

На правах рукописи

**ЗЕМСКОВА Лариса Алексеевна**

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА:  
СОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Владивосток 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии  
Дальневосточного отделения РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Милютин Виталий Витальевич

доктор физико–математических наук  
Кривенко Александр Георгиевич

доктор химических наук, профессор  
Кондриков Николай Борисович

Ведущая организация Учреждение Российской академии наук  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2011 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссер-  
тационного совета Д 005.020.01 при ИХ ДВО РАН по адресу: 690022,  
г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 005.020.01  
при ИХ ДВО РАН  
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

## **Актуальность темы**

Создание материалов различного функционального назначения с высоким уровнем эксплуатационных свойств является основной задачей современного материаловедения. Один из путей решения подобных задач связан с формированием систем с участием частиц малых размеров (включая наносистемы). Подобный подход позволяет реализовать принципиально новые технологические решения в получении материалов для наноразмерных устройств, миниатюрных сенсоров, носителей для катализаторов. В равной степени это касается создания новых сорбционных материалов. Наряду с ионообменными материалами высок интерес к использованию неорганических сорбентов, которые превосходят органические смолы по своей механической, термической и радиационной стойкости. Это связано с возможностью использования неорганических сорбентов в виде нанопорошков. Проекты такого направления предусматривают производство нового класса нанодисперсных реагентов для водоснабжения в связи с неблагоприятной экологической ситуацией в промышленно развитых регионах и реабилитации техногенно загрязненных водных объектов. Однако нанопорошки высокоактивны, они легко агломерируют, их хранение и использование требует специальных приемов, поэтому представляется целесообразным поиск методов построения макроструктур из наночастиц, внесенных в пористые матрицы.

Электрохимический синтез наноразмерных частиц – новая быстро развивающаяся область. Использование углеродных материалов в качестве электродов для получения новых материалов различного функционального назначения служит основой для создания экологически чистых технологий, позволяющих в мягких условиях и при минимальных затратах ресурсов (энергии и реагентов) получать новые материалы. Перспективными в этом отношении представляются углеродные волокнистые материалы (УВМ), поскольку для них не требуется использования связующих при создании электродов; возможности многотоннажного производства УВМ шире, а стоимость ниже по сравнению с фуллеренами, нанотрубками и нановолокнами. Кроме того, углеродные волокна (УВ) достаточно широко известны в качестве адсорбентов для выделения из растворов драгоценных, тяже-

лых и редких металлов, в подготовке питьевой воды, а также используются для решения локальных (частных) задач переработки растворов атомных производств.

В последнее время большой интерес вызывают полимерные (в том числе биополимерные) композиты, содержащие углеродные материалы. Это придает композиционным материалам уникальные механические, электронные, сенсорные свойства.

Создание новых композиционных материалов путем модификации уже используемых углеродных волокон позволяет получить сорбенты, селективные к конкретному извлекаемому компоненту. Такие наноструктурные оксидные и гидроксидные материалы используются по различному назначению: как высокоактивные катализаторы, материалы для эффективных источников энергии, молекулярные сита и сорбенты. Они представляют собой высокопористые структуры, обеспечивающие перколяцию газовых и жидких сред, с одновременным контактом фаз с активными центрами высокой плотности внутри агрегатов наноструктурного материала. Поскольку неорганический модификатор (или полимер) фиксируется на волокнах с высокоразвитой поверхностью, дополнительно обеспечивается увеличение сорбционной емкости и улучшение кинетических параметров сорбционного процесса.

**Цель работы** – установление физико-химических закономерностей формирования новых материалов на основе углеродных волокон в композитах с оксидами металлов и природным биополимером хитозаном; получение сорбционных материалов и определение их характеристик; выявление взаимосвязи между условиями получения и характеристиками композиционного материала.

**Задачи, решаемые в работе:**

- исследование закономерностей формирования покрытий на углеродных волокнистых материалах с применением различных методов модификации; установление фундаментальной взаимосвязи между морфологией, строением, составом и функциональными свойствами полученных композиционных материалов в зависимости от методов их получения; оценка электрохимических методов формирования композиционных материалов;

- разработка и оценка методов модификации углеродных волокнистых материалов наночастицами оксидов металлов (Ti, Mn, Ni) для создания упорядоченных слоев с заданными структурными и сорбционными характеристиками; создание устойчивых макросистем с участием наноразмерных частиц оксидов металлов;
- создание композитов углеродное волокно/биополимер хитозан; изучение сорбционных свойств полученных композиционных материалов в целях выделения и концентрирования микрокомпонентов из природных вод и разбавленных растворов;
- исследование физико-химических свойств материалов, включая структурные (морфологические) характеристики, оценка поверхностных свойств композиционных материалов электрохимическими методами; изучение особенностей поведения углеродных волокнистых материалов, в том числе модифицированных, в сорбционных и электросорбционных системах для концентрирования микрокомпонентов; прогнозирование возможностей их практического применения.

**Научная новизна.** Предложен новый подход к созданию селективных сорбционных гибридных пористых композиционных материалов со специфической функциональностью на основе углеродных волокнистых материалов.

Впервые проведены сравнительные исследования сорбционных и электрохимических характеристик композиционных материалов оксид металла (Ti, Mn, Ni)/углеродное волокно, полученных методами гомогенного осаждения и электрохимического формирования оксида металла в порах углеродной матрицы. Установлено, что модификация с использованием разных способов приводит к формированию различной структуры поверхности композиционного материала и, соответственно, к различным сорбционным и электрохимическим характеристикам материалов. Найдено, что процесс получения композиционных материалов оксид титана/УВ (в отсутствие ПАВ) и оксид никеля/УВ (в присутствии) приводит к формированию мезопористых материалов при электрохимической модификации.

Продемонстрирована возможность создания электрохимическим методом композитов хитозан/углеродное волокно с варьируемыми сорбционными свойст-

вами в зависимости от условий получения. Установлена взаимосвязь между составом, структурой, состоянием поверхности и проявляемыми сорбционными свойствами хитозан-углеродных материалов (ХУМ), полученных при разных потенциалах осаждения хитозана. Показано, что хитозан-углеродные материалы, полученные в различных условиях, приобретают селективные свойства по отношению к извлекаемым компонентам.

Изучены закономерности равновесия и кинетики сорбционного и электро-сорбционного концентрирования меди(II) ХУМ, полученными при катодной поляризации. Выявлена разница в механизмах взаимодействия ионов меди(II) с хитозан-углеродными материалами и исходными хитозаном и углеродным волокном, используемых для их получения.

Выявлены физико-химические закономерности сорбционного концентрирования рения из модельных растворов различного состава ХУМ, полученными в анодной области поляризации. Установлено, что взаимодействие перренат-иона с протонированными группами хитозана протекает по электростатическому механизму.

Показана возможность формирования на углеродных волокнистых материалах, используемых в качестве катодов, органоминеральных композитов.

### **Практическая значимость**

Полученные данные о физико-химических закономерностях формирования и свойствах новых материалов на основе наноразмерных частиц оксидов металлов и биополимера хитозана, внесенных в волокнистую углеродную матрицу, способствуют созданию основ современного материаловедения, в котором большое значение придается присутствию в процессах и композитах малоразмерных частиц. Внесение наноразмерных частиц модификаторов в углеродное волокно, производимое в промышленных условиях в значительных объемах, способствует решению проблемы практического использования веществ в нанодисперсном состоянии, что имеет значение для развития индустрии наноматериалов.

Нанесение хитозана на поверхность углеродной волокнистой матрицы позволило использовать комплексообразующие или ионообменные свойства хитозана в сочетании с сорбционными свойствами углеродного волокна в композиционных

материалах (в текстильной форме сорбента). Полученные данные о модифицированных оксидами металлов и хитозаном углеродных волокнах позволяют существенно расширить применение этих композиционных материалов для сорбционного концентрирования микрокомпонентов из растворов как в промышленных, так и в аналитических целях.

Полученные закономерности об условиях формирования композитов оксид металла/углеродное волокно и хитозан/углеродное волокно могут быть использованы для развития методов получения гибридных органоминеральных композитов на основе хитозана.

Исследование электрохимических характеристик полученных модифицированных электродов также может быть использовано для разработки новых типов электродных материалов, обладающих значительным сопротивлением к электрохимической коррозии. Предложенные в работе методы концентрирования урана и стронция с применением проводящих углеродных материалов могут быть использованы для развития теории и практики электросорбционного концентрирования микрокомпонентов при разработке рентабельных методов сорбционной переработки минерализованных природных вод.

Практическая новизна подтверждена 10 авторскими свидетельствами и патентами.

#### **На защиту выносятся:**

- совокупность установленных физико-химических закономерностей формирования наноструктурированных оксидных и металлсодержащих композитов на основе углеродных волокнистых материалов в процессах модификации методами гомогенного и электрохимического осаждения;
- выявленные взаимосвязи между параметрами осаждения и характером формирования оксидных покрытий металлов Ti, Mn и Ni на поверхности проводящей углеродной матрицы с однородными наноразмерными частицами оксидов, обеспечивающими высокоразвитую поверхность композитного материала;
- выявленные взаимосвязи между условиями осаждения хитозана на поверхность углеродного волокна и физико-химическими характеристиками полученных хитозан-углеродных материалов;

- экспериментальные результаты по определению сорбционных, селективных и кинетических характеристик модифицированных оксидами металлов и хитозаном углеродных волокнистых материалов;
- результаты исследования электрохимических характеристик модифицированных углеродных волокнистых материалов;
- разработка методов электросорбционного концентрирования микрокомпонентов (урана, стронция, меди) из многокомпонентных растворов, определение оптимальных условий их проведения;
- разработка методов формирования органоминеральных композитов на основе углеродного волокна.

Диссертация соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия: п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях» и п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: XV (Минск, 1993), XVII (Казань, 2003), XVIII (Москва, 2007) Менделеевских съездах по общей и прикладной химии; VIII Всероссийском симпозиуме по теории адсорбционных процессов в пористых структурах (Москва–Клязьма, 2003); IV и VIII конференциях по химии твердого тела и современным микро- и нанотехнологиям (Кисловодск, 2004, 2008); X Международной конференции «ИОНИТЫ-2004» (Воронеж, 2004); International symposium on technetium – Science and utilization IST-2005 (Япония, Oarai, 2005); II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005); V (Дубна, 2006), VI (Москва, 2009) Российских конференциях по радиохимии; VIII (Казань, 2006), IX (Ставрополь, 2008), X (Н. Новгород, 2010) Международных конференциях по исследованию хитина и хитозана; 1–5-й Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Москва, 2002–2006); Международных конференциях «Современное материаловедение: достижения и проблемы» (Киев, 2005), «Функциональные материалы и высокочистые



веществ» (Суздаль, 2008); II (Новосибирск, 2007) и III (Екатеринбург, 2009) Всероссийских конференциях по наноматериалам; Первой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008»: Беларусь–Россия–Украина (Минск, 2008); Asian Symposium Advanced Materials (Vladivostok, 2007); Международных конференциях «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» (Екатеринбург, 2006); Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008); VIII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Томск, 2008); научных сессиях МИФИ-2005 и 2006 (Москва, 2005, 2006); научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции» (СПб., 2009); международного конгресса «Цветные металлы Сибири-2009» (Красноярск, 2009).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 79 печатных работ, в том числе статей в журналах – 26 (из них в журналах, рекомендованных ВАК – 19), статей в материалах конференций – 8 и 10 авторских свидетельств и патентов РФ.

**Личный вклад автора** состоял в постановке целей и задач исследования, выполнении основного объема экспериментальной работы, автором проведены анализ и интерпретация полученных результатов, сформулированы общие выводы и основные положения, выносимые на защиту.

**Структура диссертации.** Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, заключения, списка литературы, приложения. Объем составляет 339 страниц и включает 37 таблиц, 85 рисунков. Список цитируемой литературы включает 494 наименования.

**Связь работы с научными программами.** Работа проводилась по Программам Президиума РАН (№ 8 – 2003–2008 гг.), (№ 18 – 2008–2011 гг.) и ОХНМ (№ 9) в соответствии с проектами ДВО РАН № 10104-71/П-09/129-390/220705-158, 06-I-П8-013, 06-I-ОХНМ-127, 09-I-П18-06 и 09-I-П18-10.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость результатов исследований.

**В первой главе** обобщены литературные данные, связанные с использованием углеродных материалов, в том числе модифицированных, в качестве адсорбентов и электродных материалов. Проанализированы теоретические и экспериментальные принципы формирования композиционных материалов на основе углеродных матриц. Рассмотрены отдельные аспекты применения углеродных волокнистых материалов в атомных производствах.

**Вторая глава** посвящена использованию неорганических сорбентов в адсорбционных, ионообменных и хроматографических процессах, что обусловлено высокими значениями их обменной емкости и скоростей обмена ионов, стойкостью в агрессивных средах и в условиях повышенной радиации, высокой селективностью к различным ионам, которую можно регулировать путем изменения химического состава или кристаллической структуры.

Во избежание агрегации частиц нанопорошков диоксида титана в процессе хранения и использования принципиальным решением является иммобилизация наноразмерных частиц в матрицу путем совместного осаждения либо нанесение  $TiO_2$  на пористую подложку. Возможно, более перспективными являются углеродные матрицы, так как они устойчивы к радиации и в агрессивных средах. Внешение наноразмерного  $TiO_2$  может быть выполнено в подходящую подложку с использованием различных методик.

В работе для получения композитов оксид титана/углерод были использованы углеродные волокна и ткани. Для химического осаждения гидроксида титана на поверхность углеродного волокна использовали метод, который в современных препаративных методиках называют «*deposition-precipitation*». Осаждение гидроксида или гидратированной окиси осуществляли на поверхность волокна в результате градиентного подъема pH раствора (за счет гидролиза мочевины) в присутствии УВ. При использовании углеродного волокна в качестве электрода нанесение гидроксида титана проводили методом электроосаждения. При этом элект-

трод заряжали до заданных потенциалов, отстоящих от потенциалов погружения на  $-0,1 \dots -0,9$  В, и выдерживали при достигнутом значении потенциала 1–4 ч.

**Характеристика композитов оксид титана/углеродное волокно.** На рис. 1 представлены АСМ-изображения немодифицированного и титансодержащих активированных углеродных волокон (АУВ), полученных путем химического и электрохимического осаждения. На микрофотографиях не обнаруживается заметной агрегации модифицирующих углеродное волокно частиц гидроксида титана, полученного методом электроосаждения, даже при том, что количество осажденного оксида титана составляет не менее 12 вес. %. Это предполагает высокую дисперсию оксида титана на поверхности углеродного волокна. Исследование методом рентгеновской дифракции показывает, что модифицированные образцы характеризуются отсутствием пиков на рентгенограммах, что может быть характерно для образования аморфных фаз или формирования высокодисперсных осадков.

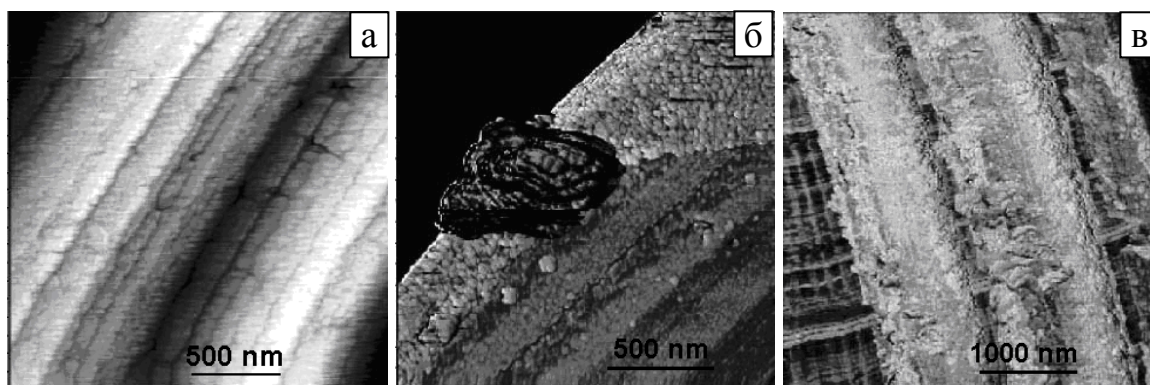


Рис. 1. АСМ-изображения углеродных волокон: АУВ-исх. (а) и модифицированных АУВ-Ti (эл.-хим.) (б) и АУВ-Ti (хим.) (в).

