δ = найдено–введено

Таблица 2

Метрологические характеристики методики определения содержания хрома (VI) ($p = 0,95$, $n = 2$, $l = 15$)

Концентрация $\times 10^{-8}$, моль/дм ³	Показатель повторяемости, σ_r^* , %	Показатель промежуточной прецизионности, σ_{Rl}^* , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при $p = 0,95$), $\pm \Delta$, %
1	14,6	15,2	37,3
2	12,1	12,44	29,6
5	6,16	6,86	16,68
10	5,26	6,02	14,12
15	4,4	4,6	12,1
25	3,02	3,28	8,3
50	4,9	5,4	13,6

Согласно РМГ 61–2010 рассчитаны показатели повторяемости, промежуточной прецизионности, точности методики определения хрома (табл. 2).

Выводы

Предложен новый способ формирования модифицированного хромотроповой кислотой и полианилином электрода для вольтамперометрического определения хрома (VI). Установлены кинетические закономерности концентрирования и последующего восстановления Cr(VI) на модифицированном электроде в условиях адсорбционной вольтамперометрии. Доказано, что лимитирующей стадией является последовательный прием двух электронов во второй стадии восстановления хрома. Проведена оценка некоторых метрологических характеристик методики определения хрома (показатели повторяемости, промежуточной прецизионности, точности). Диапазон определяемых содержаний хрома составляет $(1\text{--}200) \cdot 10^{-8}$ М.

Список источников

1. ГОСТ 31956–2012 Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200097389>
2. ГОСТ 13230.6–93 Ферросилиций. Методы определения хрома. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200025442>
3. Tukur S.A., Yusof N.A., Hajian R. Linear sweep anodic stripping voltammetry: Determination of Chromium (VI) using synthesized gold nanoparticles modified screen-printed electrode // *Journal of Chemical Sciences*. 2015. Vol. 127. P. 1075–1081. doi: 10.1007/s12039-015-0864-4
4. Broli N., Vallja L., Vasjari M., Shehu A. Electrochemical Behaviour of Gold Thin Film Glassy Carbon Electrode for Determination of Chromium(VI) // *Asian Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 33 (5). P. 1001–1005. doi: 10.14233/ajchem.2021.23121
5. Yuhao Xu, Chenyu Xiong, Chengyao Gao, Yang Li, Chao Bian, Shanhong Xia. Cathodically Pretreated AuNPs–BDD Electrode for Detection of Hexavalent Chromium // *Micromachines*. 2020. Vol. 11 (12). Art. 1095. doi: 10.3390/mi11121095
6. Nguyen Thị Hue, Nguyen Van Hop, Hoang Thai Long, Nguyen Hai Phong, Tran Ha Uyen, Le Quoc Hung, Nguyen Nhi Phuong. Determination of Chromium in Natural Water by Adsorptive Stripping Voltammetry Using In Situ Bismuth Film Electrode // *Journal of Environmental and Public Health*. 2020. Art. 1347836. 15 p. doi: 10.1155/2020/1347836
7. Tyszczyk-Rotko K., Madejska K., Domańska K. Ultrasensitive hexavalent chromium determination at bismuth film electrode prepared with mediator // *Talanta*. 2018. Vol. 182. P. 62–68. doi: 10.1016/j.talanta.2018.01.053
8. Yiwei Xu, Wen Zhang, Xiaowei Huang, Jiyong Shi, Xiaobo Zou, Zhihua Li, Xueping Cui. Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode // *Microchemical Journal*. 2019. Vol. 149. Art. 104022. doi: 10.1016/j.microc.2019.104022
9. Stojanović Z., Koudelkova Z., Sedlackova E., Hynek D., Richtera L., Adam V. Determination of chromium(vi) by anodic stripping voltammetry using a silver-plated glassy carbon electrode // *Analytical Methods*. 2018. № 24. doi: 10.1039/c8ay01047a
10. Ferreira T.A., Rodríguez J.A., Galán-Vidal C.A., Castrillejo Y., Barrado E. Flow based determination of Cr(VI) by adsorptive cathodic stripping voltammetry on an immobilized magnetic poly(ionic liquid) modified electrode // *Talanta*. 2018. Vol. 183. P. 172–176. doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.054

11. Prabhakaran D.C., Riotte J., Sivry Y., Subramanian S. Electroanalytical Detection of Cr(VI) and Cr(III) Ions Using a Novel Microbial Sensor // *Electroanalysis*. 2017. Vol. 29, is. 5. P. 1222–1231. doi: 10.1002/elan.201600458
12. Sari T.K., Jin J., Zein R., Munaf E. Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr(VI) with Graphite/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes // *Analytical Sciences*. 2017. Vol. 33. P. 801–806. doi: 10.2116/analsci.33.801
13. Shibaev A.Y., Shelkovnikov V.V., Novolokov K.Yu., Anishchenko M.V. Potentiometric sensor for chromium (VI) determination // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1611 (1). Art. 012031. doi: 10.1088/1742-6596/1611/1/012031

References

1. GOST 31956-2012 *Voda. Metody`opredeleniya sodержaniya xroma (VI) i obshhego xroma* [Water. Methods for determining the content of chromium (VI) and total chromium].
2. GOST 13230.6-93 *Ferrosilicij. Metody`opredeleniya xroma* [Ferrosilicon. Chromium determination methods].
3. Salamatu Aliyu Tukur, Nor Azah Yusof & Reza Hajian, Linear sweep anodic stripping voltammetry: Determination of Chromium (VI) using synthesized gold nanoparticles modified screen-printed electrode. *Journal of Chemical Sciences*, № 127, p. 1075–1081, 2015. DOI 10.1007/s12039-015-0864-4
4. Nevila Broli, Loreta Vallja, Majlinda Vasjari, Alma Shehu, Electrochemical Behaviour of Gold Thin Film Glassy Carbon Electrode for Determination of Chromium(VI). *Asian Journal of Chemistry*, № 33(5), pp. 1001-1005, 2021. DOI 10.14233/ajchem.2021.23121
5. Yuhao Xu, Chenyu Xiong, Chengyao Gao, Yang Li, Chao Bian, Shanhong Xia, Cathodically Pretreated AuNPs–BDD Electrode for Detection of Hexavalent Chromium. *Micromachines*, № 11(12), p. 1095, 2020. DOI 10.3390/mi11121095
6. Nguyen Thị Hue, Nguyen Van Hop, Hoang Thai Long, Nguyen Hai Phong, Tran Ha Uyen, Le Quoc Hung and Nguyen Nhi Phuong, Determination of Chromium in Natural Water by Adsorptive Stripping Voltammetry Using In Situ Bismuth Film Electrode. *Journal of Environmental and Public Health*, p. 15, 2020. DOI 10.1155/2020/1347836
7. Katarzyna Tyszczyk-Rotko, Karolina Madejska, Katarzyna Domańska, Ultrasensitive hexavalent chromium determination at bismuth film electrode prepared with mediator. *Talanta*, Volume 182, pp. 62-68, 2018. DOI 10.1016/j.talanta.2018.01.053
8. Yiwei Xu, Wen Zhang, Xiaowei Huang, Jiyong Shi, Xiaobo Zou, Zhihua Li, Xueping Cui, Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode. *Microchemical Journal*, Volume 149, 2019. DOI 10.1016/j.microc.2019.104022
9. Zorica Stojanović, Zuzana Koudelkova, Eliska Sedlackova, David Hynek, Lukas Richtera and Vojtech Adam, Determination of chromium(vi) by anodic stripping voltammetry using a silver-plated glassy carbon electrode. *Analytical Methods*, № 24, 2018. DOI 10.1039/c8ay01047a
10. T. Alexandra Ferreira, José A. Rodríguez, Carlos A. Galán-Vidal, Yolanda Castrillejo, Enrique Barrado, Flow based determination of Cr(VI) by adsorptive cathodic stripping voltammetry on an immobilized magnetic poly(ionic liquid) modified electrode. *Talanta*, Volume 183, pp. 172-176, 2018. DOI 10.1016/j.talanta.2018.02.054
11. Divyasree C. Prabhakaran, Jean Riotte, Yann Sivry, Sankaran Subramanian, Electroanalytical Detection of Cr(VI) and Cr(III) Ions Using a Novel Microbial Sensor. *Electroanalysis*, Volume 29, Issue 5, pp. 1222-1231, 2017. DOI 10.1002/elan.201600458
12. Trisna K. Sari, Jiye Jin, Rahmiana Zein & Edison Munaf, Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr(VI) with Graphite/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes. *Analytical Sciences*, № 33, p. 801–806, 2017. DOI 10.2116/analsci.33.801

13. A Yu Shibaev, V V Shelkovnikov, K Yu Novolokov and M V Anishchenko. Potentiometric sensor for chromium (VI) determination. // *IOP Publishing Conference Series Journal of Physics: Conference Series* 1611 (2020) 012031 doi:10.1088/1742-6596/1611/1/012031

Сведения об авторах:

Шибяев Алексей Юрьевич – младший научный сотрудник химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: alex941g@gmail.com

Шелковников Владимир Витальевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Shibaev Aleksey Yu. – Researcher, Chemistry Department, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: alex941g@gmail.com

Shelkovnikov Vladimir V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of Analytical Chemistry Department, Chemistry Department, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.12.2022; принята к публикации 03.07.2023
The article was submitted 20.12.2022; accepted for publication 03.07.2023

Научная статья

УДК 678.764.4:546.41-185

doi: 10.17223/24135542/30/5

Композиционные материалы на основе поли-ε-капролактона и гидроксиапатита. Сравнительная характеристика двух способов получения

Светлана Александровна Ушакова¹,
Владимир Викторович Ботвин², Александр Данисович Латыпов³,
Елена Михайловна Березина⁴

^{1, 2, 3, 4} Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

¹ svetlana_karasyova_1997@mail.ru

² v.v.botvin@gmail.com

³ latypovad32@mail.ru

⁴ emberz@yandex.ru

Аннотация. Рассмотрено два способа получения композиционных материалов на основе поли-ε-капролактона (ПКЛ) и гидроксиапатита (ГА) – механическое смешение компонентов и *in situ* полимеризация. Комплексом физико-химических методов анализа (ИК-, ЯМР-спектроскопия, ТГА, ДСК, СЭМ, ГПХ) исследованы свойства композитов, полученных обоими способами. Показано, что среди двух способов *in situ* полимеризация позволяет получить композиты ПКЛ/ГА с однородным распределением неорганической составляющей без значительных агломератов. *In situ* полимеризация сопровождается химическим связыванием компонентов (ГА и ПКЛ), которое влияет на состав функциональных групп, морфологию и термическую стабильность композита. Это позволяет рассматривать *in situ* полимеризацию как перспективный способ получения композиционных материалов с заданными характеристиками.

Ключевые слова: поли-ε-капролактон, гидроксиапатит, композиционные материалы, *in situ* полимеризация

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке программы развития передовой инженерной школы «Агробiotек», проект № 5.2.2.23 ПИШ.