Исследование полученных материалов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) позволяет оценить свойства пленок оксида титана, осаждаемых на поверхности углеродного волокна. Зависимости емкости композиционного материала от скорости развертки потенциала  $C = f(v)$  (при заряджении электрода в диапазоне потенциалов  $\pm 50$  мВ относительно потенциала погружения рабочего электрода из исследуемого материала) приведены на рис. 2 в сравнении с мезопористым материалом 709-П.<sup>1</sup>

Характер изменения зависимости (рис. 2, а, б, кривые 3 и 4) в пределах исследованных нами скоростей развертки потенциала позволяет сделать вывод о

<sup>1</sup> 709 П – марка материала из класса композитов «Сибунит», сочетающего свойства графита и активированного угля, имеющего мезомакропористую структуру.

мезопористом строении композита, полученного осаждением  $\text{TiO}_2$  на поверхность волокна электрохимическим способом.

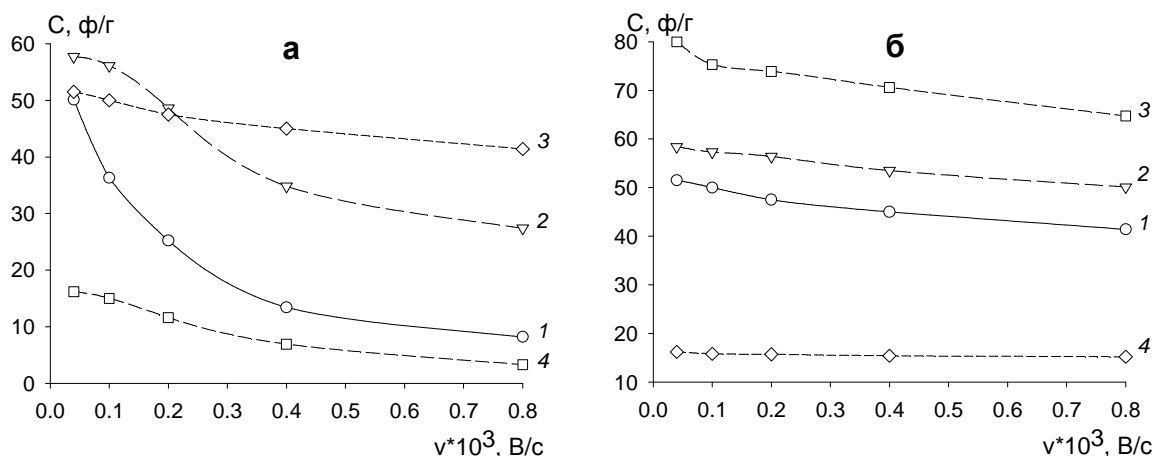


Рис. 2. Зависимость емкости ( $C$ ) электродов от скорости ( $v$ ) развертки потенциала при поляризации в буферном растворе (а) и физиологическом растворе (б): 1 – АУВ-исх.; 2 – АУВ- $\text{Ti}$ (хим.); 3 – АУВ- $\text{Ti}$ (эл.-хим.); 4 – 709-П.

Адсорбционные свойства полученных композитов  $\text{TiO}_2$ /углеродное волокно были оценены по отношению к биополимерам – белкам БСА и яичному альбумину. На рис. 3, 4 представлены изотермы адсорбции исследованных белков на поверхности исходного и модифицированных углеродных волокон как в условиях разомкнутой цепи, так и при поляризации модифицированного АУВ.

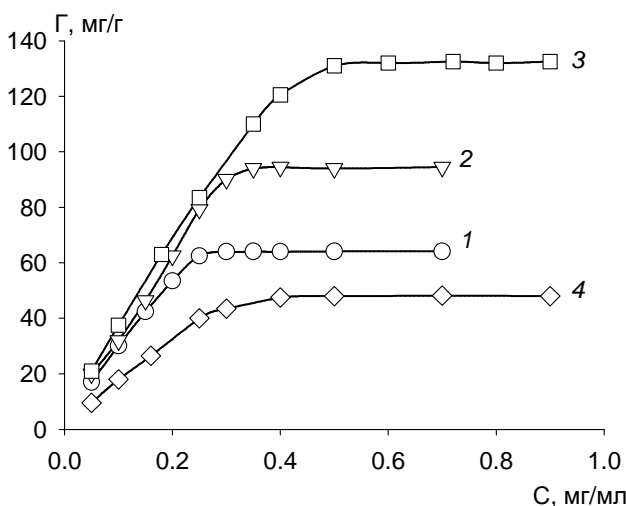


Рис. 3. Изотермы адсорбции БСА на незаряженной (1-3) и поляризованной (4) поверхностях углеродных волокон в физиологическом растворе. 1 – АУВ-исх.; 2 – АУВ- $\text{Ti}$  (хим.); 3 – АУВ- $\text{Ti}$ (эл.-хим.); 4 – АУВ- $\text{Ti}$ (эл.-хим.) при  $E = -0,3 \text{ В}$ .

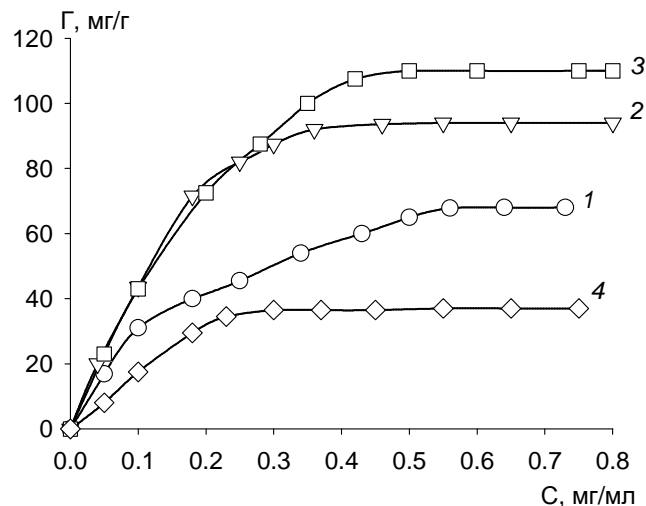


Рис. 4. Изотермы адсорбции яичного альбумина на незаряженной (1-3) и поляризованной (4) поверхностях углеродных волокон. 1 – АУВ (исх.), 2 – АУВ- $\text{Ti}$  (хим.), 3 – АУВ- $\text{Ti}$  (эл.-хим.), 4 – АУВ- $\text{Ti}$  (эл.-хим.),  $E = -0.3 \text{ В}$ .

Сорбционная емкость по отношению к белкам титансодержащего волокна, полученного электрохимическим способом, гораздо выше, чем у волокна, модифицированного путем химического осаждения гидроксида титана. Это обусловлено различием поверхностных свойств сорбентов, полученных разными методами.

В отличие от химической модификации при электрохимическом осаждении гидроксида титана последний осаждается не только более равномерно по всей поверхности волокна, но при этом, по-видимому, образуется большее число адсорбционных центров. Важной особенностью метода электроосаждения гидроксида титана на поверхность волокна является то, что процесс позволяет получать модифицированный материал с улучшенными свойствами и регулируемой морфологией и микроструктурой.

**В третьей главе** рассмотрены физико-химические основы получения композитов на основе оксидов марганца. Анализ литературных данных позволил определить критерии, по которым материал на основе оксидов марганца(III, IV) можно считать перспективным для использования в качестве эффективных сорбентов и материалов для суперконденсаторов. Как природные, так и синтетические оксиды марганца построены из октаэдров  $MnO_6$ , соединенных вершинами или ребрами, образующих единичные или двойные цепи. Группировка октаэдров создает слоистые или туннельные структуры (1D – туннели, 2D – слоистые или 3D – структура шпинели). Размер туннелей (каналов) связан с числом марганец-кислородных цепей с каждой стороны. Туннели могут быть заполнены молекулами воды или катионами металлов ( $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Na^+$  или  $Pb^+$ ). Размер частиц у природной и синтезированной двуокиси марганца лежит в интервале микрон и миллиметров. Значительный интерес представляют методы синтеза двуокиси марганца, включающие ионный, гидротермальный, электрохимический обмен и дающие возможность контролировать на наноразмерном уровне создание материала заданного назначения.

Сопоставление литературных и собственных экспериментальных данных позволило оценить роль углеродной матрицы при создании композитов оксид марганца/углерод. Углеродный субстрат (графит, ацетиленовая сажа, мезопористый

углеродный материал (УМ), CNTs) служит в качестве агента, восстанавливающего водный перманганат-ион в  $\text{MnO}_2$  (при использовании его в качестве прекурсора) и обеспечивает хорошую электрическую проводимость результирующего композита. Нанесение оксидов марганца на поверхность УМ следует рассматривать как возможность улучшить электрохимическую стабильность двуокиси марганца, используемую в реальных конденсаторах. Среди различных методик для получения оксидных пленок электрохимическое осаждение – наиболее перспективный подход для получения тонких однородных пленок с высокой степенью воспроизводимости на подложки сложной формы. Проанализировано влияние состава электролита на состав и морфологию оксида марганца. Отмечена важная роль инкорпорирования ионов  $\text{K}^+$  и протонов в превращении  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  в слоях оксида при рассмотрении механизма псевдоемкостного поведения  $\text{MnO}_2$ .

Тонкие пленки оксида марганца на углеродном волокне были получены различными способами. Пленка слоистого оксида марганца типа бёрнессита была получена соосаждением перманганата и  $\text{Mn(II)}$ , взятых в мольном соотношении 2:3, в присутствии АУВ Актилен Б в качестве подложки [АУВ – Mn хим.]. Композиционный материал [АУВ – Mn эл.-хим.] был получен при электрохимическом осаждении пленки оксида марганца в потенциостатическом режиме на катод из окисленного углеродного волокна  $\text{АУВ}_{\text{ок}}$ . Окисление  $\text{Mn(II)}$  в составе электролита, содержащего  $\text{NaCl}$ , проводили при аэрации раствора. В результате на поверхности УВ формируются покрытия различной морфологии (рис. 5).

Поверхность [АУВ – Mn хим.] покрыта тонкодисперсной чешуйчатой фазой (рис. 5, а), тогда как поверхность [АУВ – Mn эл.-хим.] покрыта кристаллами оксидов марганца или их агрегатами (рис. 5, б). Результаты микрозондового анализа (рис. 5 в, г) свидетельствуют о включении в состав осадков оксидов марганца, осажденных на поверхность подложки, ионов металлов, входящих в состав маточных растворов. При электрохимическом осаждении в составе осадка на поверхности обнаруживаются ионы примесей, которые могут входить в исходные соли, использованные для приготовления электролита, и соосаждаться с активной окисью марганца вследствие электрохимического концентрирования с осадком.

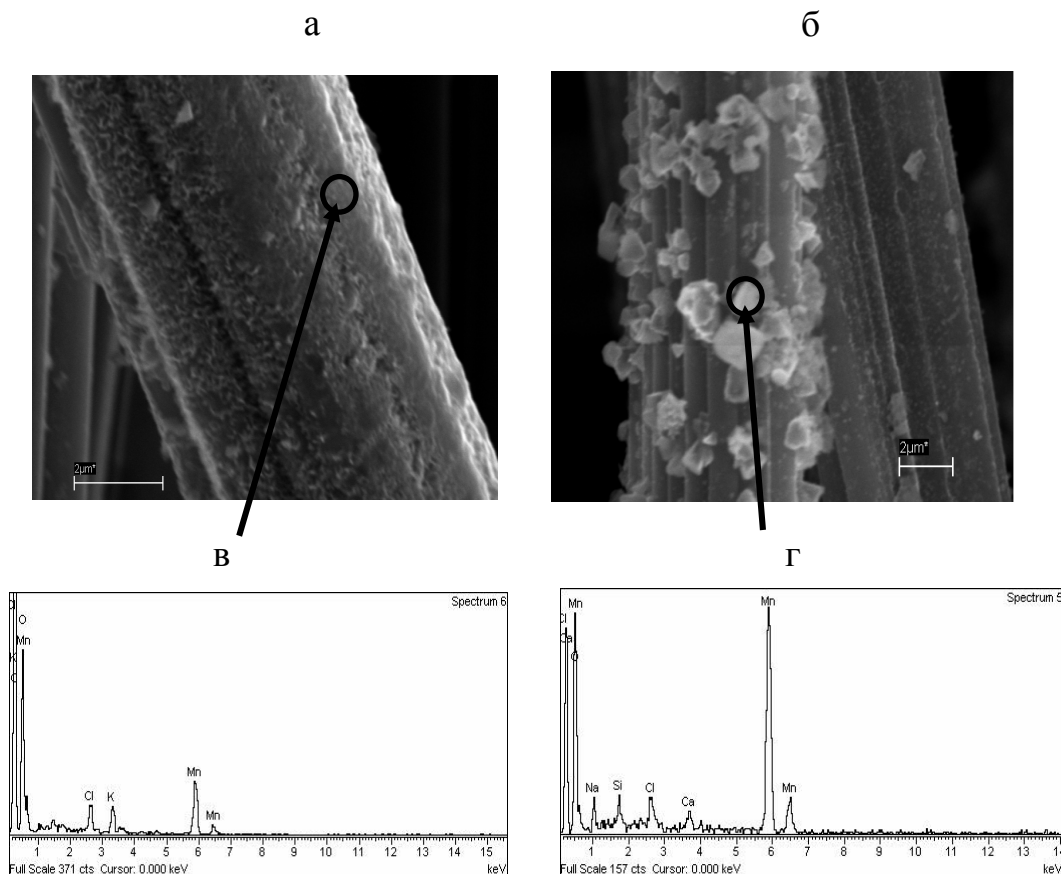


Рис. 5. ЭСМ-изображения поверхности композитов оксид  $MnO_2$ /углеродное волокно, полученных а) путем соосаждения – [АУВ-Мп хим.]; б) электрохимическим осаждением – [АУВ-Мп эл.-хим.], и энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности (в, г).

РФА исследуемых материалов позволяет сделать вывод о вероятном присутствии разных фаз в составе осажденных оксидов и гидроксидов марганца. Анализ рентгенограмм образца [АУВ – Мп хим.] позволяет выделить две фазы, относящиеся к синтетическому К-бёрнесситу, представленному двумя соединениями  $K_{0.46}Mn_{1.54}Mn_{0.46}O_4(H_2O)_{1.4}$  и  $K_{0.5}Mn_2O_{4.3}(H_2O)_{0.5}$ , с практически совпадающими параметрами элементарной ячейки (два размытых гало с максимумами  $d = 3,56; 2,418 \text{ \AA}$  отражений порядка  $002$  и  $111$ ). Во второе соединение входит обменивающийся ион калия. Кроме того, фиксируется фаза  $\alpha$ -Mn (одно размытое гало с  $d = 2,09 \text{ \AA}$ ), появление которой возможно в процессе восстановления солей марганца на углеродной матрице.

При осаждении оксидов марганца электрохимическим способом на поверхности формируется фаза оксида марганца с небольшим дефицитом кислорода  $MnO_2/Mn_{1.937}$  (с  $d = 4,64; 2,001 \text{ \AA}$ ; отражения порядка  $111$  и  $400$ ). Обнаруживается также присутствие синтетического рамделлита  $MnO_2$  (размытые гало с максиму-

мами  $d = 4,01$  и  $2,06$  Å, отражения порядка  $110$  и  $410$ ), который относится к минералам с туннельной структурой. Известно, что структура рамделлита образована одинаковыми лентами из сдвоенных цепочек  $MnO_6$  октаэдров. Ленты из октаэдров, образующие стороны туннелей ( $1 \times 2$ ), располагаются в структуре своими широкими сторонами приблизительно параллельно друг другу. В туннелях рамделлита отсутствуют катионы и молекулы воды. В целом порошковые дифрактограммы исследованных образцов содержат небольшое количество слабых и диффузных рефлексов, по которым сложно провести надежную идентификацию оксидных соединений марганца, образующихся на поверхности УВ. При исследовании оксидов и гидроксидов марганца применение только таких широко распространенных методов, как рентгенодифракционный и микронзондовый анализы, не позволяет провести надежную идентификацию марганцевых минералов. Они отличаются крайне низкой степенью структурной упорядоченности, образуют тонкодисперсные смеси, и многие из них не были надежно дифракционно индивидуализированы.