Для цитирования: Ушакова С.А., Ботвин В.В., Латыпов А.Д., Березина Е.М. Композиционные материалы на основе поли-ε-капролактона и гидроксиапатита. Сравнительная характеристика двух способов получения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 30. С. 52–66. doi: 10.17223/24135542/30/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/30/5

Composite materials based on poly-ε-caprolactone and hydroxyapatite. Comparative characteristics of two methods of obtaining

Svetlana A. Ushakova¹, Vladimir V. Botvin²,
Alexander D. Latypov³, Elena M. Berezina⁴

^{1, 2, 3, 4} National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ svetlana_karasyova_1997@mail.ru

² v.v.botvin@gmail.com

³ latypovad32@mail.ru

⁴ emberz@yandex.ru

Abstract. Two methods of obtaining of composite materials based on poly-ε-caprolactone (PCL) and hydroxyapatite (HA) are considered, namely mechanical mixing of components and *in situ* polymerization. Properties of composites obtained by both methods were investigated by a complex of physicochemical methods of analysis (IR, NMR spectroscopy, TGA, DSC, SEM, GPC). It is shown that among the two methods, composites PCL/HA with a homogeneous distribution of the inorganic component without significant aggregates can be obtained *in situ* polymerization. *In situ* polymerization is accompanied by chemical binding of components (HA and PCL), which affects the composition of functional groups, morphology and thermal properties of the composite. This makes it possible to consider *in situ* polymerization as a promising route to obtain composite materials with given characteristics.

Keywords: poly-ε-caprolactone, hydroxyapatite, composite materials, *in situ* polymerization

Acknowledgments: The study was supported by the Agrobiotek advanced engineering school development program, project No. 5.2.2.23 AES.

For citation: Ushakova, S.A., Botvin, V.V., Latypov, A.D., Berezina, E.M. Composite materials based on poly-ε-caprolactone and hydroxyapatite. Comparative characteristics of two methods of obtaining. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 30, 52–66. doi: 10.17223/24135542/30/5

Введение

Мировой рынок композиционных материалов в последнее десятилетие отмечается динамичным ростом. В первую очередь это относится к полимерным композиционным материалам, которые нашли широкое применение в различных отраслях производства. Стремительные темпы развития данного класса материалов обусловлены их функциональностью и широким спектром свойств, которые определяются составляющими компонентами. Композиционные материалы на основе биоразлагаемых полимеров занимают особое место среди материалов медицинского применения, поскольку

их физико-химические, механические и биохимические свойства наиболее отвечают требованиям, предъявляемым при изготовлении шовных нитей, кровеносных сосудов, оболочек для систем адресной доставки лекарств, костных имплантатов и др. [1]. Среди костных имплантатов, востребованных в ортопедии, большой спрос имеют материалы на основе биоразлагаемых полиэфиров и неорганического наполнителя, например композиционные материалы состава поли-ε-капролактон (ПКЛ) и гидроксиапатит (ГА) [2]. Такие материалы являются биосовместимыми и обладают остеокондуктивными свойствами, что приближает их свойства к свойствам нативной костной ткани.

На сегодняшний день существует огромное число способов получения композиционных материалов на основе полимеров и различных наполнителей. Среди них стоит отметить два наиболее выделяющихся способа: механическое смешение компонентов, когда композиционный материал получают в результате смешения раствора полимера и наполнителя [3–15] и метод *in situ* полимеризации, когда композиционный материал получают непосредственно в реакционной смеси из мономера и наполнителя [16–19]. Второй способ наименее изучен, но более перспективен, так как позволяет получать композиционные материалы, компоненты которых химически связаны друг с другом, что способствует улучшению физико-химических и физико-механических свойств таких материалов.

Цель данной работы – получение композиционных материалов на основе ПКЛ и ГА методами механического смешения компонентов и *in situ* полимеризации и сравнительная оценка физико-химических свойств полученных материалов.

Материалы

1. Получение ГА

Синтез исходного ГА проводили жидкофазным способом по методике [20]. Для этого 250 мл водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($C = 1,0 \text{ M}$) доводили до $\text{pH} = 10$ раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28%) и нагревали до 60°C . Водный раствор 28% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ объемом 3,4 мл и 3 г мочевины добавляли при перемешивании к 150 мл раствора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ($C = 0,6 \text{ M}$). Затем полученный прозрачный раствор по каплям добавляли к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и перемешивали в течение 24 ч при температуре 60°C . По окончании перемешивания полученный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение 12 ч в сушильном шкафу при температуре 100°C . Далее ГА прокаливали при температуре 800°C в течение 4 ч.

2. Получение ПКЛ

ПКЛ получали полимеризацией с раскрытием цикла (рис. 1). В качестве мономера использовали товарный ε-капролактон (99%, Sigma-Aldrich, Германия), предварительно выдержанный над молекулярными ситами $4 \text{ \AA}$ (из расчета 1 г молекулярных сит на 20 г мономера).

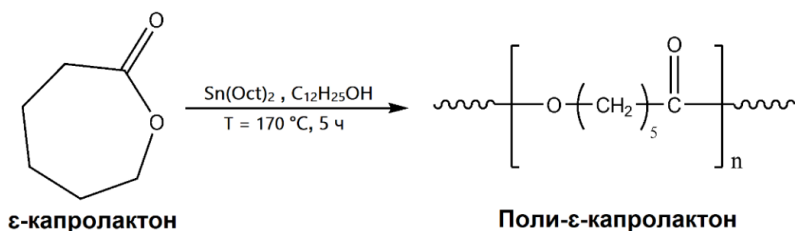


Рис. 1. Полимеризация с раскрытием цикла ε-капролактона

Для получения ПКЛ в колбу добавляли рассчитанные количества ε-капролактона, инициатора и соинициатора из соотношения [мономер]:[инициатор]:[соинициатор] = 500:1:2 (по молям). В качестве инициатора и соинициатора *in situ* полимеризации использовали октоат олова $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ и лауриловый спирт $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ (Sigma-Aldrich, Германия) соответственно. Реакционную смесь продували азотом для создания инертной атмосферы, после чего колбу помещали в баню ротационного испарителя (Heidolph Hei-VAP Advantage). Полимеризацию проводили при $T = 170^\circ\text{C}$ в течение 5 ч при постоянном перемешивании. По окончании реакции полученный полимер извлекали на чашку Петри.

3. Получение композиционных материалов ПКЛ/ГА

Композиционные материалы состава ПКЛ/ГА получали двумя способами: механическим смешением компонентов и *in situ* полимеризацией. В случае механического смешения композиционные материалы ПКЛ/ГА получали в соотношениях 90/10 и 80/20. Для получения композита к раствору ПКЛ в хлороформе ($C = 0,1 \text{ г/см}^3$) добавляли при перемешивании заданное количество ГА. Полученную суспензию выдерживали в ультразвуковой ванне (JEIOTECH) в течение 20 мин с частотой обработки 40 кГц и затем отливали на чашки Петри для получения пленок.

Для получения композиционных материалов методом *in situ* полимеризации смесь предварительно гомогенизировали перетиранием в инертной атмосфере азота в течение 5 мин. Для этого в ступку помещали ε-капролактон и октоат олова $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, количество которого рассчитывали из соотношения [мономер]:[инициатор] = 500:1. В качестве соинициатора выступал ГА, который добавляли в количестве 10 мас. % (K1) и 20 мас. % (K2).

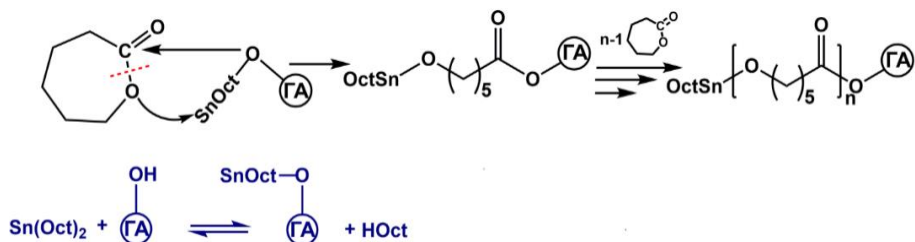


Рис. 2. Схема взаимодействий компонентов при *in situ* полимеризации ε-капролактона на поверхности ГА

Предварительно подготовленную смесь переносили в реакционную колбу и помещали в баню ротационного испарителя Heidolph Hei-VAP Advantage. Полимеризацию проводили при 170°C в течение 5 ч при 130 об./мин в атмосфере азота. По окончании реакции полученные композиционные материалы отливали на чашки Петри в виде пленок. Схематично процесс *in situ* полимеризации изображен на рис. 2.

Методы

Состав функциональных групп ГА и композитов, полученных механическим смешением и методом *in situ* полимеризации, определяли методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, кристалл – алмаз) в интервале волновых чисел 4 000–500 см⁻¹.

Исследование фазового состава и параметров кристаллической структуры ГА проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK α -излучение). Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+ и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Фазовое соотношение определяли с использованием программы Match! Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли для наиболее интенсивного рефлекса по формуле Шеррера.

Микрофотографии ГА и композитов были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующих электронных микроскопах Apreo 2 (Thermo Scientific) и TM-3000 (Hitachi) соответственно.

Термические характеристики ГА, ПКЛ и композитов, полученных механическим смешением и *in situ* полимеризацией, исследовали методами термogravиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на совмещенном термическом анализаторе NETZSCH STA 449F1 в диапазоне температур 30–800°C со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере аргона.

Массовое содержание воды в мономере (ϵ -капролактоне) определяли с помощью кулонометрического титрования по Фишеру на приборе Metrohm Coulometer.

Молекулярно-массовые характеристики полученных образцов – среднe-массовую ($\overline{M}_w$) и среднечисленную ($\overline{M}_n$) молекулярные массы (ММ) и степень полидисперсности (D) – анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ). Калибровку проводили по стандартам полистирола. Для анализа ММ композиционных материалов, полученных методом *in situ* полимеризации, предварительно отделяли неорганическую часть от полимерной матрицы путем ее растворения в CHCl₃ и последующей фильтрации суспензии через фильтр Шотта (размер пор – 1,6 мкм).

Конверсию мономера для чистого ПКЛ и композитов, полученных методом *in situ* полимеризации, определяли методом спектроскопии ядерно-

магнитного резонанса (ЯМР)¹H на приборе Bruker AVANCE 400 III HD (рас-творитель – CDCl₃). По спектру определяли интенсивность сигнала мономера и полимера, после чего рассчитывали конверсию мономера по формуле

$$X_A = 1 - \frac{I_m}{I_m + I_p}$$

где X_A – конверсия ε-капролактона, I_m – интенсивность сигнала ε-капролак-тона, I_p – интенсивность сигнала ПКЛ.

Результаты

1. Получение и исследование ГА

Результаты исследования ГА методами ИК-спектроскопии и РФА пред-ставлены на рис. 3, а и 3, б соответственно.

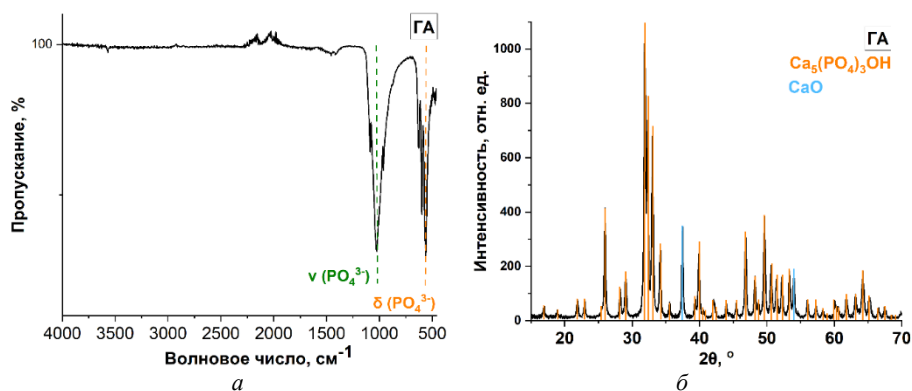


Рис. 3. ИК спектр (а) и дифрактограмма (б) ГА

ИК-спектр (см. рис. 3, а) содержит характеристические полосы ГА в об-ластях 512–612 и 916–1105 см⁻¹, относящиеся к деформационным и валент-ным колебаниям PO₄³⁻-групп.

В дифрактограмме (см. рис. 3, б) содержатся как характеристические ре-флексы ГА, наиболее интенсивный из которых находится при 31,9°, так и малоинтенсивные рефлексы фазы оксида кальция. Образование оксида кальция происходит при прокаливании ГА и связано с частичным разложе-нием карбоната кальция, содержащегося в ГА в качестве примеси. Сoder-жание фазы оксида кальция составляет менее 10% и не влияет на *in situ* по-лимеризацию. Структурные параметры ГА представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты РФА ГА

Фаза	Содержание фазы, мас. %	Параметры ячейки, Å	ОКР, нм
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	91	$a = 4,8103$	14,8
CaO	9	$a = 9,4194$ $c = 6,8786$	22,2

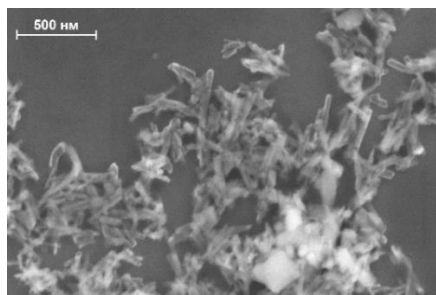


Рис. 4. Микрофотография ГА

Микрофотография ГА представлена на рис. 4. Видно, что ГА представляет собой частицы игольчатого типа размером около 500 нм, склонные к образованию агломератов.

2. Получение ПКЛ и исследование его свойств

Так как вода способствует неконтролируемому обрыву цепи, мономер считали пригодным для полимеризации, когда содержание воды в нем после осушения не превышало 0,005 мас. % [21]. Результаты определения массового содержания воды методом титрования по Фишеру в исходном ϵ -капролактоне до выдерживания над молекулярными ситами и после полного осушения составляют 0,20 мас. % и 0,0008 мас. % соответственно.

Структуру и химический состав полученного полимера исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 5 представлен ИК-спектр полученного ПКЛ, а в табл. 2 – соотнесение полос поглощения с его характеристическими функциональными группами.

На ИК-спектре присутствуют все характеристические полосы ПКЛ, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации без изменения химического состава полимера.

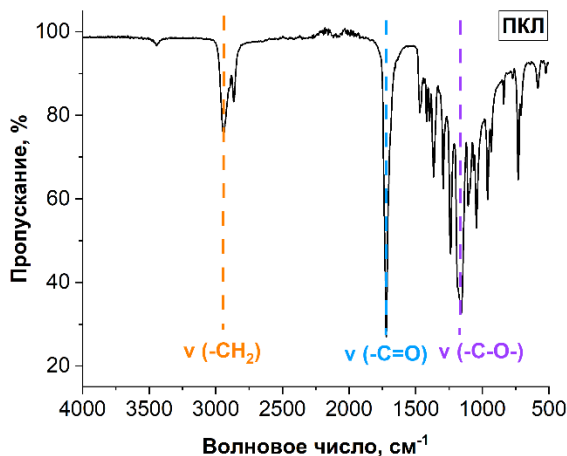


Рис. 5. ИК-спектр ПКЛ

Таблица 2

Полосы поглощения ПКЛ

Волновое число, см ⁻¹	Полосы поглощения
2 940–2 915	Валентные колебания связей С–Н в СН ₂ группах
1 750–1 735	Валентные колебания С=О группы
1 250–1 160	Валентные колебания –С–О– группы

Помимо метода ИК-спектроскопии, о структуре ПКЛ судили по ЯМР¹H-спектру, который представлен на рис. 6. ПКЛ содержит сигналы протонов метиленовых групп разного окружения (α, β, γ, δ) в области 1,38–2,34 м.д. Наряду с этим в спектре присутствуют триплетные сигналы протонов СН₂–О-группы (ε) разной интенсивности, относящиеся к мономеру и полимеру. При этом сигнал протонов этой группы в полимере смещен относительно аналогичной группы в мономере в область сильного поля. Так, для мономера химический сдвиг протонов СН₂–О-группы составляет 4,26 м.д., а для полимера δ = 4,07 м.д. На основании разницы в интенсивностях этих сигналов была определена степень конверсии мономера, которая составила около 91%.

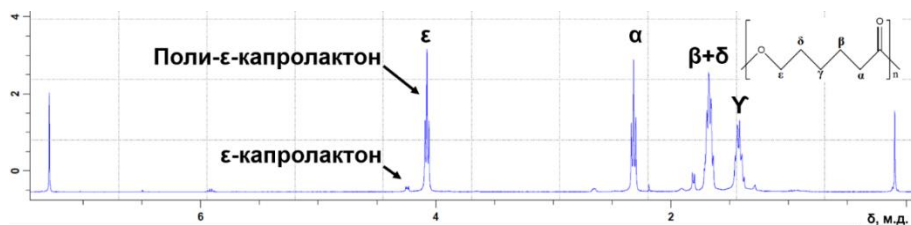


Рис. 6. ЯМР-спектр ПКЛ

Молекулярно-массовые характеристики чистого ПКЛ, определенные методом ГПХ, представлены ниже.

3. Получение композиционных материалов ПКЛ/ГА

Химический состав композиционных материалов обоих типов определяли в сравнении с исходными веществами по ИК-спектрам. На рис. 7 представлены ИК-спектры ГА, ПКЛ и композитов на их основе, полученных двумя способами, а в табл. 3 – расшифровка характеристических полос поглощения.

ИК-спектры ПКЛ, ГА, композиционных материалов – ПКЛ/ГА 90/10, ПКЛ/ГА 80/20, К1 и К2 – содержат все характеристические полосы ГА и ПКЛ (см. рис. 7, а). Кроме того, в ИК-спектрах композитов, синтезированных методом *in situ* полимеризации, полоса низкой интенсивности при 1 687 см⁻¹, относящаяся к карбоксилат-аниону (см. рис. 7, б), незначительно смещена относительно аналогичной полосы чистого ПКЛ, что может указывать на химическое взаимодействие между ГА и ПКЛ.

Термическая устойчивость композиционных материалов влияет на область их использования, поэтому наряду с другими физико-химическими свойствами исследовали и термические характеристики композиционных

материалов обоих типов. На рис. 8 представлены ТГ-кривые (а) и ДСК-кривые (б) композитов на основе ПКЛ и ГА, полученных двумя методами.

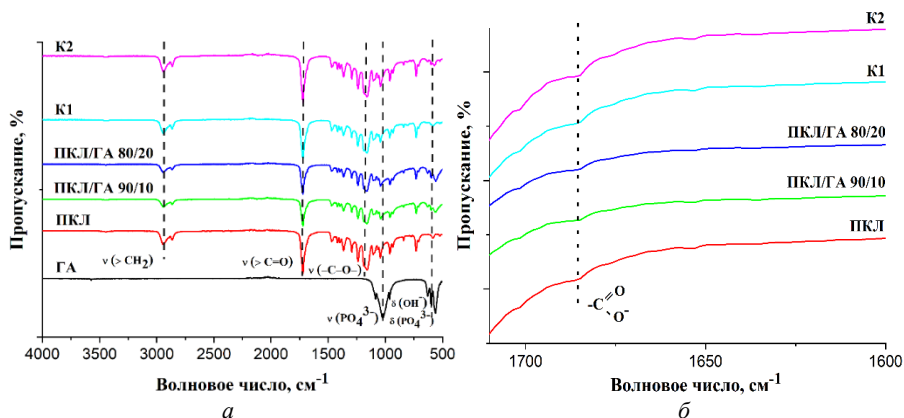


Рис. 7. ИК-спектры ГА, ПКЛ, ПКЛ/ГА 90/10, ПКЛ/ГА 80/20, К1 и К2 (а) и ПКЛ, ПКЛ/ГА 90/10, ПКЛ/ГА 80/20, К1 и К2 с увеличенной областью 1 710–1 600 см⁻¹ (б)

Таблица 3

Полосы поглощения ГА, ПКЛ, ПКЛ/ГА 90/10, ПКЛ/ГА 80/20, К1 и К2

Волновое число, см ⁻¹	Полосы поглощения
2 940–2 915	Валентные колебания связей С–Н в СН ₂ -группах
1 750–1 735	Валентные колебания С=О-группы
1 685–1 680	Валентные колебания карбоксилат-аниона –С(О)О ⁻
1 250–1 160	Валентные колебания группы –С–О–
916–1105	Валентные колебания РО ₄ ³⁻ -группы
512–612	Деформационные колебания РО ₄ ³⁻ -группы

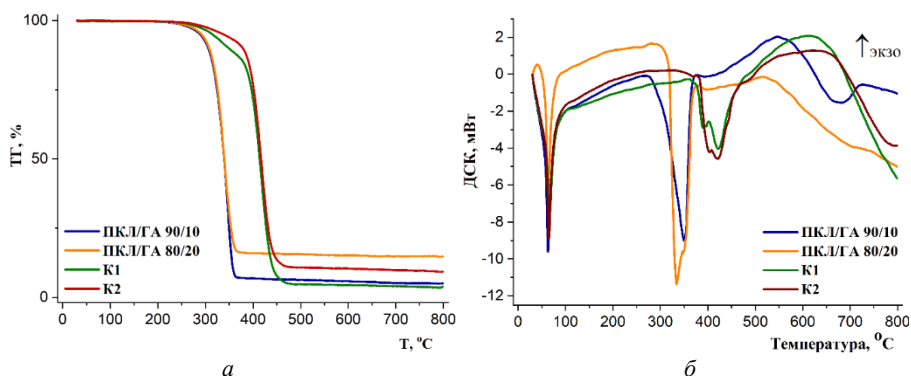


Рис. 8. ТГ-кривые (а) и ДСК-кривые (б) ПКЛ/ГА 90/10, ПКЛ/ГА 80/20, К1 и К2

Из ТГ-кривых, представленных на рис. 8, а, видно, что образцы композитов, полученных механическим смешением и методом *in situ* полимеризации, имеют разный характер разложения. Если для композитов ПКЛ/ГА 90/10

и 80/20 разложение начинается при температуре 280°C (как и для чистого ПКЛ), то для образцов К1 и К2 температура разложения равна 375°C. Данное различие согласуется и с профилем ДСК-кривых. Несмотря на сходство температур плавления композитов обоих типов (~ 60°C), тепловой эффект при разложении в случае композитов, полученных *in situ* полимеризацией, смещен почти на 100°C в область более высоких температур. Такие закономерности по аналогии с результатами ИК-спектроскопии и ТГА подтверждают наличие химического взаимодействия между полимерной матрицей и неорганическим наполнителем в случае композитов, полученных методом *in situ* полимеризации.