Оценка композитов по доступности поверхности ионам электролита проведена методом циклической вольтамперометрии в растворе нейтрального электролита  $NaCl$  различной концентрации по изменению емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в зависимости от скорости развертки потенциала (рис. 6).

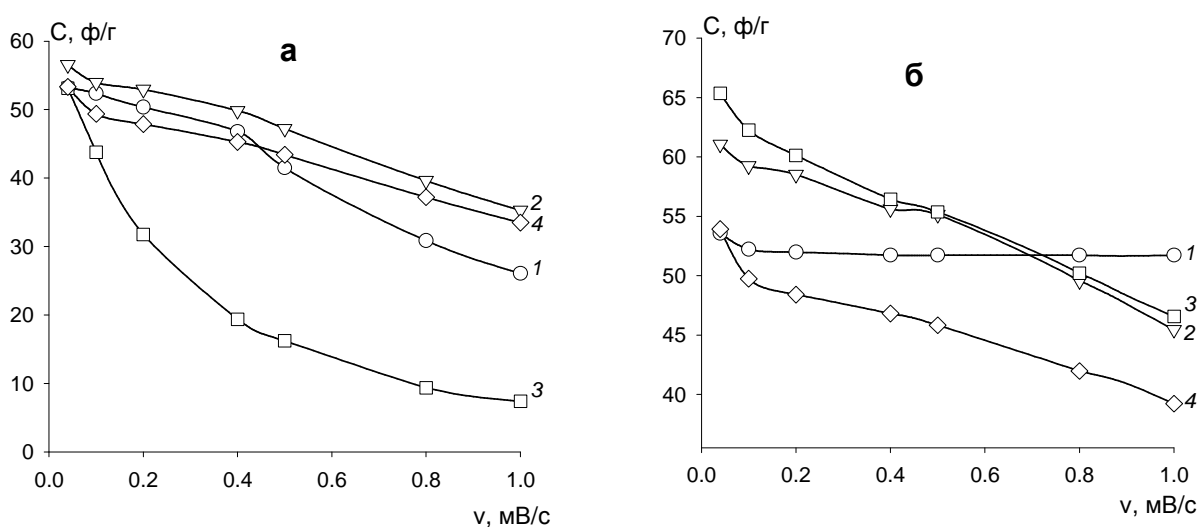


Рис. 6. Зависимости изменения емкости ( $C$ ) от скорости развертки потенциала ( $v$ ) при поляризации в растворе  $0.9\%$   $NaCl$  (а) и  $3.5\%$   $NaCl$  (б): 1 – АУВ – исх.; 2 – АУВ – окисл. хим.; 3 – АУВ – Mn хим.; 4 – АУВ – Mn эл.-хим.



Способ осаждения оксидов марганца на углеродное волокно влияет на изменение электрохимических характеристик полученных материалов. Это обусловлено изменением поверхностных свойств модифицированных АУВ в результате формирования в углеродной матрице оксидно-марганцевых фаз. Наблюдается корреляция между структурными и электрохимическими характеристиками в сформированных композиционных материалах.

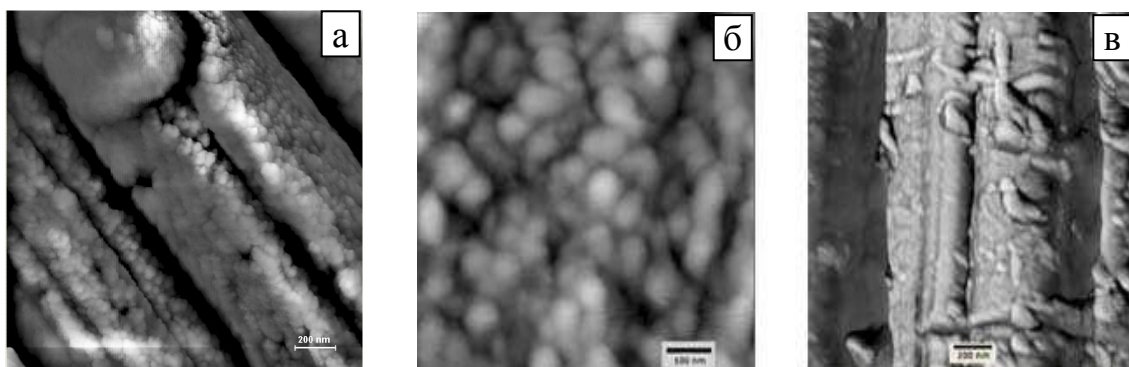
Можно предположить, что совершенствование характеристик композиционных материалов  $MnO_2$ /углерод для повышения их устойчивости в процессах ионного обмена и применения в качестве электродных материалов обеспечивается (i) изменением количества осаждаемой двуокиси на поверхность подложки; (ii) регулированием кристаллической структуры фазы  $MnO_2$  за счет применения катионов – темплатов, стабилизирующих структуру; (iii) пористой структурой и плотностью углеродного материала и (iv) условиями термической обработки. Это позволяет уравновесить степень кристалличности и беспорядка в осажденной фазе  $MnO_2$ . Кроме того, определяющими факторами при формировании оксида марганца с желаемой структурой помимо общепринятых (соотношение компонентов, порядок и скорость их внесения, температура синтеза и прокаливания) являются состав прекурсора, состав промывного раствора, условия сушки конечного материала и т. п.

**В четвертой главе** исследованы композиционные материалы оксид никеля/углеродное волокно. Оксид никеля является объектом исследования как катализатор и альтернативный электродный материал, который наряду с другими оксидами (Co и Mn) проявляет псевдоемкостное поведение, подобное  $RuO_2$  и  $IrO_2$ . Среди этих оксидов оксид никеля более доступен и обладает высокой удельной емкостью, которая сравнима с емкостью углеродных материалов.

Для улучшения проводящих свойств оксиды используются в составе композитов с углеродными материалами (волокнами, нанотрубками и др.).

Главной проблемой при создании альтернативных композитов является получение устойчивых частиц оксидов металлов с высокоразвитой поверхностью и сохранение этих характеристик в процессе эксплуатации. Оксиды перечисленных металлов являются привлекательными с точки зрения не только их электрохими-

ческой активности, но и возможности улучшить их характеристики за счет различных методов получения. Большое значение имеет форма частиц гидроксида никеля, улучшение характеристик никелевых гидроксидных электродов увязывают с получением сферических частиц порошков  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



*Рис. 7. АСМ-изображение разных участков поверхности АУВ, модифицированных гидроксидом никеля, осажденным а) химическим способом и (б, в) электрохимическим при  $-0,7$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в присутствии ПАВ.*

В работе были исследованы композиты оксид никеля/углеродное волокно, полученные различными методами (из разных прекурсоров, с использованием смешанных водно-органических растворов, в присутствии поверхностно-активных веществ). Показаны преимущества электрохимического метода, при котором формирование пленок оксида на поверхности УВ, используемого в качестве электрода, происходит в результате гидролиза солей-прекурсоров на поверхности УВ из растворов в присутствии различных ПАВ.

**Электрохимическая характеристика композитов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /углеродное волокно.** Покрытие активированного углеродного волокна гидроксидом никеля расширяет диапазон потенциалов (электрохимическое «окно») для композиционного электрода по сравнению с исходным волокном. Потенциал выделения кислорода увеличивается при использовании композиционного электрода и составляет  $E_{\text{в.к.}} = 550$  мВ по сравнению с  $E_{\text{в.к.}} = 300$  мВ для исходного УВ отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (рис. 8).

Циклические вольтамперограммы композитов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /углеродное волокно (образцы 206 и 217) внутри диапазона потенциалов  $0 \dots 0,6$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) показаны на рис. 9.

Пара редокс-пиков наблюдается на кривых, представленных для образцов, полученных методом осаждения (206) и электрохимическим методом из раство-

ров, содержащих ПАВ (217), а также прогретого 206 образца (образец 211). Потенциал окисления (анодный) имеет значение  $E_O = 460$  мВ, потенциал восстановления (катодный)  $E_R = 280$  мВ соответствует типичной редокс-реакции  $Ni(OH)_2 / NiOOH$ , наблюдаемой в системах с оксидными никелевыми электродами, в том числе с углеродными материалами.

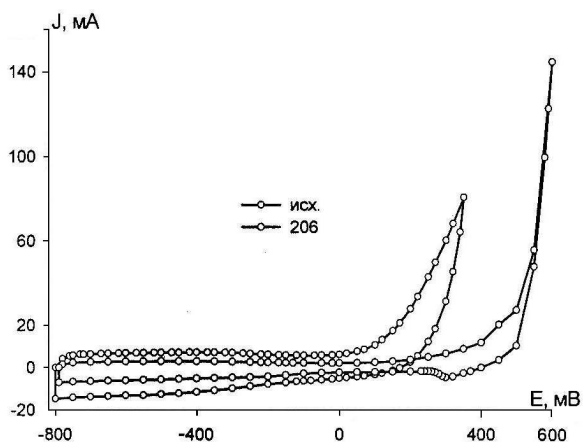


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы исходного Активлена Б и композитов NiO/Активлен Б(206), полученные при скорости развертки потенциала 0.5 мВ/с.

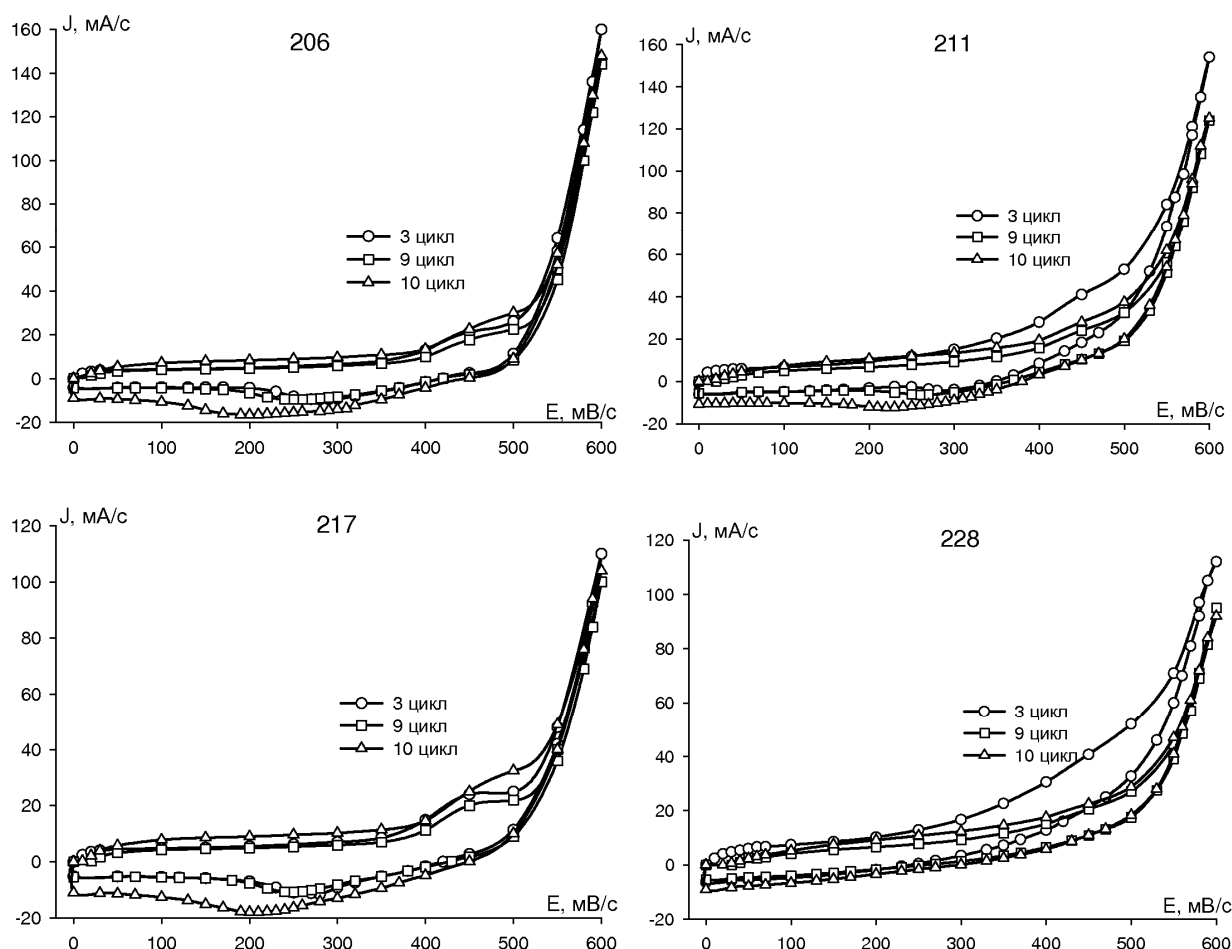


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы композитов NiO/Активлен Б, скорости развертки потенциала 0.5 мВ/с (3-й), 1 мВ/с (9-й), 2 мВ/с (10-й цикл). Образец 206 получен путем гидролиза в присутствии ПАВ, образцец 217 - электрохимическим способом в присутствии ПАВ и их прогретые аналоги, образцы 211 и 228 соответственно.

В пятой главе рассмотрены структура и сорбционные свойства сорбентов на основе хитозана. Хитин, хитозан и его производные – перспективные сорбционные материалы, способные составить альтернативу синтетическим ионообменным смолам. Способность хитозана в зависимости от рН среды выделяться в виде объемных осадков позволяет использовать его в качестве эффективного флокулянта. В отдельных случаях для выделения, в частности, радионуклидов применяется сочетание сорбционно-осадительных методов с использованием хитозана и его производных. Для эффективного использования хитозана в конкретных сорбционных процессах требуется кондиционирование биополимера в различных формах. В обзоре литературы рассмотрены методы физической и химической модификации полимера, обеспечивающие устойчивость сорбентов на основе хитозана в растворах различной кислотности, селективность и доступность имеющихся в хитозане активных сорбционных центров. Одним из приемов модификации является переосаждение биополимера в виде гранул, волокон или в виде композитов с силикатами или алюмосиликатами. Переосаждение приводит к уменьшению кристалличности биополимера и положительно сказывается на улучшении сорбционных характеристик.

**Хитозан-углеродные материалы.** Переосаждение хитозана электрохимическим методом с использованием углеродного волокна в качестве электрода, на котором формируется различная пленка хитозана в зависимости от потенциала, основано на рН зависимой растворимости хитозана. Схема формирования сорбентов представлена на рис. 10.

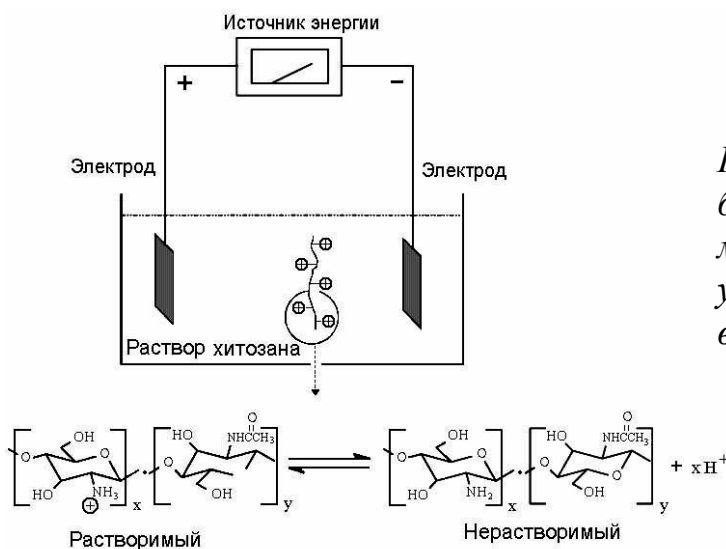
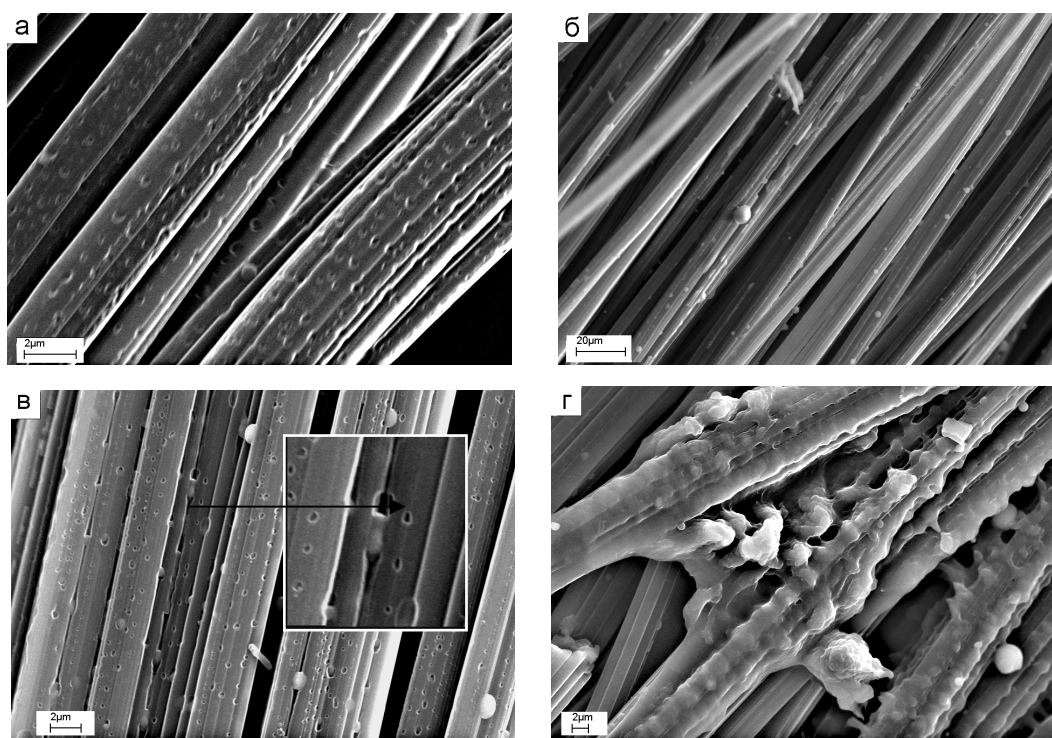


Рис. 10. Схема получения сорбентов (хитозан-углеродных материалов) с использованием углеродного волокна в качестве электрода.

Использование в качестве подложки проводящего углеродного волокна обеспечивает получение композитных хитозан-углеродных материалов (ХУМ) с варьируемыми свойствами за счет проведения процесса электроосаждения в условиях как катодной, так и анодной поляризации волокна. Обладающий рН зависимой растворимостью хитозан при поляризации волокна в катодную область осаждается в нерастворимой форме (основания), тогда как в анодной области переосаждается на поверхности волокна в солевой форме.

Морфология поверхностей композитных ХУМ с осажденным в различных формах хитозаном была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 11).



*Рис. 11. СЭМ-изображения поверхности модифицированных хитозаном волокон: а) АУВ исх.; б) ХУМ(б/п); в) ХУМ(+900), вставка – сорбированная частица хитозана; г) ХУМ(-900).*

Анализ СЭМ-изображений позволяет оценить размер частиц хитозана, осажденных в области анодных потенциалов (при анодной поляризации и при потенциале разомкнутой цепи, т. е. без поляризации – б/п) в виде пленки или частиц, внедренных в поры углеродного волокна, размер частиц составляет от 500 до 2000 нм (рис. 11, б, в). Поверхность ХУМ (на основе Актилена Б), в отличие от исходного и модифицированного в отсутствие внешней поляризации АУВ, покрыта широко развитой системой макропор, образующихся под влиянием поляризации,

с размерами пор от 100 до 600 нм. При модификации хитозаном в условиях катодной поляризации осаждаемая нерастворимая пленка хитозана является сплошной, однородной, обволакивает волокно, полностью закрывая поры исходного волокна (рис. 11, г).

На рис. 12 приведены изображения поверхности композиционных хитозан-углеродных материалов, полученных методом АСМ. Наблюдается начало роста нерастворимой пленки при выдержке волокна в растворе хитозана при потенциале  $-100$  мВ. Установлен факт фиксации подвижки фибрилл УВ в начале роста нерастворимой пленки хитозана (рис.12, б) в образце ХУМ( $-100$ ) по сравнению с исходным волокном (рис. 12, а). Методами СЭМ и АСМ установлено, что на поверхности АУВ формируются совершенно разные покрытия в зависимости от формы осаждаемого хитозана.

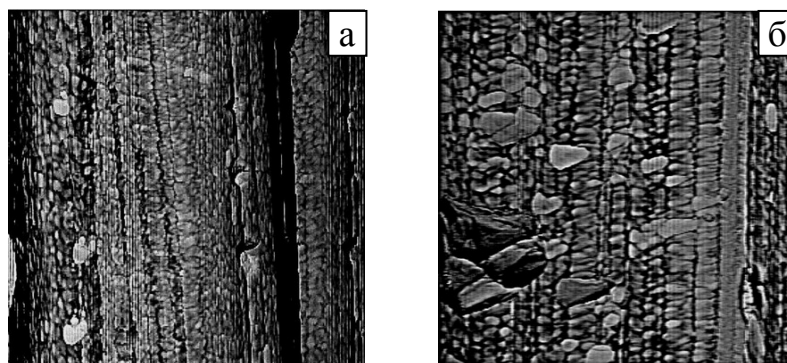


Рис. 12. АСМ-изображения поверхности активированного углеродного волокна Актилен: а) АУВ исх.; б) модифицированного хитозаном при потенциале  $-100$  мВ – ХУМ( $-100$ ). Площадь сканирования  $2.5 \times 2.5$  мкм

**Рентгеноэлектронное исследование состояния поверхности.** Возможное появление дополнительных кислородсодержащих групп (в области анодных потенциалов) или их разрушение вследствие электрохимической катодной обработки, так же как возможные изменения в составе покрытия (хитозана) на поверхности УВ при термообработке образцов, изучены по изменениям  $E_{св}$  C1s-, O1s- и N1s-электронов и полуколичественной оценке содержания основных химических элементов. Исходя из количества кислорода хитозана, присутствующего в образцах ХУМ, которое можно оценить по количеству азота на поверхности образцов, и общего содержания кислорода в исходном АУВ, определенных методом РФЭС,

можно заключить, что заметного дополнительного окисления композита в области анодных потенциалов не наблюдается.

По данным РФЭС наблюдается разница в составе и количестве протонированных аминогрупп на поверхности модифицированных хитозаном АУВ, полученных при разных потенциалах (рис. 13).

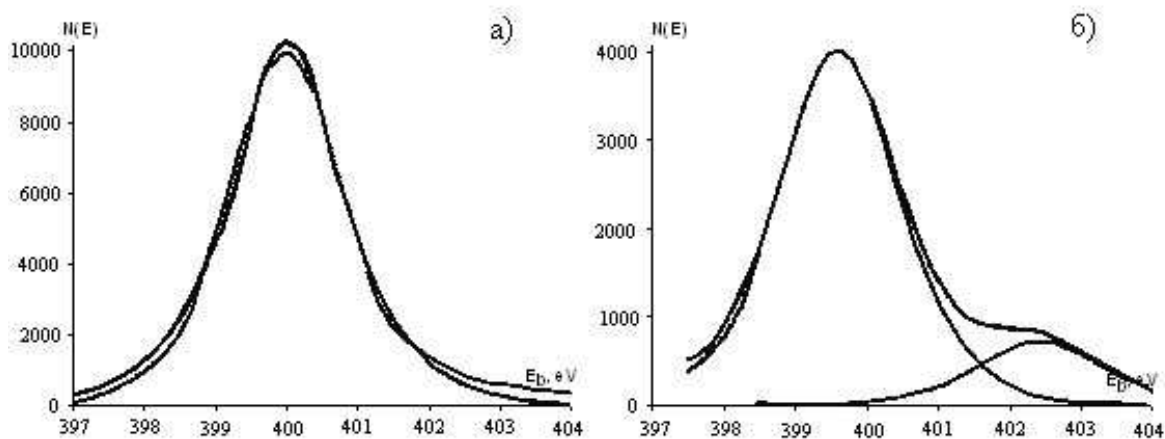


Рис. 13. Рентгеновские фотоэлектронные N1s-спектры поверхности УВМ (Бусофит), модифицированного хитозаном при а) катодной -900 мВ и б) анодной +600 мВ поляризации.

Наличие аминогрупп с разной степенью протонирования определяет в дальнейшем различное сорбционное поведение композитных материалов по отношению к металлам.

**Исследование процесса сорбции меди(II) модифицированными хитозаном углеродными волокнами.** Осаждение хитозана на углеродное волокно способствует решению нескольких проблем. Одна из них – переосаждение хитозана, которое приводит к аморфизации полимера (рис. 14).

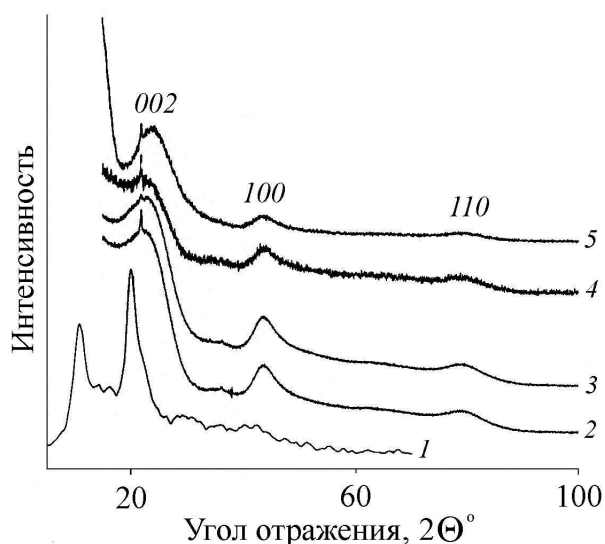


Рис. 14. Дифрактограммы хитозана (1), исходного волокна (Актелиен) (2) и ХУМ, полученных при разных потенциалах поляризации, мВ (-900) (3), (+900) (4), (-100) (5).

Другая связана с использованием для осаждения в качестве подложки углеродного волокна с высокоразвитой поверхностью. При осаждении хитозана, обладающего небольшой поверхностью, у композиционного материала таким образом обеспечивается большая сорбционная поверхность. Кроме того, композиционный материал обладает волокнистой структурой, которая, как известно, придает материалу хорошие диффузионные свойства.

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства композиционных материалов по сравнению с хитозаном и исходным углеродным волокном, получены изотермы сорбции меди(II) из водных растворов и приготовленных на фоне 0.1 н NaCl (рис.15, а, б).

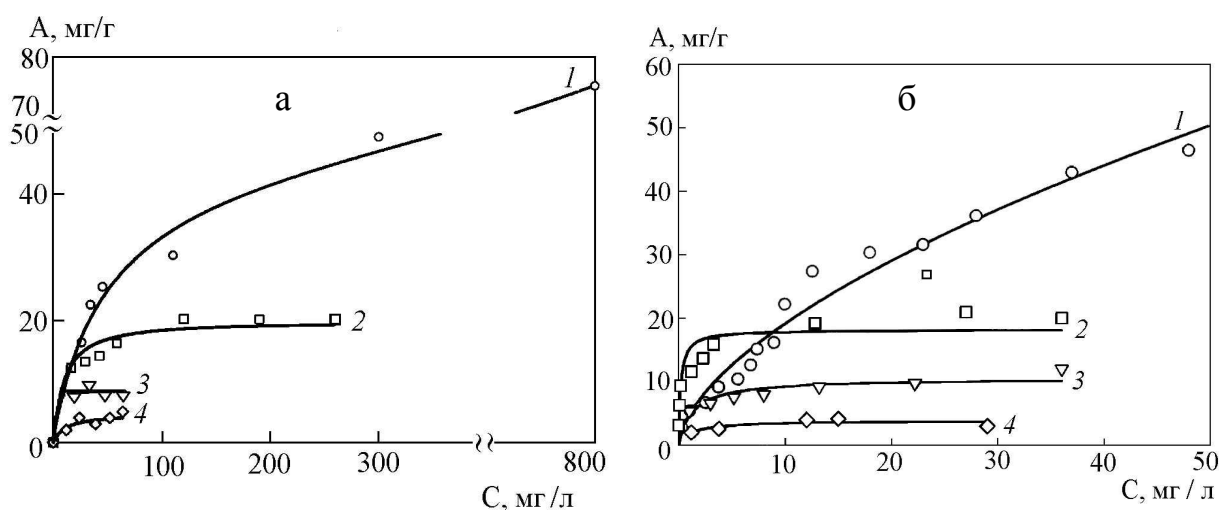


Рис. 15. Изотермы сорбции меди(II) из водного раствора (а) и 0.1 н NaCl (б): 1 – на хитозане, 2 – на хитозан-углеродном материале ХУМ(-900), 3 – на исходном активированном углеродном волокне. 4 – на хитозан-углеродном материале ХУМ(+900) – а и ХУМ (б/н) – б.

Обработку результатов выполняли с использованием изотермы Ленгмюра. По начальным участкам изотерм, полученных в растворе NaCl, определяли константы Генри. Результаты приведены в табл. 1. Их анализ свидетельствует о том, что хитозан имеет значительную сорбционную емкость по катионам меди (II). Однако в солевом растворе NaCl сорбционная емкость в области малых концентраций реализуется более полно по сравнению с водным раствором. Указанный эффект, вероятно, связан со способностью хитозана к набуханию, приводящей к большей доступности ионогенных групп, и усилением этой способности при активировании хитозана водным раствором хлорида натрия.



Таблица 1

Максимальные величины сорбции ( $A_{\max}$ ), эффективные константы Генри ( $K_G$ ) и характерные времена процесса сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на различных сорбентах ( $A$  – из водного раствора,  $B$  – из 0.1 н  $\text{NaCl}$ )

Сорбент	$A_{\max}$ , мг/г	$A_{\max}$ , мг/г	$K_G$ , л/г	$\tau_{1/2}$ , ч
	A	B		
Хитозан	–	–	$2.07 \pm 0.08$	2.6
Исходное волокно	$8.3 \pm 0.4$	$10.5 \pm 1.0$	$5.6 \pm 1.9$	1.7
ХУМ (-900)	$19.9 \pm 1.4$	$18.2 \pm 1.2$	$64.2 \pm 7.6$	1.0
ХУМ (б/п)	$4.9 \pm 0.9$	–	–	–
ХУМ (+900)	–	$3.9 \pm 0.5$	$0.7 \pm 0.2$	–

Сравнительный анализ сорбционных свойств различных ХУМ показал, что количественные характеристики сорбционного равновесия в значительной степени определяются условиями модификации углеродной матрицы. Сорбционная емкость ХУМ(-900), полученного при катодной поляризации углеродной матрицы, почти вдвое превосходит сорбционную емкость исходного волокна и существенно превосходит сорбционную емкость ХУМ, полученных в условиях анодной поляризации (на рис. 15 представлены образцы ХУМ(+900), полученные при +0,9 В, и ХУМ (б/п) – при потенциале разомкнутой цепи соответственно). Сорбционная емкость ХУМ (-900) составляет 18–20 мг/г сорбирующего материала (рис. 15, кривая 2).

Низкая сорбционная емкость ХУМ, полученных в условиях анодной поляризации, в значительной степени может быть связана с увеличением положительного заряда поверхности сорбента вследствие повышенного содержания протонированных аминогрупп (рис. 15, кривая 4). Для ХУМ (-900) следует отметить крутой характер подъема изотермы сорбции в области малых концентраций, что подтверждается высоким значением константы Генри.

**Исследование кинетики сорбции меди(II).** Для определения стадии, лимитирующей скорость протекания процесса сорбции, использовали графоаналитический метод построения зависимостей  $V\tau$  от времени  $\tau$  (рис. 16). На основании линейности начального участка зависимости  $V\tau$  от  $\tau$  для исходного волокна (кривая 2), в отличие от хитозана (кривая 1), можно предположить, что лимитирующей

для исходного волокна является стадия внутренней диффузии. Для ХУМ(-900) (кривая 3) трудно сделать однозначный вывод о лимитирующей стадии.