Молекулярно-массовые характеристики композитов, полученных двумя методами, и чистого ПКЛ, выступающего образцом сравнения, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Значения среднемассовой ($\overline{M}_w$), среднечисленной ($\overline{M}_n$) ММ и степени полидисперсности (D) ПКЛ, К1 и К2

Образец	$\overline{M}_w$, г/моль	$\overline{M}_n$, г/моль	D
ПКЛ	50 300	20 600	2,4
К1	108 900	62 200	1,8
К2	50 400	24 500	2,1

По результатам, представленным в табл. 4, можно сделать вывод, что в случае композитов увеличение содержания ГА приводит к снижению ММ. Это можно объяснить структурой самого ГА, который содержит гидроксильные группы и в реакциях полимеризации может выступать в роли соинициатора (см. рис. 2). Увеличение количества ГА и, как следствие, концентрации соинициатора в системе приводит к увеличению вероятности протекания реакций обрыва и закономерному уменьшению величины ММ и уширению ММР [22]. Вследствие этого мы наблюдаем уменьшение ММ в случае композита ПКЛ/ГА с содержанием ГА 20 мас. %.

Соотношение инициатора и соинициатора является определяющим фактором для величины ММ. Увеличение количества соинициатора приводит к учащению протекания реакций переноса цепи, а с увеличением количества инициатора возрастает число реакций меж- и внутримолекулярной перегидрификации вследствие каталитического действия $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, который является эффективным катализатором перегидрификации полиэфиров [23]. Все эти побочные процессы приводят к уменьшению ММ. Для получения ПКЛ при полимеризации с раскрытием цикла для формирования активной системы инициатор:соинициатор на одну молекулу октоата олова необходимо две молекулы лаурилового спирта (монофункциональный спирт) [24]. В случае с ГА, который содержит в своей структуре две ОН-группы, в первом приближении можно считать, что он ведет себя как бифункциональный соинициатор, взаимодействуя с $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ обеими гидроксильными группами. Большее количество соинициатора в реакционной системе в случае синтеза чистого ПКЛ в присутствии системы $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -лауриловый спирт при прочих

равных условиях может приводить к увеличению реакций переноса цепи, что в конечном итоге влияет на уменьшение ММ. Поэтому мы наблюдаем разницу в значениях ММ чистого ПКЛ и К1 более чем в 2 раза.

Наряду с физико-химическими свойствами способ синтеза может влиять и на морфологию композиционного материала, которая впоследствии отражается и в эксплуатационных характеристиках конечных медицинских изделий. Микрофотографии композитов ПКЛ/ГА 90/10, ПКЛ/ГА 80/20, К1 и К2 представлены на рис. 9.

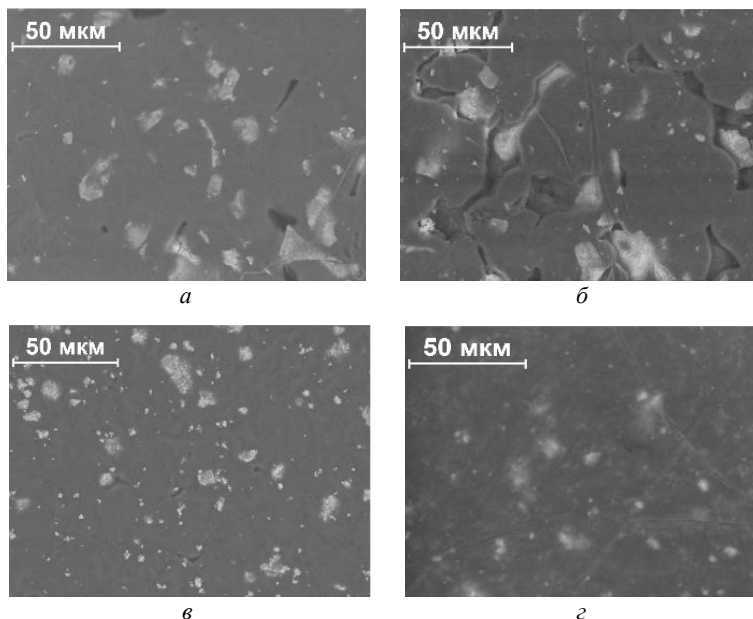


Рис. 9. Микрофотографии ПКЛ/ГА 90/10 (а), ПКЛ/ГА 80/20 (б), К1 (в) и К2 (г)

Из микрофотографий, представленных на рис. 9, а, б, видно, что у композитов, полученных механическим смешением раствора ПКЛ с ГА, наблюдаются заметная агломерация частиц ГА и неравномерное распределение их по поверхности полимера. Напротив, на микрофотографиях композитов, полученных *in situ* полимеризацией (см. рис. 9, в, г), распределение частиц ГА равномерное, однородное, оно не сопровождается образованием значительных агломератов. Это свидетельствует о том, что по сравнению с методом механического смешения в случае *in situ* полимеризации частицы ГА хорошо диспергируются в расплаве полимера. Прежде всего это связано с особенностью *in situ* полимеризации, а именно с ее протеканием на поверхности ГА за счет его гидроксильных групп. В процессе *in situ* полимеризации рост макромолекул ПКЛ происходит на поверхности частиц ГА, что приводит к стабилизации частиц в расплаве и формированию в конечном итоге химически связанного композиционного материала ПКЛ/ГА с улучшенными свойствами.

Выводы

В результате исследования способов получения композиционных материалов на основе ПКЛ и ГА показано, что метод *in situ* полимеризации является наиболее перспективным, так как позволяет получать материалы с улучшенными физико-химическими свойствами. Исследование полученных материалов методом ИК-спектроскопии показало, что *in situ* полимеризация как метод синтеза композитов ПКЛ/ГА позволяет получать композиционные материалы без изменений в химическом составе. Помимо этого, в таких материалах образуется химическая связь между полимерной матрицей и неорганическим наполнителем, на что указывает смещение полосы карбоксилат-аниона в длинноволновую область. О химической связанности ПКЛ и ГА также можно судить по результатам ТГА и ДСК, на основании которых установлено, что такие материалы обладают большей термической устойчивостью. Методом СЭМ показано, что способ *in situ* полимеризации позволяет получать композиционные материалы с равномерным распределением ГА. С увеличением количества ГА ММ полимерной матрицы уменьшается и уширяется ММР. Поэтому данным способом предпочтительно получать композиционные материалы состава ПКЛ/ГА с содержанием ГА не более 20 мас. %. Несомненным достоинством таких материалов является возможность количеством ГА задавать молекулярно-массовые характеристики композиционных материалов в зависимости от области применения. При этом химическая связанность полимерной и неорганической составляющих не только улучшает термическую устойчивость таких композитов, но и может увеличивать сроки деградации, что очень важно для инженерии костной ткани. Модификация составляющих компонентов, модификация поверхности новыми функциональными группами позволят влиять на силу связанности ПКЛ и ГА, что в конечном итоге положительно скажется на эксплуатационных свойствах таких материалов.

Список источников

1. Хенч Л., Джос Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиринг тканей. М. : Техносфера, 2007. 304 с.
2. Li X., Zhang S., Zhang X., Xie S., Zhao G., Zhang L. Biocompatibility and physicochemical characteristics of poly(ε-caprolactone)/poly(lactide-co-glycolide)/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering // Materials & Design. 2017. Vol. 114. P. 149–160.
3. Hao J., Yuan M., Deng X. Biodegradable and Biocompatible Nanocomposites of Poly(ε-caprolactone) with Hydroxyapatite Nanocrystals: Thermal and Mechanical Properties // Journal of Applied Polymer Science. 2002. Vol. 86 (3). P. 676–683.
4. Chen B., Sun K. Poly (ε-caprolactone)/hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties // Polymer Testing. 2005. Vol. 24 (1). P. 64–70.
5. Causa F., Netti P.A., Ambrosio L., Ciapetti G., Baldini N., Pagani S., Martini D., Giunti A. Poly-ε-caprolactone/hydroxyapatite composites for bone regeneration: in vitro characterization and human osteoblast response // J Biomed Mater Res A. 2006. Vol. 76 (1). P. 151–162.