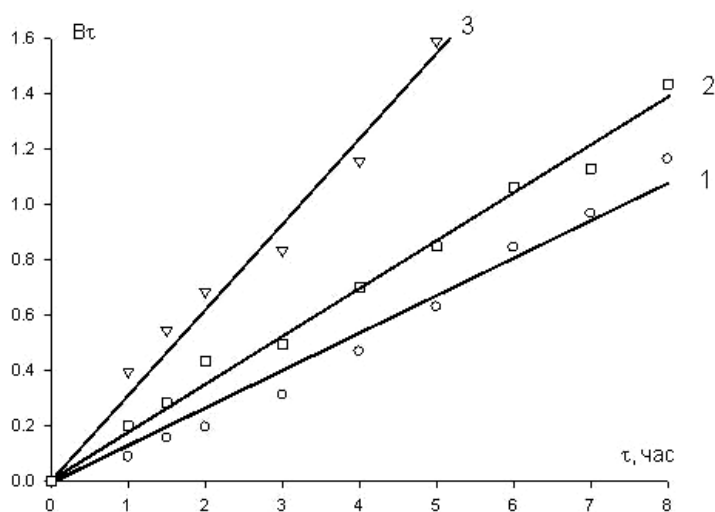


Рис. 16. Зависимость  $V\tau$  от  $\tau$  кинетики сорбции меди(II) для: 1 – хитозана, 2 – исходного АУВ, 3 – ХУМ (-900), полученного при катодной поляризации.

Окончательное заключение о лимитирующей стадии процесса для всех представленных сорбентов сделано с использованием метода прерывания. При внутридиффузионной кинетике после перерыва скорость обмена возрастает по сравнению со скоростью в момент перерыва, так как градиент концентрации внутри пор сорбента успевает снизиться.

Кинетические кривые сорбции, полученные с прерыванием на 22 ч и без прерывания контакта фаз, для исходного волокна и для ХУМ (-900) не совпадают (рис. 17, а–в).

Сопоставляя эти данные с данными, полученными из графоаналитического метода, можно предположить, что скорость процесса сорбции меди(II) исходным волокном лимитируется внутренней диффузией. В то же время для модифицированного углеродного волокна, вероятно, имеет место смешанно-диффузионный механизм. Напротив, вид кинетических кривых сорбции меди(II) на хитозане свидетельствует о пленочной кинетике.

На основании кинетических исследований можно представить механизм поглощения меди(II) модифицированным сорбентом. Пленка нерастворимого хитозана, осажденного на поверхность углеродного волокна при катодной поляризации, является проницаемой для ионов меди(II).

Как на исходном волокне, так и на модифицированном сорбенте сорбция ионов меди(II) происходит на внутренней поверхности пор углеродной матрицы. В случае модифицированного сорбента медь дополнительно связывается поверхностными группами хитозана, что приводит к повышению сорбционной емкости модифицированного сорбента.

Таким образом, показано, что при нанесении хитозана на пористую матрицу получается композиционный материал, сочетающий в себе сорбционные свойства микропористых углеродных волокон и набухающего биополимера хитозана. Кинетические характеристики процесса сорбции свидетельствуют о разном механизме поглощения ионов меди(II) исследованными сорбционными материалами. Композиционный материал, полученный осаждением хитозана на углеродную матрицу в катодной области потенциалов, обладает лучшими кинетическими и сорбционными параметрами по отношению к меди по сравнению с немодифицированным волокном и хитозаном.

**Электросорбционное концентрирование меди(II).** Использование углеродного волокна в качестве электрода, как показано фактом формирования сорбента с осаждением нерастворимой формы хитозана в катодной области, позволяет использовать этот электрод при внесении небольшого количества хитозана как коллектор, на котором в приэлектродном слое формируется осадок хитозана. Формирование таким спосо-

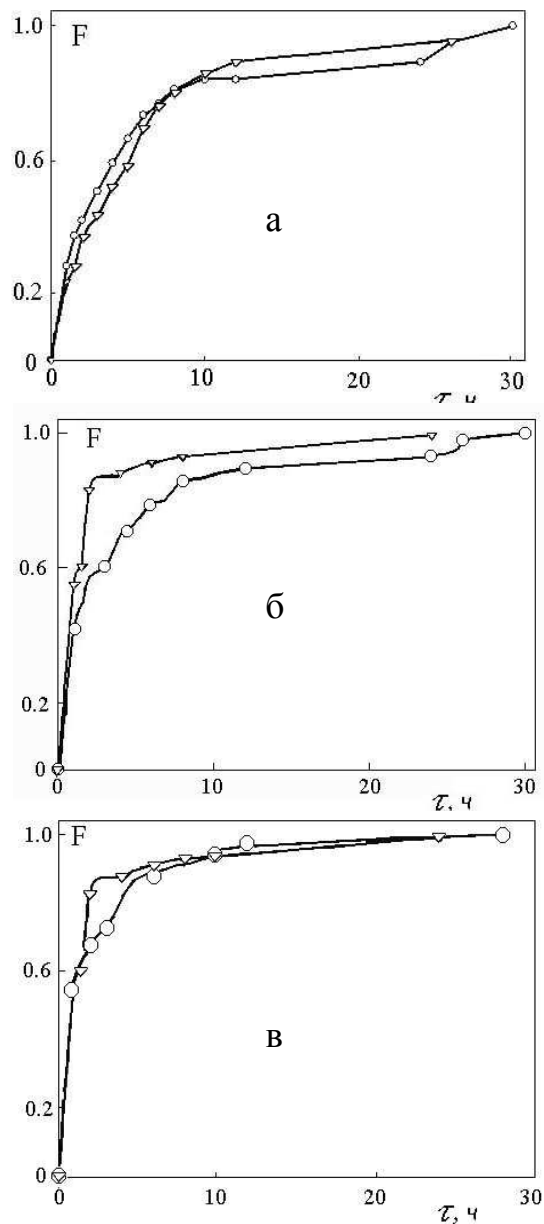


Рис. 17. Кинетические кривые сорбции  $\text{Cu(II)}$ : на хитозане (а), исходном волокне (б) и ХУМ(-900) (в) из 0.1 н  $\text{NaCl}$  без прерывания ( $\circ$ ) и с прерыванием ( $\nabla$ ) контакта раствор-сорбент;  $F$  – степень завершенности процесса;  $\tau$  – время сорбции.

бом осадка на электроде из углеродного материала с высокоразвитой поверхностью можно применить для соосаждения с хитозаном металлов, присутствующих в растворе.

На рис. 18 представлены кинетические зависимости степени извлечения меди (II) на электроде из модифицированного волокна в сравнении с исходным волокном, на котором медь осаждали из раствора электролита без добавления или в присутствии хитозана. В последнем случае одновременно с формированием модифицированного электрода *in situ* происходит извлечение меди (за счет соосаждения с осадком хитозана). Эффективность электроконцентрирования меди(II) зависит от потенциала, скорости достижения заданного потенциала и времени электроосаждения. Кроме того, процесс концентрирования осложняется реакциями комплексообразования меди как с присутствующим в растворе хитозаном, так и с поверхностью модифицированного электрода.

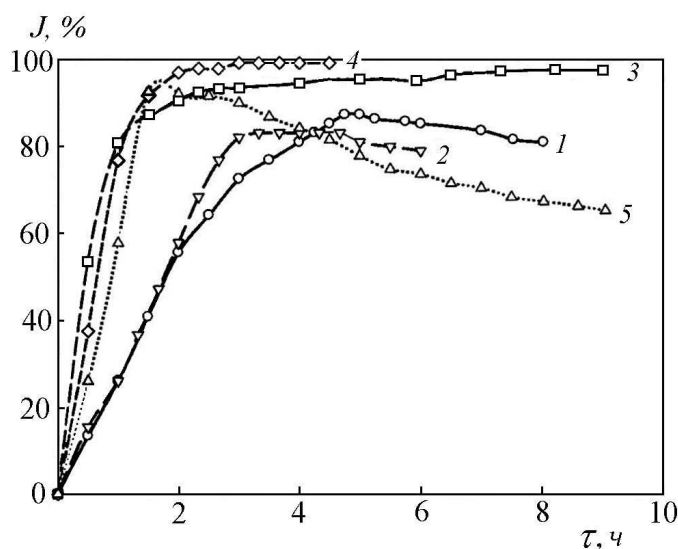


Рис. 18. Зависимость степени извлечения меди(II) при контролируемом потенциале рабочего электрода: 1- исходное АУВ – 0.1 В; 2- исходное АУВ – 0.3 В; 3 – ХУМ(-900) – 0.7 В; 4 – исходный АУВ – 0.7 В; 5 – исходное АУВ – 0.7 В (получение сорбента *in situ*).

Степень извлечения меди электродом из модифицированного и исходного волокна при значении потенциала  $-0,7$  В составляет 97,6, и 99,2 % соответственно (рис. 18, кривые 3, 4). Неполное извлечение меди модифицированным электродом и электродом из исходного волокна связано с вероятным образованием при высоких значениях рН в приэлектродном слое устойчивых комплексов  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ . Крутой характер подъема кривых 3 и 4, соответствующих извлечению меди при  $-0,7$  В, свидетельствует о том, что в начальное время электроосаждения модифицированный электрод и исходное волокно ведут себя как сорбенты.

Как следует из представленных данных, применение метода электросорбции для концентрирования меди с использованием углеродного волокнистого электрода позволяет достичь более высокой степени очистки растворов от меди за более короткое время, в отличие от способа извлечения меди неполяризованными сорбентами. Проведена оценка селективных свойств сорбентов по извлечению из растворов, содержащих ионы никеля и кобальта (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты распределения ионов металлов при сорбции и электросорбции

Ионы	D, л/г					
	Сорбция * <sup>1</sup>				Электросорбция * <sup>2</sup>	
	хитозан	волокно	ХУМ(б/п)	ХУМ(-900)	2 ч	4 ч
Cu <sup>2+</sup>	1.04	1.76	0.34	4.22	12.9	208.1
Co <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.22	15.5
Ni <sup>2+</sup>	0.11	0.05	0.04	<0.01	0.87	14.0

\*<sup>1</sup>  $\tau = 4.5$  ч,  $\sum C_{Me} = 30.2$  мг/л, T: Ж = 1:1000.

\*<sup>2</sup> ХУМ(-900),  $E_p = -0.7$  В,  $\sum C_{Me} = 29.8$  мг/л, T: Ж = 1:1000.

**Исследование процесса сорбции рения модифицированными хитозаном углеродными волокнами.** Хитозан проявляет сродство к некоторым оксоанионам и комплексам металлов (молибдаты, ванадаты, хлороплатинаты и хлоропалладаты). Низкая зольность, биоразрушаемость до безопасных для человека и природы продуктов, доступность и тенденция к снижению цены с ростом производства биополимера позволяют рассматривать хитозан как материал альтернативный синтетическим ионообменным смолам. Однако для эффективного использования хитозана необходимо кондиционирование полимера (формование гранул, волокон)<sup>2</sup>. Использование углеродного волокна в качестве электрода обеспечивает целевое формирование композиционного материала, подходящего для извлечения анионов. Осаждение хитозана в солевой форме в анодной области потенциалов приводит к оптимизации сорбционных характеристик по отношению к анионам.

Сорбционные материалы, полученные при модифицировании хитозаном углеродных волокнистых материалов Актилен и Бусофит-ткань, были исследованы по отношению к перренат-иону.

<sup>2</sup> В работах, выполняемых в ГЕОХИ РАН, обосновано приоритетное использование при концентрировании и разделении в водных средах сорбентов волокнистой структуры как обладающих лучшими кинетическими свойствами.

В статических условиях изучены сорбционно-десорбционные характеристики (по отношению к извлечению рения) хитозан-углеродных сорбентов, полученных на основе углеродной ткани Бусофит (БХУМ) и волокнистого материала Актилен (АХУМ). Показано, что наилучшими характеристиками обладают сорбенты, полученные при потенциале поляризации в анодной области и при потенциале разомкнутой цепи (табл. 3).

Таблица 3

Распределение рения при сорбции ХУМ из водных растворов и десорбции раствором аммиака (8 %).

Сорбент	Сорбция			Десорбция	
	Емкость по рению, мг/г	Коэффициент распределения, см <sup>3</sup> /г	Степень сорбции, %	Коэффициент распределения, г/см <sup>3</sup>	Степень десорбции, %
БХУМ(+600)*	18.5	11600	92.3	23700	82.3
АХУМ(б/п)	19.5	39000	97.5	8900	78.3
АХУМ(+600)	19.8	66000	98.8	38000	93.9
АХУМ(+900)	19.0	17300	94.8	7200	73.5

Примечание. Условия сорбции: концентрация рения в исходном растворе – 20 мг/дм<sup>3</sup>, соотношение фаз при сорбции 1: 1000, при десорбции – 1: 200\*, 1: 400.

На основании кинетических исследований было рассчитано время полупревращения ( $\tau_{0.5}$ ), величину которого использовали для характеристики исследуемых материалов:

Сорбент	Бусофит	БХУМ(-700)	БХУМ(+600)	БХУМ (б/п)
$\tau_{0.5}$ :	65	26	3	10
Сорбент	Актилен	АХУМ(б/п)	АХУМ(+600)	
$\tau_{0.5}$ :	35	7.5	5	

Видно, что  $\tau_{0.5}$  изменяется от 3 до 65 мин в ряду материалов:

Бусофит > БХУМ(-700) > БХУМ(б/п) > БХУМ(+600) и  
 Актилен > АХУМ(б/п) > АХУМ(+600).

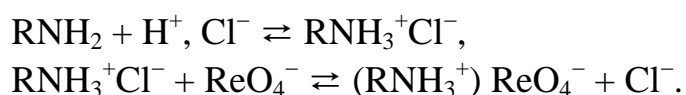
Анализ сорбционных и кинетических характеристик полученных композитных материалов свидетельствует о том, что модификация хитозаном оказывает существенное влияние на изменение структуры исходного материала. Осаждение хитозана в нерастворимой форме на поверхность волокна в меньшей степени, чем при адсорбционном осаждении (без поляризации – б/п) или при адсорбции в анодной области, изменяет структуру исходной углеродной ткани или волокна. Харак-

тер изменения времени полупревращения, наблюдаемый для тканого волокна и для волокна в виде жгута, не выпадает из наблюдаемых для тканей и жгутов закономерностей изменения характеристик (например, электрохимических или сорбционных). Волокно имеет лучшие характеристики по сравнению с тканями, в которых, по-видимому, сказываются диффузионные ограничения. Изменение сорбционных характеристик находит отражение в различной структуре и морфологии поверхности, наблюдаемой методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Проведено исследование сорбции рения хитозан-углеродными материалами из минерализованных растворов. Исследовано влияние конкурирующих ионов (хлорид- и сульфат-ионов в интервале концентраций от 5 до 20 г/л) на сорбционное поведение рения. Сорбционная емкость по рению снижается в 1.5–2 раза при увеличении концентрации соли в растворе. Наибольшее влияние на сорбционную емкость ХУМ(+900) на основе Актилена оказывает хлорид натрия. Исследование извлечения рения в динамическом режиме показывает, что при извлечении рения из раствора с концентрацией 0.02 г/л в присутствии хлоридов, бромидов и сульфатов натрия и магния до полного насыщения сорбента АХУМ(+900) можно пропустить 255 удельных объемов раствора. При десорбции рения аммиаком (8 %) основное количество рения переходит в элюат в интервале 5–5.5 удельных объемов. Максимальная концентрация рения в элюате составляет 3.6 г/л. Степень концентрирования рения за один цикл сорбция–десорбция – 182.

*К вопросу о механизме взаимодействия перренат-иона с хитозаном.* Принимая во внимание, что  $\text{ReO}_4^-$  извлекается хитозан-углеродными материалами, полученными при различных потенциалах, при этом более предпочтительным является взаимодействие с ХУМ, полученными в анодной области, как с точки зрения сорбционных характеристик, так и кинетических (рис. 19).

На основании этого можно предположить, что сорбционный механизм является ионообменным, протекающим через образование пары ионов в соответствии со следующими уравнениями:



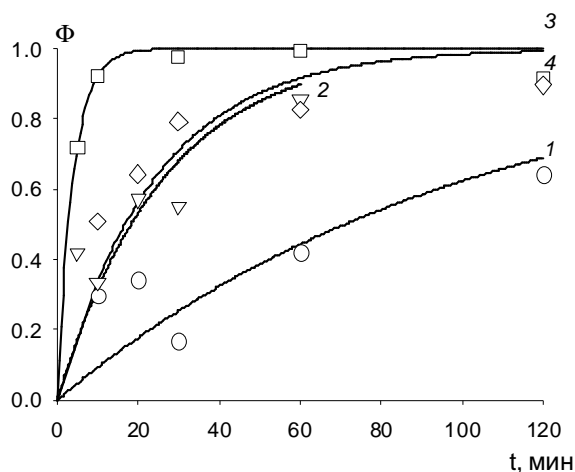


Рис. 19. Интегральные кинетические кривые сорбции  $ReO_4^-$  на Бусофите: 1) исходном; модифицированном хитозаном при катодной, -900 мВ (2); анодной, +600 мВ (3) поляризации и при потенциале разомкнутой цепи (4).

В пользу электростатического взаимодействия перренат-иона и хитозан-углеродного материала свидетельствует возможность электрохимической десорбции рения с поверхности насыщенного рением сорбента в результате изменения заряда модифицированного волокна. Для этого БХУМ(+600) подвергали катодной поляризации до потенциала 0 и -0.1 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения и выдерживали при достигнутых потенциалах (рис. 20).

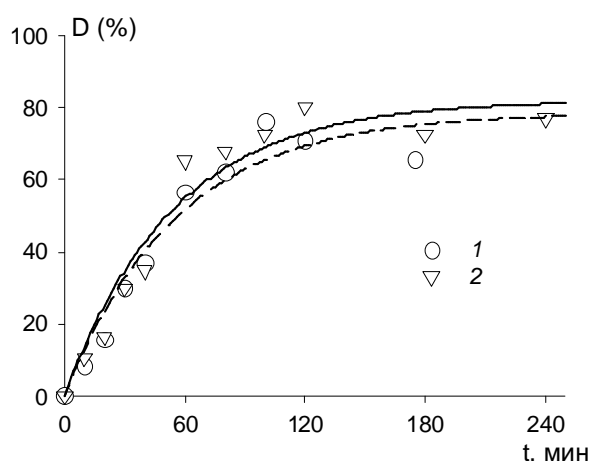


Рис. 20. Кинетика десорбции  $ReO_4^-$  при 0 мВ (1) и при -100 мВ (2). D – степень десорбции.

**Применение электрохимических методов для исследования поверхности модифицированных хитозаном углеродных материалов.** Модифицированные хитозаном углеродные волокнистые материалы были исследованы как электроды по величине двойнослойной емкости, измеренной в интервале потенциалов  $E_{\text{погр.}} \pm 50$  мВ. Электрическая двойнослойная емкость в этих образцах зависит от соотношения среднего размера пор и эффективного размера ионов электролита, то есть доступность пор ионам электролита определяет двойнослойную емкость этих образцов.



Емкости углеродных волокнистых электродов, как исходных, так и модифицированных хитозаном, определяли с использованием методов циклической вольтамперометрии ( $C_1$ ) и кривых заряжения ( $C_2$ ).

По изменению емкости в 0.9 % растворе образцы модифицированного хитозаном Актилена Б могут быть расположены в ряд:

Образец	Актилен $\approx$ АХУМ(-900) < АХУМ (б/п) $\approx$ АХУМ(+900)			
$C_1(C_2)$ , Ф/г	53.0(53.4)	52.53(52.33)	60.35(60.38)	61.7(61.6).

Модификация углеродной матрицы приводит к тому, что ХУМ, полученный в области анодных потенциалов, имеет более высокие значения емкости по сравнению с аналогичными величинами для немодифицированного АУВ. Это связано с изменениями структуры самого волокна, в котором при внедрении хитозана в матрицу и под воздействием анодной поляризации возникают новые поры, трещины или расширяются микропоры. В результате увеличивается поверхность и, следовательно, величина емкости. Немодифицированное волокно и АУВ (-900) имеют одинаковые значения емкости. При этом пористая структура волокна по электрохимическим данным не подвергается изменениям (несовпадение с данными АСМ). Сама пленка хитозана проницаема для ионов электролита, поэтому величины емкости АУВ (-900) и исходного волокна имеют одинаковые значения.

Характеристики электродов из тканого волокнистого материала Бусофит изменяются в ряду:

Образец	БХУМ(-900) < Бусофит < БХУМ(б/п) < БХУМ(+900)			
$C_1(C_2)$ , Ф/г	43.45(43.64)	50.89 (51.09)	58.46 (58.7)	64.85(64.97).

С использованием циклической вольтамперометрии в водных растворах различных электролитов были получены вольтамперограммы характерной прямоугольной формы, наблюдаемой в случаях, когда размер пор материала значительно больше размера ионов. Прямоугольная форма вольтамперных кривых изменяется в треугольную, когда размер ионов больше, чем величина пор, и поэтому ионы не могут быть электроадсорбированы в порах, для того чтобы скомпенсировать заряд двойного электрического слоя. Такое изменение отмечается при переходе от прямоугольной формы, характерной для исходного Актилена и АХУМ (-900), к треугольной, наблюдаемой для АХУМ (+900). Сопоставляя данные двой-

нослойной емкости, СЭМ и АСМ характеристики, можно предполагать раздвижение пор и вовлечение в процесс двойнослойного заряжения дополнительных микропор в материалах, полученных в области анодных потенциалов.

Исследование электрохимических характеристик Актилена, АХУМ(-900) и его термообработанного производного выполнены в 3 % растворе КОН. Поскольку известно, что те микропоры, которые могут адсорбировать молекулы азота при 77 К, также доступны гидратированным ионам  $\text{OH}^-$  и  $\text{K}^+$  при низких концентрационно зависимых скоростях. Величины емкости и параметры заряжения электродов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Величины емкости и параметры заряжения электродов из АУВ (Актилен) и композитов на его основе

Образец	$C_1$	$C_2$	R, Ом	$\tau$ , с
	$\Phi \cdot \Gamma^{-1}$			
0.9 % NaCl				
АУВ исх.	53.0	53.4	60.1	413.5
АУВ(+900)	61.7	61.6	87.01	560
АУВ(б/п)	60.35	60.38	113.0	739
АУВ(-900)	52.53	52.33	47.62	228
3.5 % NaCl				
АУВ исх.	53.57	53.07	40.35	209
АУВ(+900)	67.6	67.55	45.44	307
АУВ(б/п)	60.38	60.47	47.7	288
АУВ(-900)	52.33	52.18	47.7	205

Примечание.  $C_1$  – определяли методом циклической вольтамперометрии при минимальной скорости развертки потенциала;  $C_2$  – определяли методом кривых заряжения.

ХУМ в отличие от АУВ исх. заряжаются медленнее и с большим сопротивлением электролита в поровом пространстве.

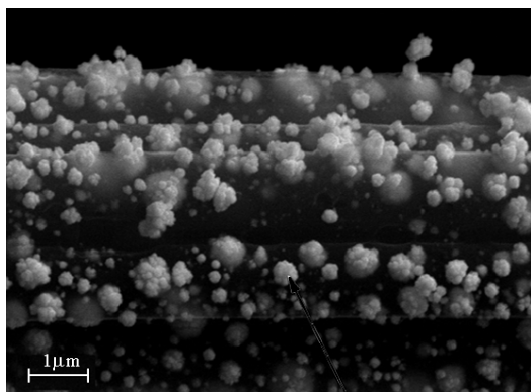
Это обусловлено диффузионными затруднениями миграции ионов через пленку полимера к поверхности углеродной матрицы. То есть пленка хитозана действует как транспортный барьер, который затрудняет диффузию ионов к поверхности углеродной матрицы. Это сказывается на условиях заряжения модифицированных электродов. В отличие от ХУМ (-900), для заряжения ДЭС термообработанного ХУМ требуется меньше времени. К тому же процесс протекает с меньшим внутрипоровым сопротивлением, поскольку сама термообработанная

пленка является пористой. Нагревание хитозан-углеродного материала до 100–120 °С приводит к изменению структуры пленки и улучшению электрохимических характеристик композита.

### *Электросинтез органоминеральных композитов в присутствии хитозана*

Композитные пленки, содержащие оксиды, гидроксиды и наночастицы металлов в хитозановой матрице, могут быть отнесены к новому классу композитов, содержащих неорганические наночастицы в полиэлектролитных матрицах.

*Композиты на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном и золотом*, были получены методом катодного электроосаждения, основанного на электрофоретическом осаждении хитозана, и электросинтезе частиц золота из раствора золотохлористоводородной кислоты при использовании углеродного волокна в качестве электрода. Осаждение золота на УВ или модифицированный хитозаном углеродный волокнистый материал в сорбционном режиме (при потенциале разомкнутой цепи) также осуществляли в электрохимической ячейке из раствора  $\text{HAuCl}_4$  в присутствии  $\text{NaCl}$ , одновременно контролируя изменение потенциала электрода в процессе сорбции золота. На основании исследованных закономерностей изменения потенциала, данных РФА и анализа энергодисперсионных спектров поверхности сделаны заключения о восстановительном характере сорбции золота немодифицированным волокном, восстановлении золота до металла при соосаждении хитозана и золота на катоде из исходного волокна или из модифицированного ХУМ(+900). Пример композита Au / хитозан / УВ показан на рис. 21.



*Рис. 21. Микрофотография образца композитного материала после сорбции  $[\text{HAuCl}_4]^-$  (рН 2) на поверхности Актилена Б исх. в качестве катода при совместном осаждении с хитозаном, потенциал осаждения –700 мВ.*

**В шестой главе** представлены разработанные способы сорбционного и электросорбционного концентрирования с использованием объемных пористых углеродных электродов. Электровыделение вещества из жидкой фазы на электроде

может быть использовано для индивидуального или группового концентрирования микрокомпонентов, выделения матрицы или разделения компонентов раствора. Использование углеродных волокнистых материалов, в том числе модифицированных, в качестве электродов достаточно интенсивно развивается, поскольку они обладают большой поверхностью и интенсивным массообменом. Хорошая электрическая проводимость позволяет осуществлять как процесс электровыделения, так и электрорегенерации волокнистого углеродного сорбента. Электрохимические процессы выделения компонентов из растворов с использованием углеродных волокнистых сорбентов могут быть представлены следующими схемами, реализованными в работе:

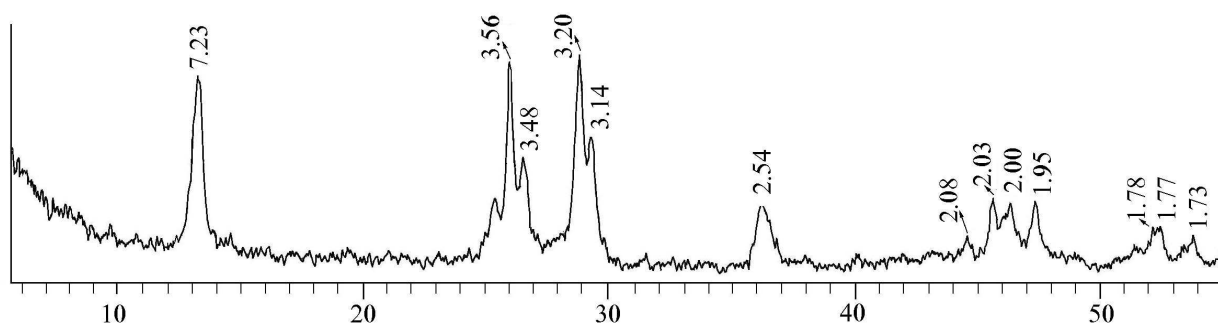
- (i) электровыделение с последующей регенерацией электрода реагентами или возможность удаления углеродного волокнистого материала сжиганием;
- (ii) электровыделение и электрохимическая регенерация - электроконцентрирование урана (раздел 6.1);
- (iii) сорбция в объеме и электрохимическая регенерация - концентрирование рения (раздел 5.6);
- (iv) соосаждение с малорастворимыми фазами на поверхность объемного пористого электрода - соосаждение меди(II) с хитозаном (раздел 5.4.3), соосаждение стронция с карбонатом кальция (раздел 6.2).

Результаты многочисленных работ показывают, что выделение редких, цветных и благородных металлов с использованием многообразных углеродных материалов является достаточно эффективным. Однако для некоторых металлов, например урана и стронция, электроосаждение не может быть использовано, так как эти катионы имеют высокий потенциал восстановления.

***Извлечение урана из растворов*** с содержанием урана до 2 г/л в 0.5 М растворе  $\text{NaClO}_4$  (pH 2.0) проводили в режиме циркулирования раствора через насыпной объемный пористый электрод, используемый в качестве катода и заряженный до потенциалов, отстоящих от потенциалов погружения сорбентов на  $-0.3 \dots -1.3$  В. Направление подачи раствора в ячейке перпендикулярно направлению движения тока. В качестве электродных материалов использовали гранулированный графит, покрытую пироуглеродом сажу, в том числе модифицированную

ную, – окисленную, аминированную, сульфированную и покрытую двуокисью титана. Было показано, что в отсутствие потенциала извлечения урана окисленным и покрытым двуокисью титана сорбентами не наблюдается. Наибольшей степени извлечения можно достичь при использовании в качестве сорбентов окисленной или сульфированной покрытой пироуглеродом сажи, заряженной до  $-0.6$  В относительно электрода сравнения Ag/AgCl.

Принимая как возможные механизмы концентрирования урана за счет процессов электросорбции на поверхности заряженного электрода, а также вероятность комплексообразования урана с поверхностными группами сорбента (окисленными, азот и серосодержащими), с учетом состава образующихся на поверхности электродов осадков, правильнее предположить наличие еще одного механизма осаждения урана. На поверхности углеродного электрода происходит образование осадка полиураната натрия состава  $\text{Na}_2\text{U}_{7.6}\text{O}_{23.8}$ , рентгенограмма которого приведена на рис.22.



*Рис. 22. Дифрактограмма осадка  $\text{Na}_2\text{U}_{7.6}\text{O}_{23.8}$ , выделенного при электросорбции урана на поверхности электрода.*

Образование полиураната натрия возможно единственным способом – в результате гидролиза соли урана в приэлектродном слое катода вследствие восстановления на катоде молекул воды. В данном случае два электрона, поступающие с катода, реагируют с двумя молекулами воды с образованием водорода и двух ионов гидроксидов. Скорость формирования осадка в результате образования ураната натрия в приэлектродном слое определяется несколькими факторами: (i) концентрацией извлекаемого компонента и pH исходного раствора, (ii) потенциалом электрода (при более высоких потенциалах скорость образования  $\text{OH}^-$ -ионов значительно возрастает), (iii) временем пребывания извлекаемого компонента у поверхности электрода.

Регенерацию электрода осуществляют путем поляризации в анодную область до потенциала +0.6 В отн. Ag/AgCl. При контролируемом потенциале элюируют уран с сорбента 0.5 М NaClO<sub>4</sub>.

К достоинствам разработанного способа относится возможность многократного повышения емкости извлекаемого компонента на 1 грамм углеродного материала при повышении степени извлечения урана из раствора. С точки зрения экологии целесообразность процесса десорбции с заряженной поверхности под действием потенциала заключается в отсутствии надобности в реагентах для десорбции и в связи с этим утилизации дополнительных сточных вод и отходов.

**Удаление стронция из воды.** Для удаления стронция из поверхностных вод используется реагентное умягчение воды, например, содово-известковым методом. Считают, что стронций удаляют за счет соосаждения с карбонатом кальция при образовании либо смешанных кристаллов кальцита-стронцианита (без подогрева), либо арагонит-стронцианита (при подогреве). Процессы умягчения могут быть эффективны при многоступенчатом осадительном процессе (> 99%). Образующиеся при содово-известковом умягчении CaCO<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> способны образовывать пересыщенные растворы и долго оставаться в коллоидно-дисперсном состоянии. Обычно известково-содовое умягчение дает хорошие результаты при больших избытках реагентов. Наиболее целесообразно удаление стронция с помощью процесса «контактного осаждения», когда для удаления солей постоянной жесткости к ней добавляют гашеную известь и бикарбонат натрия, а осаждение карбоната кальция происходит в присутствии катализаторов (контактной массы). На поверхности контакта формируется осадок карбоната кальция, с которым изоморфно соосаждаются радиоактивные изотопы стронция и некоторые другие изотопы, сорбирующиеся на поверхности CaCO<sub>3</sub> или удаляющиеся из воды вследствие механического захвата.