6. Young-Hag Koh, In Kook Jun, Hyoun E. Kim. Fabrication of poly(ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite scaffold using rapid direct deposition // *Materials Letters*. 2006. Vol. 60 (9-10). P. 1184–1187.
7. Verma D., Katti K., Katti D. Bioactivity in situ hydroxyapatite–polycaprolactone composites // *J Biomed Mater Res A*. 2006. Vol. 78 (4). P. 772–780.
8. Shor L., Güçeri S., Wen X., Gandhi M., Sun W. Fabrication of three-dimensional polycaprolactone/hydroxyapatite tissue scaffolds and osteoblast-scaffold interactions in vitro // *Biomaterials*. 2007. Vol. 28 (35). P. 5291–5297.
9. Kim H.W. Biomedical nanocomposites of hydroxyapatite/polycaprolactone obtained by surfactant mediation // *J Biomed Mater Res A*. 2007. Vol. 83 (1). P. 169–177.
10. Yu H., Matthew H.W., Wooley P.H., Yang S.Y. Effect of Porosity and Pore Size on Microstructures and Mechanical Properties of Poly- ϵ -Caprolactone Hydroxyapatite Composites // *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008. Vol. 86 (2). P. 541–547.
11. Yan W., Jing D., Qingchun Z., Yan X., Meidong L. Improved mechanical properties of hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) scaffolds by surface modification of hydroxyapatite // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256 (20). P. 6107–6112.
12. Chuenjitkuntaworn B., Inrung W., Damrongsri D., Mekaapiruk K., Supaphol P., Pavasant P. Polycaprolactone/hydroxyapatite composite scaffolds: Preparation, characterization, and in vitro and in vivo biological responses of human primary bone cells // *J Biomed Mater Res A*. 2010. Vol. 94 (1). P. 241–251.
13. Kim M.J., Koh Y.H. Synthesis of aligned porous poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/hydroxyapatite (HA) // *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2013. Vol. 33 (4). P. 2266–2272.
14. Hajiali F., Tajbakhsh S., Shojaei A. Fabrication and Properties of Polycaprolactone Composites Containing Calcium Phosphate-Based Ceramics and Bioactive Glasses in Bone Tissue Engineering: A Review // *Polymer Reviews*. 2017. Vol. 58 (1). P. 164–207.
15. Kim J.W., Shin K.H., Koh Y.H., Hah M.J., Moon J., Kim H.E. Production of Poly(ϵ -Caprolactone)/Hydroxyapatite Composite Scaffolds with a Tailored Macro/Micro-Porous Structure, High Mechanical Properties, and Excellent Bioactivity // *Materials (Basel)*. 2017. Vol. 10 (10). Art. 1123.
16. Helwig E., Sandner B., Gopp U., Vogt F., Wartewig S., Henning S. Ring-opening polymerization of lactones in the presence of hydroxyapatite // *Biomaterials*. 2001. Vol. 22 (19). P. 2695–2702.
17. Choi D., Marra K.G., Kumta P.N. Chemical synthesis of hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) composites // *Materials Research Bulletin*. 2004. Vol. 39 (3). P. 417–432.
18. Guerra G.D., Cerrai P., Tricoli M., Krajewski A., Ravaglioli A., Mazzocchi M., Barbani N. Composites between hydroxyapatite and poly(ϵ -caprolactone) synthesized in open system at room temperature // *J Mater Sci Mater Med*. 2006. Vol. 17 (1). P. 69–79.
19. Fabbri P., Bondioli F., Messori M., Bartoli C., Dinucci D., Chiellini F. Porous scaffolds of polycaprolactone reinforced with in situ generated hydroxyapatite for bone tissue engineering // *J Mater Sci Mater Med*. 2010. Vol. 21(1). P. 343–351.
20. Yi W.-J., Li L.-J., He H., Hao Z., Liu B., Shen Y., Chao Z.-S. Poly(L-lactide)/cyclodextrin/citrate networks modified hydroxyapatite and its role as filler in the promotion to the properties of poly(L-lactide) biomaterials // *Polymer*. 2018. Vol. 145. P. 1–10.
21. Atta S., Cohen J., Kohn J., Gormley A.J. Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone through water // *Polym. Chem*. 2020. Vol. 12. P. 159–164.
22. Карасева С.А., Ботвин В.В. Получение поли- ϵ -капролактона как полимерной основы материалов биомедицинского применения // *Перспективы развития фундаментальных наук : сб. науч. тр. XV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых*, 24–27 апреля 2018 г. Томск, 2018. Т. 2: Химия. С. 141–143.
23. Botvin V., Karaseva S., Salikova D., Dusselier M. Syntheses and chemical transformations of glycolide and lactide as monomers for biodegradable polymers // *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 183. Art. 109427.
24. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca V., Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide // *Chem. Rev*. 2004. Vol. 104 (12). P. 6147–6176.

References

1. Hench La.L., Jones J.R. *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*. Sawston: Woodhead Publ., 2005. 304 p.
2. Li X.; Zhang S.; Zhang X.; Xie S.; Zhao G.; Zhang L. Biocompatibility and physicochemical characteristics of poly(ε-caprolactone)/poly(lactide-co-glycolide)/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering. *Materials & Design*. 2017, 114; pp. 149–160.
3. Hao J.; Yuan M.; Deng X. Biodegradable and Biocompatible Nanocomposites of Poly(ε-caprolactone) with Hydroxyapatite Nanocrystals: Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 86, 3; pp. 676–683.
4. Chen B.; Sun K. Poly (ε-caprolactone)/hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties. *Polymer Testing*. 2005, 24, 1; pp. 64–70.
5. Causa F.; Netti P.A.; Ambrosio L.; Ciapetti G.; Baldini N.; Pagani S.; Martini D.; Giunti A. Poly-ε-caprolactone/hydroxyapatite composites for bone regeneration: in vitro characterization and human osteoblast response. *J Biomed Mater Res A*. 2006, 76, 1; pp. 151–162.
6. Young-Hag Koh.; In Kook Jun; Hyoun E. Kim. Fabrication of poly(ε-caprolactone)/hydroxyapatite scaffold using rapid direct deposition. *Materials Letters*. 2006, 60, 9-10; pp. 1184–1187.
7. Verma D.; Katti K.; Katti D. Bioactivity in situ hydroxyapatite–polycaprolactone composites. *J Biomed Mater Res A*. 2006, 78, 4; pp. 772–780.
8. Shor L.; Güçeri S.; Wen X.; Gandhi M.; Sun W. Fabrication of three-dimensional polycaprolactone/hydroxyapatite tissue scaffolds and osteoblast-scaffold interactions in vitro. *Biomaterials*. 2007, 28, 35; pp. 5291–5297.
9. Kim H.W. Biomedical nanocomposites of hydroxyapatite/polycaprolactone obtained by surfactant mediation. *J Biomed Mater Res A*. 2007, 83, 1; pp. 169–177.
10. Yu H.; Matthew H.W.; Wooley P.H.; Yang S.Y. Effect of Porosity and Pore Size on Microstructures and Mechanical Properties of Poly-ε-Caprolactone Hydroxyapatite Composites. *J Bio-med Mater Res B Appl Biomater*. 2008, 86, 2; pp. 541–547.
11. Yan W.; Jing D.; Qingchun Z.; Yan X.; Meidong L. Improved mechanical properties of hydroxyapatite/poly(ε-caprolactone) scaffolds by surface modification of hydroxyapatite. *Applied Surface Science*. 2010, 256, 20; pp. 6107–6112.
12. Chuenjitkuntaworn B.; Inrung W.; Damrongsri D.; Mekaapiruk K.; Supaphol P.; Pavasant P. Polycaprolactone/hydroxyapatite composite scaffolds: Preparation, characterization, and in vitro and in vivo biological responses of human primary bone cells. *J Biomed Mater Res A*. 2010, 94, 1; pp. 241–251.
13. Kim M.J.; Koh Y.H. Synthesis of aligned porous poly(ε-caprolactone) (PCL)/hydroxyapatite (HA). *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2013, 33, 4; pp. 2266–2272.
14. Hajiali F.; Tajbakhsh S.; Shojaei A. Fabrication and Properties of Polycaprolactone Composites Containing Calcium Phosphate-Based Ceramics and Bioactive Glasses in Bone Tissue Engineering: A Review. *Polymer Reviews*. 2017, 58, 1; pp. 164–207.
15. Kim J.W.; Shin K.H.; Koh Y.H.; Hah M.J.; Moon J.; Kim H.E. Production of Poly(ε-Caprolactone)/Hydroxyapatite Composite Scaffolds with a Tailored Macro/Micro-Porous Structure, High Mechanical Properties, and Excellent Bioactivity. *Materials (Basel)*. 2017, 10, 10; art. 1123.
16. Helwig E.; Sandner B.; Gopp U.; Vogt F.; Wartewig S.; Henning S. Ring-opening polymerization of lactones in the presence of hydroxyapatite. *Biomaterials*. 2001, 22, 19; pp. 2695–2702.
17. Choi D.; Marra K.G.; Kumta P.N. Chemical synthesis of hydroxyapatite/poly(ε-caprolactone) composites. *Materials Research Bulletin*. 2004, 39, 3; pp. 417–432.
18. Guerra G.D.; Cerrai P.; Tricoli M.; Krajewski A.; Ravaglioli A.; Mazzocchi M.; Barbani N. Composites between hydroxyapatite and poly(ε-caprolactone) synthesized in open system at room temperature. *J Mater Sci Mater Med*. 2006, 17, 1; pp. 69–79.

19. Fabbri P.; Bondioli F.; Messori M.; Bartoli C.; Dinucci D.; Chiellini F. Porous scaffolds of polycaprolactone reinforced with in situ generated hydroxyapatite for bone tissue engineering. *J Mater Sci Mater Med.* 2010, 21, 1; pp. 343–351.
20. Yi W.-J.; Li L.-J.; He H.; Hao Z.; Liu B.; Shen Y.; Chao Z.-S. Poly(L-lactide)/cyclodextrin/citrate networks modified hydroxyapatite and its role as filler in the promotion to the properties of poly(L-lactide) biomaterials. *Polymer.* 2018, 145; pp. 1–10.
21. Atta S.; Cohen J.; Kohn J.; Gormley A.J. Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone through water. *Polym. Chem.* 2020, 12; pp. 159–164.
22. Karaseva S.A.; Botvin V.V. Synthesis of poly- ϵ -caprolactone as polymer basis of materials for biomedical application // *Prospects of Fundamental Sciences Development : proceedings of XV International Conference of Students and Young Scientists*, April, 24–27, 2018. Tomsk, 2018. V. 2: Chemistry. Pp. 141–143.
23. Botvin V.; Karaseva S.; Salikova D.; Dusselier M. Syntheses and chemical transformations of glycolide and lactide as monomers for biodegradable polymers. *Polymer Degradation and Stability.* 2021, 183, art. 109427.
24. Dechy-Cabaret O.; Martin-Vaca V.; Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev.* 2004, 104, 12; pp. 6147–6176.

Сведения об авторах:

Ушакова Светлана Александровна – аспирант Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: svetlana_karasuyova_1997@mail.ru

Ботвин Владимир Викторович – кандидат химических наук, старший преподаватель Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: v.v.botvin@gmail.com

Латыпов Александр Данисович – инженер Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: latypovad32@mail.ru

Березина Елена Михайловна – доцент, кандидат химических наук, доцент Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: emberz@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Ushakova Svetlana A. – Graduate Student, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: svetlana_karasuyova_1997@mail.ru

Botvin Vladimir V. – PhD in Chemistry, Senior Lecturer, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: v.v.botvin@gmail.com

Latypov Alexander D. – Engineer, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: latypovad32@mail.ru

Berezina Elena M. – Associate Professor, PhD in Chemistry, Associate Professor, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: emberz@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 29.03.2023; принята к публикации 03.07.2023
The article was submitted 29.03.2023; accepted for publication 03.07.2023

Научная статья

УДК 54.057:546.26-162:544.02

doi: 10.17223/24135542/30/6

Синтез оксида графена по модифицированному методу Хаммерса

**Алексей Владимирович Таратайко¹,
Григорий Владимирович Мамонтов²**

^{1,2} *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

¹ *taratayko1997@mail.ru*

² *grigoriymamontov@mail.ru*

Аннотация. Графен и его производные являются перспективными структурами во многих областях науки и техники: от электроники и запасаения энергии до экологии и медицины. Интерес в области катализа представляют оксид графена и восстановленный оксид графена, применяемые в качестве адсорбентов и носителей активных компонентов катализаторов. В данной работе предложена и проведена апробация упрощенной методики синтеза оксида графена окислительной обработкой графита по модифицированному методу Хаммерса. Преимуществами данного подхода являются более простое аппаратное оформление, отсутствие токсичных продуктов, контролируемая и глубокая степень окисления графита и воспроизводимость синтеза. Для исследования синтезированной серии образцов оксида графена использован ряд физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, УФ-видимая спектроскопия. Полученные образцы идентифицированы как оксид графена с воспроизводимой структурой, составом и физико-химическими свойствами. Материал имеет высокий выход высокоокисленного углерода с малой примесью неокисленного графита. Для серии образцов оксида графена наблюдаются близкие значения межслоевых расстояний ($\sim 7 \text{ \AA}$) и размеров «пачек» упорядоченных углеродных листов (5,2–7,8 нм). Также образцы имеют идентичный характер термических и оптических свойств. Внедрение кислородсодержащих функциональных групп в структуру углерода снижает термическую устойчивость оксида графена в сравнении с графитом, а также способствует возникновению полупроводниковых свойств (ширина запрещенной зоны 3,6–3,8 эВ).

Ключевые слова: графен, оксид графена, углеродный наноматериал, метод Хаммерса, синтез

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (номер гранта МК-460.2021.1.3).

Для цитирования: Таратайко А.В., Мамонтов Г.В. Синтез оксида графена по модифицированному методу Хаммерса // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 30. С. 67–79. doi: 10.17223/24135542/30/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/30/6

Synthesis of graphene oxide via modified Hummers method

Aleksey V. Taratayko¹, Grigory V. Mamontov²

^{1,2} National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ taratayko1997@mail.ru

² grigoriymamontov@mail.ru

Abstract. Graphene and its derivatives are promising structures in numerous fields of science and technology: from electronics and energy storage to ecology and medicine. Graphene oxide and reduced graphene oxide are of interest in the field of catalysis, which are employed as adsorbents and active components' supports in catalysts. In this work, a simple procedure of graphene oxide synthesis via oxidative treatment of graphite according to modified Hummers method was proposed and examined. The advantages of this approach are a simpler equipment, absence of toxic products, a controlled and deep degree of graphite oxidation, and reproducibility of the synthesis. The synthesized series of graphene oxide samples was studied by a set of physicochemical methods: X-ray diffraction, simultaneous thermal analysis, UV-visible spectrometry. The prepared samples were identified as graphene oxide with reproducible structure, composition, and physicochemical properties. The material possesses a high yield of highly oxidized carbon with a small impurity of unoxidized graphite. For a series of graphene oxide samples, close values of interlayer distances (~ 7 Å) and "stack" sizes of ordered carbon sheets (5.2–7.8 nm) are observed. Also, the samples possess an identical character of thermal and optical properties. Intercalation of oxygen-containing functional groups into the carbon structure reduces the thermal stability of graphene oxide in comparison with graphite, and also contributes to appearance of semiconductor properties (band gap value 3.6–3.8 eV).

Keywords: graphene, graphene oxide, carbon nanomaterial, Hummers method, synthesis

Acknowledgments: The work was supported by a grant # MK-460.2021.1.3 from the President of the Russian Federation.

For citation: Taratayko, A.V., Mamontov, G.V. Synthesis of graphene oxide via modified Hummers method. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2023, 30, 67–79. doi: 10.17223/24135542/30/6

Введение

Графен – аллотропная модификация углерода, двумерный наноматериал, состоящий из одноатомного слоя конденсированных шестичленных колец sp^2 -гибридизованного углерода (двумерный кристалл с гексагональной решеткой, напоминающий пчелиные соты), структурная основа графитоподобных аллотропных модификаций углерода различной размерности (фуллерены, углеродные нанотрубки, графит). Целенаправленное получение и изучение графитоподобных структур толщиной в несколько углеродных

слоев велось с 60-х гг. XX в. [1]. Хотя термин «графен» впервые был введен в 1986 г. Ш. Бозмом для обозначения отдельных углеродных листов в слоистой структуре графита, как самостоятельный материал он стал известен только после 2004 г., когда А. Гейм и К. Новоселов успешно получили и изучили изолированный лист графена [2]. Начиная с 2010 г., когда А. Гейм и К. Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике, произошел значительный рост числа публикаций, посвященных материалам на основе графена. Резко возросший интерес обусловлен уникальными физико-химическими свойствами материала: высокие удельная поверхность (до $2\,000\text{ м}^2/\text{г}$), теплопроводность ($\sim 5\,000\text{ Вт/м}\cdot\text{с}$), чрезвычайно высокие подвижность носителей заряда ($\sim 200\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и механическая прочность (модуль Юнга $\sim 1\text{ ТПа}$), а также химическая стабильность, биосовместимость [3] и т.д. Графен и его производные нашли применение в большом числе отраслей науки и техники: в качестве компонентов конструкционных материалов в машино- и авиастроении; электропроводящие свойства графена способствовали его внедрению в электронике и энергетике; сорбционная емкость позволила использовать графеносодержащие материалы в качестве адсорбента для очистки окружающей среды от загрязнителей; низкая токсичность и биосовместимость располагают к применению графена в медицине и зеленой химии [4–7].

Свойства графена сильно зависят от способа его получения и модификации его состава и структуры. Интерес в области катализа представляют производные графена: оксид графена (graphene oxide; GO) и восстановленный оксид графена (reduced graphene oxide; rGO), – применяемые в качестве адсорбентов [7, 8] и носителей активных компонентов катализаторов [3, 9]. GO – нестехиометрический углеродный материал, представляющий собой листы графена, содержащие кислородные функциональные группы: карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и эпоксидные. Карбонильные и карбоксильные группы сконцентрированы на краях углеродной матрицы ввиду большей свободной энергии краевых атомов углерода и, следовательно, большей активности при их окислении [9]. GO получают химическим окислением графита методами Броди ($\text{KClO}_3 + \text{HNO}_3$), Штауденмайера ($\text{KClO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) и Хаммерса ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$) [1, 6]. При восстановлении полученного материала (химически, термически, сольвотермически, электрохимически, микроволновым или лазерным излучением либо фотовосстановлением) получается rGO, по своей структуре близкий к чистому графену, но содержащий некоторое количество остаточных кислородсодержащих групп, определенные дефекты углеродной матрицы (вакансия, нанопора, дефект Стоуна–Уэльса) и отдельные участки с углеродом в sp^3 -гибридизации вследствие химического воздействия [10].

Для минимизации свободной энергии для обоих материалов характерно образование агрегатов («пачек») толщиной до 10 слоев, что позволяет их детектировать методом рентгенофазового анализа [11]. Наибольшее межслоевое расстояние наблюдается у GO (до 8 Å). При постепенном восстановлении и удалении функциональных групп происходит уменьшение межслоевого расстояния. Поскольку получаемые GO и rGO не являются исключительно

однослойными, более корректным будет называть эти системы «нанопластинками» или «малослойными GO и rGO». Дальнейшее упоминание GO и rGO в данной работе будет соответствовать обозначенным системам.

Применение GO и rGO в качестве носителей катализаторов и адсорбентов обусловлено рядом свойств. Помимо высокой удельной поверхности и химической стабильности, заселенность поверхности GO функциональными группами делает его гидрофильным, что упрощает работу с ним в водной среде, повышает сорбционную емкость по отношению к полярным веществам, а также дает широкие возможности для модифицирования / функционализации поверхности [7, 10]. Более того, оптической активности и полупроводниковым свойствам свойственно уменьшение запрещенной зоны от $\sim 4,3$ до $\sim 1,1$ эВ при восстановлении GO до rGO, что позволяет использовать эти материалы как активные носители электро- и фотокатализаторов [12, 13].

Таким образом, материалы GO и rGO являются перспективными структурами во многих областях науки и техники. Изучение их свойств, определение влияния условий их получения на эти свойства – ключ к рациональному и эффективному их применению. Данная статья направлена на апробацию упрощенной методики получения оксида графена по модифицированному методу Хаммерса, в котором окисление ведется смесью KMnO_4 и H_2SO_4 . Преимуществами данного подхода перед другими методами окислительной обработки графита являются более простое аппаратное оформление, экологичность и отсутствие высокотоксичных продуктов (оксидов азота NO_x , хлора), детонационная безопасность при синтезе (в отличие от методов Броди и Штауденмайера, использующих KClO_3) и в то же время контролируемая и глубокая степень окисления графита и воспроизводимость синтеза.

Методы

1. Синтез оксида графена

Оксид графена был синтезирован окислительной обработкой графита по модифицированному методу Хаммерса [14]. 5 г навески измельченного графита (марка ос. ч., чистота 99,9999%, средний размер частиц (фракция) ~ 90 мкм) поместили в 125 мл 98%-ной H_2SO_4 . Смесью перемешивали при комнатной температуре ($\sim 25^\circ\text{C}$) в течение 8 ч.

В смесь внесли 15 г твердого порошка KMnO_4 (массовое соотношение графит: $\text{KMnO}_4 = 1:3$) порциями по 3 г с периодичностью в 5 мин. Полученную смесь перемешивали 30 мин при $35\text{--}40^\circ\text{C}$ (автотермический процесс за счет протекания экзотермической реакции). Далее систему постепенно нагревали до $80\text{--}85^\circ\text{C}$ и выдерживали при данной температуре в течение 45 мин. После к смеси добавили 250 мл воды и выдерживали при температуре $98\text{--}105^\circ\text{C}$ в течение 30 мин с постоянным перемешиванием.

Для остановки реакции окисления и устранения непрореагировавших остатков KMnO_4 к охлажденной смеси прилили 500 мл воды и 30 мл 37%-ного раствора H_2O_2 . Далее смесь фильтровали под вакуумом. Осадок

промыли два раза 5%-ным раствором HCl, внося осадок в 200 мл кислоты и выдерживая 15 мин при постоянном перемешивании с последующим фильтрованием. Полноту вымывания ионов марганца определяли по образованию бурого осадка при добавлении к фильтрату 25%-ного раствора аммиака NH₃. Затем для глубокой очистки от остатков кислот осадок промыли три раза дистиллированной водой (до pH фильтрата ~ 4) в порядке, аналогичном промыванию HCl. Конечный продукт сушили под вакуумом 48 ч при 60°C для получения материала оксида графена. В целях проверки воспроизводимости получения оксида графена синтез проведен несколько раз по методике, описанной выше.

2. Исследование физико-химических свойств

Исследование фазового состава полученного материала GO проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Данные РФА получены с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с излучением CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов дифракции 2θ от 5 до 80° со скоростью съемки 2°/мин и шагом 0,02°. Толщина «пачек» GO рассчитана по формуле Шеррера

$$D_{002} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D_{002} – толщина кристаллита GO, K – постоянная Шеррера, или приборное уширение (0,89), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полная ширина на полувысоте пика (002) GO, θ – угол рассеивания (максимум дифракционного пика (002) GO). Из уравнения Шеррера количество слоев GO в «пачках» рассчитано по формуле:

$$N = \frac{D_{002}}{d_{002}},$$

где N – число слоев GO, d_{002} – межслоевое расстояние.