Очистка минерализованных водных растворов от стронция и кальция выполнена безреагентным электросорбционным методом путем их извлечения на объемный пористый электрод с развитой поверхностью в условиях катодной поляризации до достижения постоянного значения потенциала, отстоящего от потенциала погружения на -0.1...-1.6 В отн. Ag/AgCl из 0.05–1 М рабочего раствора NaCl,

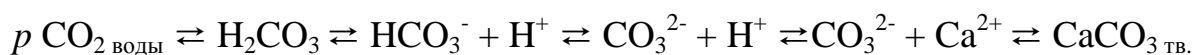
содержащего стронций в присутствии солей кальция. В качестве объемного электрода с развитой поверхностью могут быть использованы углеродное волокно, в том числе окисленное, а также сорбенты на основе оксидов марганца, например композитный сорбент оксид марганца/углеродное волокно. Процесс очистки осуществляется при непрерывной аэрации электролита.

Процессы, протекающие на электроде из углеродного волокна, используются для сдвига равновесия в карбонатной системе, приводящего к осаждению карбоната кальция.

Общее равновесие в карбонатной системе можно изобразить схемой:



↓↑



Изменение в одной из частей общего равновесия вызывает изменение во всей цепи. Например, увеличение в воде  $\text{CO}_2$  понижает pH, уменьшает концентрацию  $\text{CO}_3^{2-}$ , в силу чего вода становится насыщенной  $\text{CaCO}_3$ . При наличии твердой фазы часть избыточной  $\text{CO}_2$  переводит в раствор новые ионы  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  до установления нового равновесия между  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  и между  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Наоборот, при уменьшении  $\text{CO}_2$  повышается pH и  $\text{CO}_3^{2-}$  и создается пересыщение воды  $\text{CaCO}_3$ , которое способствует выделению последнего в осадок. Таким образом, в приэлектродном слое катода (углеродное волокно), в котором генерируются гидроксид-ионы и создается повышенное pH, равновесие сдвигается в сторону образования  $\text{CaCO}_3$ . А при непрерывной аэрации компенсируется расход  $\text{CO}_2$ . Сдвигая равновесие в приэлектродном слое, можно добиться выделения осадка карбоната кальция, а вместе с ним осаждения или соосаждения стронция (в зависимости от концентрации в растворе). В зависимости от температуры следует ожидать осаждения карбоната кальция в форме кальцита или арагонита (при повышенной температуре).

Однако по результатам рентгенофазового анализа, осаждение карбоната кальция на объемных пористых катодах в исследованном температурном интервале происходит только в форме кальцита независимо от температуры. На рис. 23 приведены рентгенограммы осадков карбоната кальция, осажденных на поверх-

ности электрода. В рентгенограмме кальцита наблюдается сдвиг рефлексов относительно приведенных по справочным данным вследствие того, что поверхность образца является неидеальной, либо за счет искажений решетки в результате внедрения ионов стронция.

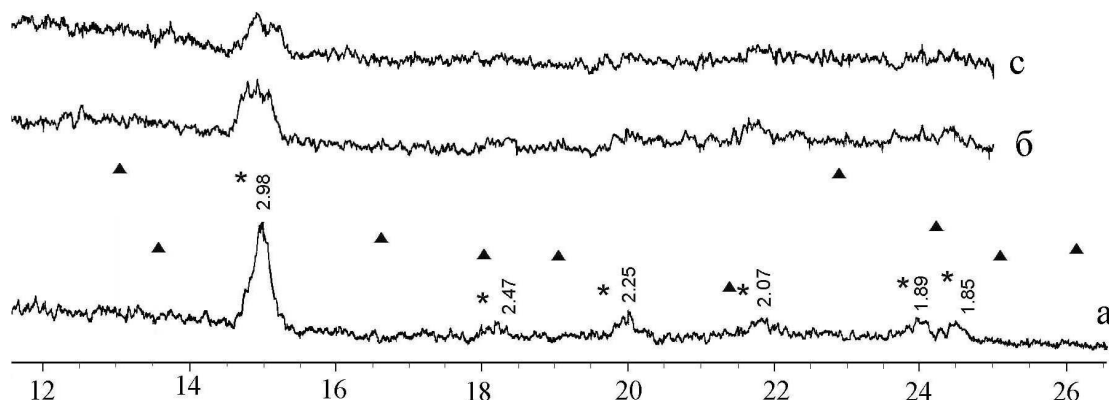


Рис. 23. Дифрактограммы карбоната кальция, выделенного при электросорбции на поверхности углеродного волокна при 25 °С (а), 60 °С (б) и 70 °С (с).

Условные обозначения: \* - кальцит, ▲ – арагонит.

Таблица 5

Значение коэффициентов распределения Sr в зависимости от температуры и концентрации солевого фона

Материал электрода	Потенциал (отн х.с.э.), В	Температура, °С	Содержание NaCl, г/л	К-т распределения Sr, $k_d$ *, мл/г
Актилен Б окисленный	-0,7	25	5.72	8259
			11.45	2790
			16.4	5502
			19.6	2028
			26.4	2162
Актилен Б окисленный	-0,7	60	5.72	19739
			11.45	5290
			16.4	3260
			19.6	2293
			26.4	762
			32.7	634
Актилен Б окисленный	-0,7	70	5.72	203191
			11.45	19885
			16.4	20260
			19.6	5254
			24.5	6320
			32.7	3080

$k_d$  в пересчете на выделенный  $\text{CaCO}_3$  при исходном содержании Ca – 140 мг/л и Sr – 7 мг/л.



Пики на рентгенограммах образцов, полученных при температурах 60 и 70 °С, являются размытыми, что может свидетельствовать о высоком содержании дефектов в осаждаемом карбонате кальция. Результаты выделения стронция соосаждением с карбонатом кальция при 4-часовом электролизе раствора приведены в табл. 5.

Математическая модель, учитывающая неравновесный характер процесса осаждения карбоната кальция и соосаждения с ним стронция в ограниченном объеме при электрохимическом подщелачивании минерализованных растворов, была разработана А.П. Голиковым (Институт химии ДВО РАН). Обработка экспериментальных данных в рамках предложенной модели (табл. 6, 7) позволила оценить константы скорости образования/растворения кальцита и арагонита и определить концентрации всех компонентов (ионных форм) исследуемой системы в произвольный момент времени.

Таблица 6

Константы скорости реакций образования/растворения карбонатов кальция и коэффициенты распределения карбоната стронция ( $\beta$ ) в зависимости от температуры

$\beta$	Температура, °С	Кальцит		Арагонит	
		образование	растворение	образование	растворение
0,45	25	0,6	$3,4 \cdot 10^{-8}$	0,07	$7,1 \cdot 10^{-9}$
0,48	60	1,3	$4,9 \cdot 10^{-8}$	0,13	$8,0 \cdot 10^{-9}$
0,49	70	2,1	$7,5 \cdot 10^{-8}$	0,23	$1,3 \cdot 10^{-8}$

Таблица 7

Предэкспоненциальные множители ( $A$ ) и энергия активации ( $E_a$ ) образования/растворения карбонатов кальция

Параметр	Образование		Растворение	
	арагонита	кальцита	арагонита	кальцита
$A$	$2,4 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$
$E_a$ , кДж/моль	20,2	22,0	9,5	13,2

**Разработка сорбционного метода определения микросодержаний меди(II) в природных водах.** По результатам исследования сорбции меди(II) на волокнистом хитозан-углеродном материале была разработана методика определения содержания меди(II) в питьевой и морской воде. ХУМ(-900) был испытан для

предварительного концентрирования меди(II) при определении меди в низкоконтрированных растворах с последующим атомно-абсорбционным определением. По результатам испытаний ХУМ(-900) может быть рекомендован для предварительного концентрирования меди в процессе аналитического контроля содержания меди в низкоконтрированных растворах при проведении экологического мониторинга.

## ВЫВОДЫ

1. Предложена и реализована концепция электрохимического и химического формирования композитов оксиды металлов/углеродное волокно и хитозан/углеродное волокно. Установлена зависимость сорбционных и/или электрохимических свойств и поверхностных характеристик от структурных и геометрических параметров сформированных на поверхности углеродных волокнистых материалов осадков оксидов металлов и биополимера.

2. Разработаны физико-химические основы получения высокодисперсных материалов (оксидов титана, марганца, никеля, природного полимера хитозана), внесенных в пористую углеродную матрицу. Установлено влияние способа осаждения оксидов и биополимера на фазовый состав, морфологию, сорбционные и электрохимические свойства полученных композитов.

3. Показана возможность целенаправленного регулирования при электрохимическом способе получения композиционных материалов морфологии, пористой структуры, состава композитов на основе углеродных волокон, что позволяет получать материалы с заданными свойствами.

4. Разработаны и опробованы для сорбционного концентрирования металлов сорбенты на основе волокнистого и тканого углеродных материалов, модифицированных хитозаном. На основании исследования сорбционных и кинетических характеристик установлено, что для извлечения аниона  $\text{ReO}_4^-$  наиболее эффективными являются хитозан-углеродные материалы, полученные в условиях анодной поляризации углеродного волокна. Исследована возможность сорбционного концентрирования рения из водных растворов хитозан-углеродными волокни-

стыми материалами. Разработан способ десорбционного концентрирования рения, основанный на электропроводящей природе углеродного материала.

5. В модельных растворах с использованием меди(II) оценены сорбционные свойства хитозан-углеродных материалов, полученных в катодной области. Композиционный материал, полученный осаждением хитозана на углеродную матрицу в катодной области потенциалов, обладает лучшими кинетическими и сорбционными параметрами по сравнению с немодифицированным волокном и хитозаном. На основании кинетических исследований процесса сорбции  $\text{Cu(II)}$  определена лимитирующая стадия процесса, которая связана с внутридиффузионной кинетикой в композиционном материале.

6. Разработаны способы сорбционного и электросорбционного концентрирования компонентов растворов с использованием углеродных материалов, в том числе волокнистых модифицированных сорбентов. Определен механизм электросорбционного концентрирования урана(VI) и стронция из минерализованных растворов с использованием углеродных электродов. Установлено, что химической формой урана, извлекаемой электросорбционным методом, является полиуронат натрия. Удаление стронция из минерализованных растворов в присутствии солей жесткости осуществляется за счет соосаждения с кальцитом, формирующимся в порах углеродной матрицы даже при повышенных температурах.

**Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:**

#### **Статьи в журналах, рекомендованных ВАК**

1. Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В., Кустов В.Н., Николенко Ю.М. Извлечение ионов кадмия(II) серосодержащим углеродным сорбентом // Журн. прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 7. – С. 1116–1119.
2. Земскова Л.А., Глущенко В.Ю., Сергиенко В.И. Электрoхимическое концентрирование ионов стронция в присутствии ионов кальция на углеродных волокнах // Сорбц. и хроматогр. процессы. Специальный выпуск «ИОНИТЫ 2004». – 2004. – № 4. – С. 150–154.
3. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Глущенко В.Ю. Электрoхимические методы концентрирования на электродах из углеродных волокнистых материалов // Хим. технология. – 2004. – № 7. – С. 6–11.

4. Земскова Л.А., Шевелева И.В. Модифицированные сорбционно активные углеродные волокнистые материалы // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 5.– С. 53–57.
5. Шевелева И.В., Войт А.В., Земскова Л.А. Адсорбция белка модифицированными углеродными волокнами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 3 – С. 319–323.
6. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Сергиенко В.И., Плевака А.В. Сорбционные материалы на основе углеродных волокон // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2006. – Т. 6, № 6. – Ч. 3. – С. 1169–1174.
7. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Емелина Т.Б., Глущенко В.Ю. Сорбция и электросорбция Cu(II) модифицированными углеродными сорбентами // Цветные металлы. – 2007. – № 2. – С. 57–60.
8. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Железнов С.В., Курявый В.Г. Взаимосвязь электрохимических и структурных свойств модифицированных углеродных волокон // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 761–766.
9. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Железнов С.В., Войт А.В., Баринов Н.Н., Суховерхов С.В., Сергиенко В.И. Влияние модификации на электрохимические и сорбционные свойства углеродных тканых материалов // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 6. – С. 946–951.
10. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н. Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1856–1859.
11. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Железнов С.В., Войт А.В., Баринов Н.Н., Курявый В.Г., Сергиенко В.И. Взаимосвязь электрохимических и структурных характеристик хитозан-углеродных материалов // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 2. – С. 258–264.
12. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Войт А.В., Железнов С.В. Оксидно-марганцевые углеродные волокнистые материалы // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1109–1114.
13. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявый В.Г., Баринов Н.Н. Влияние методов получения на свойства композитов оксид металла/углеродное волокно // Перспектив. материалы. – 2008. – Спец. вып. (6). – Ч. 2. – С. 64–69.
14. Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы // Вестн. ДВО РАН. – 2009. – №. 2. С. 39–52.
15. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Войт А.В., Курявый В.Г. Волокнистые хитозан-углеродные электроды // Хим. волокна. – 2009. – № 2. – С. 44–47.

16. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. Сорбция рения хитозан-углеродными волокнистыми материалами // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1229–1232.
17. Земскова Л.А., Войт А.В., Емелина Т.Б., Куриленко Л.Н. Применение волокнистого хитозан-углеродного сорбента для предварительного концентрирования меди(II) при анализе природных вод // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 10. – С. 17-19.
18. Земскова Л.А., Войт А.В., Кайдалова Т.А., Баринов Н.Н. Композиты на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном и золотом // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 177-182.
19. Николенко Ю.М., Курявый В.Г., Шевелева И.В., Земскова Л.А., Сергиенко В.И. Исследование методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии волокнистых хитозан-углеродных материалов // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 266-271.

#### Статьи в других периодических изданиях

20. Першко А.А., Земскова Л.А., Хабалов В.В., Глущенко В.Ю. Влияние электрохимической поляризации и окисления поверхности углеродного сорбента на сорбцию кальция из водно-солевого раствора // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 6. – С. 508–510.
21. Голиков А.П., Земскова Л.А., Глущенко В.Ю. Моделирование осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при электрохимическом концентрировании на объемном пористом электроде // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 38–51.
22. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Голиков А.П. Структурные, электрохимические и адсорбционные свойства углеродных волокнистых материалов по отношению к альбумину // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, № 3. – С. 227–236.
23. Zemskova L.A., Voit A.V., Nikolenko Yu.M., Sergienko V.I., Troshkina I.D., Plevaka A.V., Maiboroda S.B., Chekmarev A.M. Sorption of rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan // J. Nuclear and Radiochem. Sciences. – 2005. – V. 6, No 3. – P. 221–222.
24. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А. Сорбция рения модифицированными углеродными волокнами на основе Бусофита и Актилена // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2005. – Т. 19, № 9 (57). – С. 29–31.
25. Курявый В.Г., Земскова Л.А., Шевелева И.В., Бузник В.М. Морфология поверхности исходных и модифицированных волокон Актилен-Б по данным

электронной сканирующей и атомно-силовой микроскопии // Исследовано в России [Электронный ресурс] – С. 1969–1979. – Режим доступа : <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/190.pdf>.

26. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А. Исследование динамики сорбции рения хитозан-углеродным материалом из сульфатно-хлоридных растворов // Успехи в химии и хим. технологии : сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2008. – Т. 22, № 8(88). – С. 59–62.