Термические свойства образцов исследованы методом синхронного термического анализа (СТА) в режиме термогравиметрии – дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК). Съемка проводилась на приборе STA 449 F1 Jupiter с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos (Netzsch, Германия) в атмосфере воздуха (окислительная атмосфера) или аргона (инертная атмосфера) в диапазоне температур от 25 до 900°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Оптические свойства образцов GO изучены с помощью электронной (УФ-видимой) спектрометрии. Съемку УФ-видимых спектров поглощения водных суспензий образцов GO (содержание образца 0,75 г/л) проводили на спектрофлуориметре Solar CM 2203 в *in situ* ячейке, снабженной кварцевой кюветой (оптический путь 10 мм), магнитной мешалкой и термостатом, в диапазоне длин волн 200–500 нм. Ширину запрещенной зоны образцов определяли по пересечению с осью абсцисс касательной к соответствующему каждому УФ-видимому спектру графику Таука в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$, где α – величина оптической плотности, h – постоянная Планка ($6,63 \times 10^{-34}$ Дж·с), ν – частота падающего излучения.

В качестве материала для сравнения использован исходный графит, из которого синтезирован GO.

Результаты

1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов исследован методом РФА. На рис. 1 представлены рентгенограммы для нескольких синтезированных образцов GO и исходного графита. Для образца графита наблюдаются рефлексы с максимумами при $26,5$, $42,4$, $44,5$, $54,5$ и $77,6^\circ$, которые относятся к кристаллографическим плоскостям гексагональной решетки графита (PDF 00-041-1487): $d_{002} = 3,37 \text{ \AA}$, $d_{100} = 2,13 \text{ \AA}$, $d_{101} = 2,03 \text{ \AA}$, $d_{004} = 1,68 \text{ \AA}$, $d_{110} = 1,23 \text{ \AA}$ соответственно. Чрезвычайно высокая интенсивность и малая ширина пиков указывают на крупный размер кристаллитов.

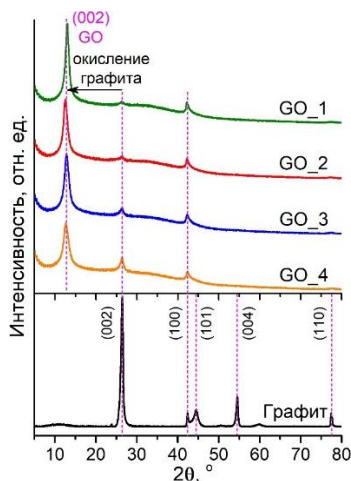


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов оксида графена и исходного графита

Для синтезированных образцов GO характерен сдвиг рефлекса (002), отвечающего межслоевому пространству sp^2 -гибридизованного углерода, до $12,6$ – $13,0^\circ 2\theta$, что, в свою очередь, указывает на величину межплоскостного расстояния в образцах $d_{002} = 6,83$ – $7,05 \text{ \AA}$. Увеличение расстояния между углеродными листами обусловлено внедрением кислородсодержащих групп и адсорбированной воды в межслоевое пространство в результате окислительной обработки графита [11]. Высокая интенсивность и заостренная форма пика (002) при $\sim 13,0^\circ 2\theta$ указывают на высокий выход синтезированного материала и упорядоченность слоев GO. Малый пик при $\sim 26,5^\circ$ относится к примесной фазе неокисленного графита. Малая интенсивность данного пика также указывает на высокий выход целевого материала GO. Лишь для одного из четырех образцов (GO_4) наблюдаются наиболее заметное

снижение интенсивности пика (002) GO и увеличение сигнала непрореагировавшего графита, в то время как для остальных образцов соотношение интенсивностей этих пиков примерно одинаково с существенным преобладанием структуры GO. Это, в свою очередь, указывает на хорошую воспроизводимость синтеза оксида графена.

В то же время для GO отсутствуют рефлексы графита (101), (004) и (110) ввиду продольного смещения углеродных слоев относительно друг друга, т.е. формируется турбостратная структура. Однако пик (100) сохраняется и практически не меняет своего положения во всех образцах, поскольку данный рефлекс образуется в результате дифракции на параллельных рядах атомов углерода в пределах одного слоя.

В таблице представлены результаты расчетов толщины кристаллитов GO из данных РФА. У всех образцов очень близкие воспроизводимые величины межслоевого расстояния $d_{002} \sim 7 \text{ \AA}$, а размер кристаллитов GO (толщина «пачек» D_{002}) лежит в пределах 5,2–7,8 нм, что соответствует 7–11 слоям (N) оксида графена. Наименьшая толщина «пачек» наблюдается у образца GO_4, что в целом коррелирует с наибольшим содержанием примесной фазы непрореагировавшего графита, немного меньшей степенью окисления исходного графита и, как следствие, меньшей интенсивностью рефлекса (002) GO.

Результаты расчетов рентгенофазового анализа

Образец	2θ , град.	β , град.	d_{002} , $\text{\AA}$	D_{002} , нм	N
GO_1	13,0	1,02	6,83	7,8	11
GO_2	12,6	1,22	7,05	6,6	9
GO_3	12,9	1,28	6,89	6,3	9
GO_4	12,7	1,53	6,97	5,2	7

Таким образом, метод РФА позволяет идентифицировать производные графена, а рефлекс (002) (его положение и ширина) – характеристичный для их различных форм. На основании уменьшения интенсивности и уширения рефлекса (002) можно заключить, что происходит снижение упорядоченности структуры от графита к оксиду графена ввиду искажения взаимного расположения углеродных слоев.

2. Синхронный термический анализ

Термические свойства образцов исследованы методом СТА. На рис. 2 представлены ТГ-кривые и соответствующие профили ДСК синтезированных образцов GO и исходного графита в атмосфере воздуха и аргона. Чистый графит показывает наибольшую термическую стабильность: потеря массы происходит при температуре выше 700°C . В атмосфере воздуха протекает процесс окисления (горения) с интенсивным экзотермическим эффектом, однако в инертной атмосфере аргона происходит лишь небольшая потеря массы ($\sim 5 \text{ мас. \%}$), что может быть связано с распадом углеродной матрицы при высокой температуре.

Образцы GO имеют три ступени потери массы в окислительной атмосфере (см. рис. 2, а). Потеря массы 5–7 мас. % при температуре ниже 130°C относится к эндотермическому процессу дегидратации. Тем самым видно, что GO обладает гидрофильным характером в отличие от чистого графита благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп. Далее происходит интенсивная потеря массы в ~ 27 мас. %, указывающая на экзотермический процесс декарбоксилирования (удаление лабильных карбонильных и карбоксильных групп) в диапазоне температур от 170 до 270°C [15]. Процесс декарбоксилирования характерен для оксида графена и протекает при нагреве образца и в окислительной, и в инертной атмосфере [16] (см. рис. 2, б). Существенное значение потери массы при декарбоксилировании указывает на высокую степень окисления углерода в образцах GO. Последняя ступень потери массы наблюдается в температурном диапазоне от 500 до 750°C и является процессом горения GO. При этом экзотермические пики на профилях ДСК в температурном диапазоне горения (см. рис. 2, в) имеют небольшое плечо при большей температуре, что может указывать на некоторую неоднородность получаемого GO; это выражается в различающейся устойчивости к окислению для отличных форм GO. Стоит также отметить, что в инертной атмосфере наблюдается постепенная потеря массы для образцов GO при температуре выше 300°C, сопряженная с эндотермическим эффектом (см. рис. 2, б, г), что может быть связано с удалением стабильных кислородсодержащих функциональных групп [15].

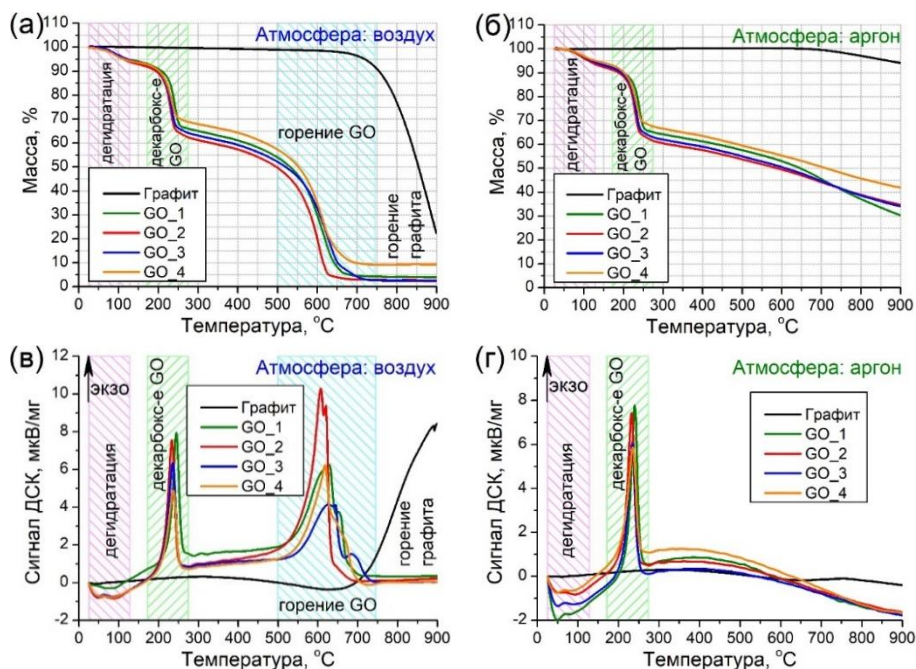


Рис. 2. Термогравиметрические кривые (а, б) и соответствующие профили дифференциальной сканирующей калориметрии (в, г) образцов в атмосфере воздуха и аргона

Остаточная масса образцов составляет 3–4 мас. % и относится к примесной фазе более термически устойчивого графита. Лишь у образца GO_4 наблюдается повышенное значение остаточной массы в 9 мас. %, указывающее на наибольшее содержание примесной фазы непрореагировавшего графита, что соответствует данным РФА. Тем самым получаемый материал оксид графена имеет высокий выход.

Таким образом, СТА, как и метод РФА, является точным идентифицирующим методом для производных графена по наличию определенных ступеней потери массы и их температурных пределов. Также знание термических свойств производных графена необходимо для понимания пределов их применимости в различных процессах, чтобы избежать разрушения материала и потерю необходимых свойств. Образцы GO демонстрируют воспроизводимые термические свойства. Сдвиг области горения в область меньших температур (снижение термической устойчивости) для оксида графена согласуется с данными РФА: меньшая упорядоченность и дефектность структуры углеродных слоев в сравнении с графитом способствует более низкому активационному барьеру процесса окисления.

3. УФ-видимая спектроскопия

Оптические свойства образцов GO изучены с помощью электронной (УФ-видимой) спектроскопии. На рис. 3, а представлены УФ-видимые спектры поглощения водных суспензий GO и исходного графита.