### **Статьи в сборниках трудов научных конференций**

27. Василевский В.А., Глущенко В.Ю., Земскова Л.А., Першко А.А., Прищепо Р.С. Концентрирование урана из морской воды с использованием тонкослойных сорбентов // Тихоокеанский ежегодник. – Владивосток : ДВО АН СССР, 1987. – С. 76–81.
28. Глущенко В.Ю., Земскова Л.А., Лазарева Л.П., Першко А.А., Хабалов В.В. Очистка сточных вод от химических загрязнений на поляризованных углеродных адсорбентах // Тез. докл. XIV Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии, 11–15 сент. 1989 г., Ташкент. – М. : Наука, 1989. – Ч. 2. – С. 432.
29. Глущенко В.Ю., Земскова Л.А., Першко А.А. Извлечение вольфрама и молибдена углеродными адсорбентами // Тез. докл. Всесоюз. симп. «Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды». – Рига : Ин-т химии древесины Латв. АН, 1991. – С. 37–40.
30. Авраменко В.А., Черных В.В., Земскова Л.А., Сокольницкая Т.А., Бузник В.М. Новые сорбенты из сырья Дальнего Востока // Тез. докл. XV Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии, 24–29 мая 1993 г., Минск. – Минск : Навука і тэхніка, 1993. – Ч. 1. – С. 7–9.
31. Василевский В.А., Авраменко В.А., Земскова Л.А., Сокольницкая Т.А. Новые тонкослойные неорганические сорбенты для медицины и биотехнологии // Тез. докл. XV Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии. – Минск : Навука і тэхніка, 1993. – Ч. 1. – С. 175–176.
32. Земскова Л.А., Глущенко В.Ю. Электрохимическое концентрирование ионов кальция и стронция на углеродных волокнах // Тез. докл. 1-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 17–19 окт. 2002 г., Москва. – М. : Ратмир-Вест, 2002. – С. 95.
33. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Голиков А.П., Глущенко В.Ю. Влияние модификации на структурные, электрохимические и адсорбционные свойства углеродных волокон // Материалы VIII Всерос. симп. «Актуальные проблемы

- теории адсорбционных процессов в пористых структурах», 21–25 апр. 2003 г., Москва–Клязьма. – М. : Ин-т физической химии, 2003. – С. 53.
34. Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В., Кустов В.Н., Николенко Ю.М. Серосодержащий сорбент для удаления ионов кадмия // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 21–26 сент. 2003 г., Казань. – Казань: ООО «Центр оперативной печати», 2003. – Ч. 3. – С. 156.
  35. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Голиков А.П., Василевский В.А. Перспективные углеродные волокнистые материалы, модифицированные гидроксидом титана // Тез. докл. XVII Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии, 21–26 сент. 2003 г., Казань. – Казань : ООО «Центр оперативной печати», 2003. – Ч. 3. – С. 157.
  36. Земскова Л.А., Глущенко В.Ю. Электрохимический метод модифицирования гидроксидами поверхности углеродных материалов // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 15–17 окт. 2003 г., Москва. – М. : ООО «ПРЕСТО-РК», 2003. – С.105.
  37. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Курявый В.Г., Сергиенко В.И. Получение модифицированных электродных материалов на основе углеродных волокон // Тез. докл. IV Междунар. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», 19–24 сент. 2004 г. – Кисловодск, 2004. – С. 309–311.
  38. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Курявый В.Г., Муратова С.А. Сорбционно активные углеродные волокна, модифицированные хитозаном // Тез. докл. 3-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 13–15 окт. 2004 г., Москва. – М. : ООО «ПРЕСТО-РК», 2004. – С.107.
  39. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Суховерхов С.В. Перспективные сорбционные материалы для биотехнологии // Материалы. II Междунар. симпоз. «Пищевые биотехнологии: проблемы и перспективы в XXI веке», 3–6 дек. 2004 г., Владивосток. – Владивосток : Изд-во ТГЭУ, 2004. – С. 208–209.
  40. Шевелева И.В., Голиков А.П., Курявый В.Г., Земскова Л.А. Электрохимический метод формирования осадков на поверхности углеродных волокнистых материалов // Научная сессия МИФИ-2005 : сб. науч. тр. – М. : МИФИ, 2005. – Ч. 2 4. – С. 57.
  41. Трошкина И.Д., Плевака А.В., Майборода С.Б., Чекмарев А.М., Земскова Л.А. Сорбция рения модифицированными углеродными волокнами // Научная сессия МИФИ-2005 : сб. науч. тр.– М.: МИФИ, 2005. – Ч. 2 4. – С. 58–59.

42. Zemskova L.A., Voit A.V., Nikolenko Yu.M., Sergienko V.I., Troshkina I.D., Plevaka A.V., Maiboroda S.B., Chekmarev A.M. Sorption of rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan // Intern. Symp. on Technetium. Science and Utilization IST-2005, Oarai, Japan, May 24–27, 2005. – P. 73.
43. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Курявый В.Г. Модифицированные углеродные волокнистые материалы // Тез докл. Междунар. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы», 26–30 сент. 2005 г., Киев, Украина. – Киев, 2005. – С. 448.
44. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Сергиенко В.И. Возможности применения электрохимического метода концентрирования с использованием углеродных волокнистых материалов // II Междунар. симпоз. «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», 25–30 сент. 2005 г., Краснодар. – Краснодар : Изд-во ООО «Биотех-Юг», 2005. – С. 171.
45. Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Шевелева И.В. Особенности исследования физико-химических свойств углеродных волокнистых материалов // Тез. докл. 4-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 26–28 окт. 2005 г., Москва. – М. : ООО «ПРЕСТО-РК», 2005. – С. 107.
46. Шевелева И.В., Железнов С.В., Войт А.В., Земскова Л.А. Исследование формирования двойного электрического слоя на модифицированных углеродных волокнистых материалах // Научная сессия МИФИ-2006: сб. науч. тр. – М. : МИФИ, 2006. – Т. 9. – С. 56–57.
47. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Суховерхов С.В., Войт А.В. Сорбционные свойства углеродных волокон, модифицированных хитозаном // Материалы Восьмой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», 13–17 июня 2006 г., Казань. – М. : Изд-во ВНИРО, 2006. – С. 155–157.
48. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Сергиенко В.И., Трошкина И.Д. Получение новых хитозан-углеродных материалов для медицинских целей // Материалы Восьмой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», 13–17 июня 2006 г., Казань. – М. : Изд-во ВНИРО, 2006. – С. 204–205.
49. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Курявый В.Г., Войт А.В. Новые композиционные сорбенты многоцелевого применения на основе углеродных волокон // Тез. докл. V Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 18–20 окт. 2006 г., Москва. – М. : ООО «ПРЕСТО-РК», 2006. – С. 86.



50. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Курявый В.Г., Куриленко Л.Н., Глущенко В.Ю. Сорбция и электросорбция меди(II) модифицированными углеродными волокнистыми материалами // Пятая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2006», 23–28 октября 2006 г., Дубна. – Дубна : РИЦ ВРБ ФГУП «ПО "Маяк"», 2006. – С. 220.
51. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Сергиенко В.И., Плевака А.В. Сорбционные материалы на основе углеродных волокон // Тез докл. Междунар. конф. «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии», 31 окт.–2 нояб. 2006 г., Екатеринбург. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – С. 38.
52. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Курявый В.Г., Баринов Н.Н., Войт А.В. Нанокompозиты на основе углеродных волокон / II Всерос. конференция по наноматериалам, 13–16 марта 2007 г., Новосибирск. – Новосибирск : Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2007. – С. 370.
53. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Кайдалова Т.А. Взаимосвязь структурных и электрохимических характеристик углеродных волокон, модифицированных хитозаном // Тез. докл. XVIII Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии, 23–28 сент. 2007 г., Москва. – М. : Граница, 2007. – Т. 2. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. – С. 256.
54. Курявый В.Г., Земскова Л.А., Шевелева И.В. Исследование морфологии хитозан-углеродных композитов // Тез. докл. XVIII Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии, 23–28 сент. 2007 г., Москва. – М. : Граница, 2007. – Т. 2. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. – С. 353.
55. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Баринов Н.Н., Войт А.В. Модифицированные углеродные волокнистые электродные материалы // Тез. докл. XVIII Менделеев. съезда по общ. и прикладной химии, 23–28 сент. 2007 г., Москва. – М. : Граница, 2007. – Т. 2. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. – С. 615.
56. Zemskova L.A., Sheveleva I.V., Voit A.V., Barinov N.N., Kuryavyi V.G., Kaidalova T.A., Nikolenko Yu. M., Zheleznov S.V. Activated carbon coatings based on chitosan scaffolds // Asian Symposium Advanced Materials, 1–4 Oct. 2007. – Vladivostok, 2007. – P1-2.
57. Sheveleva I.V., Zemskova L.A., Voit A.V., Barinov N.N., Zheleznov S.V. Activated carbon fibers modified by titanium and manganese oxides // Asian Symposium Advanced Materials, 1–4 Oct. 2007. – Vladivostok, 2007. – P2-2.

58. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Железнов С.В., Войт А.В. Углеродоксидные материалы для суперконденсаторов // Материалы Первой Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь–Россия–Украина» (НАНО-2008), Минск, 22–25 апр. 2008 г. – Минск : Белорус. наука, 2008. – С. 403.
59. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Железнов С.В., Железнов В.В., Войт А.В., Курявый В.Г., Николенко Ю.М. Получение и свойства композитов углерод/оксид никеля // Тез. докл. VIII Междунар. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 14–19 сентября 2008 г. – Кисловодск ; Ставрополь : СевКавГТУ, 2008. – С. 421–422.
60. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Николенко Ю.М., Войт А.В., Курявый В.Г., Баринов Н.Н. Влияние методов получения на свойства композитов оксид металла/углеродное волокно // Материалы I Междунар. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 29 сент.–3 окт. 2008 г. Режим доступа:  
[http://www.fnm2008.ruconf.ru/registered\\_members.php?PAGEN\\_1=5](http://www.fnm2008.ruconf.ru/registered_members.php?PAGEN_1=5)
61. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявый В.Г., Николенко Ю.М., Глущенко В.Ю. Хитозан-углеродные сорбенты для выделения ионов металлов из разбавленных растворов // Материалы Междунар. симп. по сорбции и экстракции, Владивосток, 29 сент.–4 окт. 2008 г. – Владивосток : Дальнаука, 2008. – С. 277–280.
62. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Чекмарев А.М., Сулова Ю.В.. Извлечение молибдена волокнистыми углеродными модифицированными материалами // Материалы Междунар. симп. по сорбции и экстракции, Владивосток, 29 сент.–4 окт. 2008 г. – Владивосток : Дальнаука, 2008. – С. 266–267.
63. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Курявый В.Г., Баринов Н.Н. Электрохимические характеристики хитозан-углеродных электродов // Материалы Девятой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», Ставрополь, 13–17 окт. 2008 г. – М. : Изд-во ВНИРО, 2008. – С. 58–60.
64. Земскова Л.А., Войт А.В., Емелина Т.Б., Куриленко Л.Н. Применение волокнистого хитозан-углеродного сорбента для концентрирования меди(II) // Материалы VIII науч. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Томск, 13–18 окт. 2008 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – С. 28.
65. Земскова Л.А., Ткаченко И.А., Курявый В.Г., Кавун В.Я. Структура и магнитные свойства композитов оксид никеля/углеродное волокно // Тез. докл.

- Третьей Всерос. конф. по наноматериалам «НАНО-2009», Екатеринбург, 20–24 апр. 2009 г. – Екатеринбург : Урал. кн. изд-во, 2009. – С. 186.
66. Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Сергиенко В.И. Перспективы электрохимических методов формирования композиционных материалов оксиды металлов/углеродное волокно // Материалы I науч.-практ. конф. «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции», г. С.-Петербург, 12–15 мая 2009 г. – Апатиты : КНЦ РАН, 2009. – С. 60.
67. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Сергиенко В.И. Новые модифицированные углеродные сорбенты для извлечения золота(III) из водных сред и функциональные материалы на их основе // Сб. докл. первого междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири-2009», 8-10 сент. Красноярск. – Красноярск : ООО «Версо», 2009. – С. 559-563.
68. Земскова Л.А., Войт А.В., Сергиенко В.И., Трошкина И.Д., Сулова Ю.В., Плевака А.В., Чекмарев А.М. Извлечение молибдена волокнистыми углеродными материалами // Тез. докл. Шестой Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2009», 12-16 окт. 2009, Москва. – Озерск : ФГУП «ПО «Маяк», 2009. – С. 341.
69. Земскова Л.А., Николенко Ю.М., Курявый В.Г., Баринов Н.Н., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Хитозан-оксидные полимерные пленки на поверхности углеродного волокна, полученные методом электроосаждения // Материалы Десятой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана», 29 июня – 2 июля 2010 г., Н. Новгород. – Н. Новгород : ННГУ, 2010. – С. 107-111.

### ПАТЕНТНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. А. с. 1586231 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 22 В 60/02. Способ концентрирования урана из разбавленных растворов / В.Ю. Глущенко, Л.А. Земскова, А.А. Першко, В.В. Хабалов. – № 4641776/02 ; заявл. 30.12.88 ; опубл. 27.09.99, Бюл. № 27.
2. Пат. 1770273 РФ, МПК<sup>5</sup> С 01 В 31/08. Способ получения активированного угля / В.А. Авраменко, В.В. Черных, Л.А. Земскова, А.А. Першко, Т.А. Сокольницкая, В.М. Бузник. – № 4909129 ; заявл. 10.12.90 ; опубл. 23.10.92.
3. Пат. 2026732 РФ, МПК<sup>6</sup> В 01 J 20/06. Способ получения сорбента для выделения белков / В.А. Василевский, В.А. Авраменко, Л.А. Земскова, Т.А. Сокольницкая. – № 5009327/26 ; заявл. 03.10.91 ; опубл. 20.01.95, Бюл. № 2.
4. Пат. 2075170 РФ, МПК<sup>6</sup> В 01 J 20/06, 20/30. Способ получения тонкослойных неорганических сорбентов / Л.А. Земскова, Е.Л. Якимович, В.А. Авраменко,

- В.В. Железнов, В.Ю. Глущенко. – № 94026992/26 ; заявл. 18.07.94 ; опубл. 10.03.97, Бюл. № 7.
5. Пат. 2218209 РФ, МПК<sup>7</sup> В 01 J 20/06. Способ получения неорганического сорбента на основе оксидов марганца (III, IV) / Л.А. Земскова, В.Ю. Глущенко, В.А. Авраменко. – № 2002133999/12 ; заявл. 17.12.02 ; опубл. 10.12.03, Бюл. № 34.
  6. Пат. 2223232 РФ, МПК<sup>7</sup> С 02 F 1/46, 5/00. Способ очистки водных растворов от ионов стронция и кальция (варианты) / Л.А. Земскова, В.Ю. Глущенко, В.А. Авраменко – № 2002133998/15 ; заявл. 17.12.02 ; опубл. 10.02.04, Бюл. № 4.
  7. Пат. 2281160 РФ, МПК<sup>7</sup> В 01 J 20/32, 20/24, 20/20. Способ получения композитных сорбционных материалов / Л.А. Земскова, И.В. Шевелева, В.И. Сергиенко. – № 2004132597/15 ; заявл. 09.11.04 ; опубл. 10.08.06, Бюл. № 22.
  8. Пат. 2289588 РФ, МПК<sup>7</sup> С 07 К 1/14, 1/36. Способ выделения и очистки бычьего сывороточного альбумина / Л.А. Земскова, И.В. Шевелева, С.В. Суховерхов, А.В. Войт, В.И. Сергиенко, В.А. Авраменко. – № 2005106613/13 ; заявл. 09.03.05 ; опубл. 20.12.06, Бюл. № 35.
  9. Пат. 2303639 РФ, МПК<sup>7</sup> С 22 В 61/00, С 22В 3/24. Способ извлечения рения из растворов / Л.А. Земскова, А.В. Войт, И.В. Шевелева, В.И. Сергиенко, А.М. Чекмарев, И.Д. Трошкина, А.В. Плевака, С.Б. Майборода. – № 2005134935/02 ; заявл. 10.11.05 ; опубл. 27.07.07, Бюл. № 21.
  10. Пат. 2321615 РФ, МПК<sup>7</sup> С 10 G 47/00, С 22В 61/00. Способ десорбции рения /Л.А. Земскова, А.В. Войт, И.В. Шевелева, И.Д. Трошкина, А.В. Плевака. – № 2006111928/15 ; заявл. 10.04.06 ; опубл. 10.04.2008, Бюл. № 10.