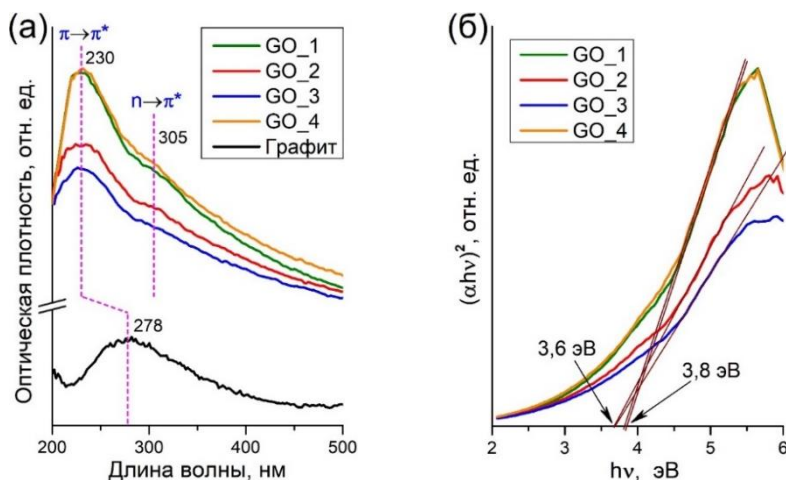


Рис. 3. УФ-видимые спектры образцов (а) и соответствующие им графики Таука (б)

Для всех спектров GO характерен интенсивный пик поглощения с максимумом на 230 нм и плечом на 305 нм, которые относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходам связей C=C и $n \rightarrow \pi^*$ электронным переходам связей C=O соответственно [13]. У исходного графита максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода наблюдается при 278 нм, тем самым видно, что окислительная обработка

графита при синтезе ГО способствует увеличению энергии перехода в возбужденное электронное состояние. То есть увеличивается ширина запрещенной зоны и происходит переход от свойств проводника (графита) к полупроводнику (ГО) [12].

Для определения ширины запрещенной зоны образцов ГО построены соответствующие каждому УФ-видимому спектру графики Таука (рис. 3, б). Проведя касательные, пересекающие ось абсцисс, к участку, соответствующему $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, получены значения 3,6 и 3,8 эВ. Эти значения соотносятся с теоретическими значениями ширины запрещенной зоны у ГО, лежащей в диапазоне 2,4–4,3 эВ [12], и указывают на высокую степень окисления углерода в синтезированных образцах ГО, что согласуется с данными РФА и СТА.

Следовательно, метод УФ-видимой спектроскопии также способен выступать в качестве метода идентификации ГО. Идентичный характер УФ-видимых спектров поглощения и близкие значения запрещенной зоны у образцов ГО также указывают на хорошую воспроизводимость синтеза.

Заключение

Таким образом, предложена и проведена апробация упрощенной методики синтеза оксида графена окислительной обработкой графита по модифицированному методу Хаммерса. Полученный материал имеет высокий выход высокоокисленного углерода с малой примесью неокисленного графита в примерно постоянном соотношении. Для серии синтезированных образцов оксида графена наблюдаются близкие значения межслоевых расстояний ($\sim 7 \text{ \AA}$) и размеров «пачек» упорядоченных углеродных листов (5,2–7,8 нм). Также образцы имеют идентичный характер термических и оптических свойств. Внедрение кислородсодержащих функциональных групп в структуру углерода снижает термическую устойчивость оксида графена в сравнении с графитом, а также способствует возникновению полупроводниковых свойств (ширина запрещенной зоны 3,6–3,8 эВ). Это указывает на хорошую воспроизводимость предложенной упрощенной методики синтеза оксида графена.

Список источников

1. López M. del P.L., Palomino J.L.V., Silva M.L.S., Izquierdo A.R. Optimization of the Synthesis Procedures of Graphene and Graphene Oxide // *Recent Advances in Graphene Research* / P.K. Nayak, ed. London : IntechOpen, 2016. P. 113–133. doi: 10.5772/63752
2. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 183–191. doi: 10.1038/nmat1849
3. Wang X., Chen S. Graphene-Based Nanocomposites // *Physics and Applications of Graphene – Experiments* / S. Mikhailov, ed. London : IntechOpen, 2011. P. 135–168. doi: 10.5772/15321
4. Rudrapati R. Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries // *Graphene Production and Application* / S. Ameen, M.S. Akhtar, H.-S. Shin, eds. London : IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.92258

5. Obodo R.M., Ahmad I., Ezema F.I. Introductory Chapter: Graphene and Its Applications // *Graphene and Its Derivatives-Synthesis and Applications* / I. Ahmad, F.I. Ezema, eds. London : IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.86023
6. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 64993–65011. doi: 10.1039/c6ra07626b
7. Yusuf M., Kumar M., Khan M.A., Sillanpa M., Arafat H. A review on exfoliation, characterization, environmental and energy applications of graphene and graphene-based composites // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 273. Art. 102036. doi: 10.1016/j.cis.2019.102036.
8. Paramasivan T., Sivarajasekar N., Muthusaravanan S., Subashini R., Prakashmaran J., Sivamani S., Ajmal Koya P. Graphene Family Materials for the Removal of Pesticides from Water // *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology* / M. Nushad, ed. Berlin : Springer, 2019. P. 309–327. doi: 10.1007/978-3-319-75484-0_13
9. Prasad C., Liu Q., Tang H., Yuvaraja G., Long J., Rammohan A., Zyryanov G.V. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 297. Art. 111826. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111826
10. Jimenez-Cervantes E., López-Barroso J., Martínez-Hernández A.L., Velasco-Santos C. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules // *Recent Advances in Graphene Research* / P.K. Nayak, ed. London : IntechOpen, 2016. P. 257–298. doi: 10.5772/64001
11. Huh S.H. Thermal Reduction of Graphene Oxide // *Physics and Applications of Graphene-Experiments* / S. Mikhailov, ed. London : IntechOpen, 2011. P. 73–90. doi: 10.5772/14156
12. Gemeay A., El-Halwagy M. Immobilization Impact of Photocatalysts onto Graphene Oxide // *Graphene Oxide-Applications and Opportunities* / G. Kamble, ed. London : IntechOpen, 2018. P. 107–126. doi: 10.5772/intechopen.78054
13. Romero U.A.M., Soto M.Á.V., Jiménez L.L., Quintana J.Á., García S.A.P. Graphene Derivatives: Controlled Properties, Nanocomposites, and Energy Harvesting Applications // *Graphene Materials-Structure, Properties and Modifications* / G.Z. Kyzas, A. Mitropoulos, eds. London : IntechOpen, 2017. P. 77–96. doi: 10.5772/67474
14. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. Art. 1339. doi: 10.1021/ja01539a017
15. Ososon B.D., Bélanger D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheet // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 27224–27234. doi: 10.1039/c6ra28311j
16. He Y., Zhang N., Wu F., Xu F., Liu Y., Gao J. Graphene oxide foams and their excellent adsorption ability for acetone gas // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 3553–3558. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.05.056

References

1. López, M. del P.L.; Palomino, J.L.V.; Silva, M.L.S.; Izquierdo, A.R. Optimization of the Synthesis Procedures of Graphene and Graphene Oxide. In *Recent Advances in Graphene Research*; Nayak, P.K., Ed.; IntechOpen: London, 2016; pp. 113–133. DOI: 10.5772/63752.
2. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 183–191. DOI: 10.1038/nmat1849.
3. Wang, X.; Chen, S. Graphene-Based Nanocomposites. In *Physics and Applications of Graphene – Experiments*; Mikhailov, S., Ed.; IntechOpen: London, 2011; pp. 135–168. DOI: 10.5772/15321.
4. Rudrapati, R. Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries. In *Graphene Production and Application*; Ameen, S., Akhtar, M.S., Shin, H.-S., Eds.; IntechOpen: London, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.92258.

5. Obodo, R.M.; Ahmad, I.; Ezema, F.I. Introductory Chapter: Graphene and Its Applications. In *Graphene and Its Derivatives-Synthesis and Applications*; Ahmad, I., Ezema, F.I., Eds.; IntechOpen: London, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.86023.
6. Singh, R.K.; Kumar, R.; Singh, D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.* 2016, 6, 64993–65011. DOI: 10.1039/c6ra07626b.
7. Yusuf, M.; Kumar, M.; Khan, M.A.; Sillanpa, M.; Arafat, H. A review on exfoliation, characterization, environmental and energy applications of graphene and graphene-based composites. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019, 273, 102036. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102036.
8. Paramasivan, T.; Sivarajasekar, N.; Muthusaravanan, S.; Subashini, R.; Prakashmaran, J.; Si-vamani, S.; Ajmal Koya, P. Graphene Family Materials for the Removal of Pesticides from Water. In *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology*; Naushad, M., Ed.; Springer: Berlin, 2019; pp. 309–327. DOI: 10.1007/978-3-319-75484-0_13.
9. Prasad, C.; Liu, Q.; Tang, H.; Yuvaraja, G.; Long, J.; Rammohan, A.; Zyryanov, G.V. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications. *J. Mol. Liq.* 2020, 297, 111826. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111826.
10. Jimenez-Cervantes, E.; López-Barroso, J.; Martínez-Hernández, A.L.; Velasco-Santos, C. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. In *Recent Advances in Graphene Research*; Nayak, P.K., Ed.; IntechOpen: London, 2016; pp. 257–298. DOI: 10.5772/64001.
11. Huh, S.H. Thermal Reduction of Graphene Oxide. In *Physics and Applications of Graphene-Experiments*; Mikhailov, S., Ed.; IntechOpen: London, 2011; pp. 73–90. DOI: 10.5772/14156.
12. Gemeay, A.; El-Halwagy, M. Immobilization Impact of Photocatalysts onto Graphene Oxide. In *Graphene Oxide-Applications and Opportunities*; Kamble, G., Ed.; IntechOpen: London, 2018; pp. 107–126. DOI: 10.5772/intechopen.78054.
13. Romero, U.A.M.; Soto, M.Á.V.; Jiménez, L.L.; Quintana, J.Á.; García, S.A.P. Graphene Derivatives: Controlled Properties, Nanocomposites, and Energy Harvesting Applications. In *Graphene Materials-Structure, Properties and Modifications*; Kyzas, G.Z., Mitropoulos, A., Eds.; IntechOpen: London, 2017; pp. 77–96. DOI: 10.5772/67474.
14. Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
15. Ossonon, B.D.; Bélanger, D. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheet. *RSC Adv.* 2017, 7, 27224–27234. DOI: 10.1039/c6ra28311j.
16. He, Y.; Zhang, N.; Wu, F.; Xu, F.; Liu, Y.; Gao, J. Graphene oxide foams and their excellent adsorption ability for acetone gas. *Mater. Res. Bull.* 2013, 48, 3553–3558. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.05.056.

Сведения об авторах:

Алексей Владимирович Таратайко – аспирант кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории каталитических исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: taratayko1997@mail.ru

Григорий Владимирович Мамонтов – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, заведующий лабораторией пористых материалов и сорбции Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Aleksey Vladimirovich Taratayko – PhD Student of Department of Physical and Colloid Chemistry of Chemical Faculty, Junior Researcher of Laboratory of Catalytic Research, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: taratayko1997@mail.ru

Grigory Vladimirovich Mamontov, PhD in Chemistry, Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry of Chemical faculty, Head of Laboratory of Porous Materials and Sorption, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 28.12.2022; принята к публикации 03.07.2023

The article was submitted 28.12.2022; accepted for publication 03.07.2023