

EDN: NGBHAY

УДК 547.992.3

Characteristics and Adsorption Properties of Carbon Nanomaterials, Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis

**Lyudmila S. Kocheva^a, Alexander P. Voznyakovskii^b,
Anatoly P. Karmanov^{*c}, Natalya G. Rachkova^c,
Nikolai I. Bogdanovich^d and Valery A. Demin^e**

*^aInstitute of Geology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

*^bFederal State Unitary Enterprise
“S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber”
St. Peterburg, Russian Federation*

*^cInstitute of Biology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

*^dNorthern (Arctic) Federal University
Arkhangelsk, Russian Federation*

*^eSyktyvkar Forest Institute
Syktyvkar, Russian Federation*

Received 26.05.2024, received in revised form 24.07.2024, accepted 01.08.2024

Abstract. The results of the study of carbon nanomaterials (CNM) synthesized by carbonation of lignocellulose biomass under conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are presented. For the first time, it was proposed to use stems of Sosnovsky hogweed for the production of CNM. The influence of the choice of raw materials and synthesis conditions on the sorption characteristics of the samples was evaluated. It is shown that as a result of carbonization of biopolymers under the conditions of the SHS process, a cardinal transformation of the initial matter occurs, as evidenced by the results of chemical analysis and data obtained by scanning electron microscopy. By the method of low-temperature nitrogen adsorption, the fact of the formation of a developed surface-porous structure, with a specific area two orders of magnitude larger than the surface area of the initial plant biomass, has been established. The main regularities of the processes of adsorption from aqueous media with a low concentration (0.625 µg/ml) of uranium were established. It was found that carbon nanomaterials samples are characterized by a strong retention of U(VI), a significant amount of which (67–70 %) is

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: apk0948@yandex.ru

not desorbed either by water or aqueous solutions of $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ and HCl (1 M). The relationship between the parameters of the surface-porous structure and adsorption-desorption indicators has been established. The obtained results indicated a high innovative potential of CNM.

Keywords: carbon nanomaterials, adsorption, uranium.

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Biology № 122040600024–5 (chemical analysis) and of the Institute of Geology (physical and chemical analysis) of the Komi Science Center UB RAS and at the expense of a grant from the Russian Science Foundation № 22–13–00196, <https://rscf.ru/en/project/22–13–00196/> (spectral analysis).

Citation: Kocheva L. S., Voznyakovskii A. P., Karmanov A. P., Rachkova N. G., Bogdanovich N. I., Demin V. A. Characteristics and adsorption properties of carbon nanomaterials, obtained by self-propagating high-temperature synthesis. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 457–468. EDN: NGBHAY



Характеристика и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

**Л. С. Кочева^а, А. П. Возняковский^б, А. П. Карманов^в,
Н. Г. Рачкова^в, Н. И. Богданович^г, В. А. Демин^а**

^а*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

^б*НИИ синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Российская Федерация, Санкт-Петербург*

^в*Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар*

^г*Северный (Арктический) федеральный университет
Российская Федерация, Архангельск*

^д*Сыктывкарский лесной институт
Российская Федерация, Сыктывкар*

Аннотация. Представлены результаты исследования углеродных наноматериалов (УНМ), синтезированных карбонизацией растительной биомассы в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Впервые предложено использовать для производства УНМ стебли борщевика Сосновского. Была проведена оценка влияния условий синтеза на сорбционные характеристики образцов. Показано, что в результате карбонизации биополимеров в условиях процесса СВС происходит кардинальная трансформация

исходной материала, о чем свидетельствуют результаты химического анализа и данные, полученные методами сканирующей электронной микроскопии. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что карбонизация исходного биосырья (прекурсора) приводит к формированию развитой поверхностно-пористой структуры карбонизированного продукта. При этом величина удельной поверхности полученных порошков наночастиц углерода на два порядка превышает площадь поверхности порошков исходной растительной биомассы. Установлены основные закономерности процессов адсорбции урана (VI) из водных сред с низкой концентрацией (0,625 мг/мл). Было обнаружено, что образцы исследуемых углеродных наноматериалов характеризуются прочным удержанием урана, значительное количество которого (67–70 %) не десорбируется ни водой, ни водными растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl (1 М). Установлена взаимосвязь между параметрами поверхностно-пористой структуры и показателями адсорбции-десорбции. Полученные результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале УНМ.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, адсорбция, уран.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024–5 (химический анализ) и Института геологии (физико-химический анализ) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, а также за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00196, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00196> / (спектральный анализ) с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» Института геологии и ЦКП «Молекулярная биология» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Цитирование: Кочева Л. С., Возняковский А. П., Карманов А. П., Рачкова Н. Г., Богданович Н. И., Демин В. А. Характеристика и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 457–468. EDN: NGBHAY

Введение

Загрязнение природных водоемов и почв радионуклидами, в частности ураном, представляет собой серьезную угрозу для здоровья народонаселения всей планеты. Мониторинг концентрации урана в реках и озерах показывает, что его содержание варьируется в пределах от 0,1 до 40 мг/л [1] при ПДК 15 мг/л (ГН 2.1.5.2280 07). В отдельных случаях, например, в озере Грязное (Карелия), содержание этого радионуклида достигает значений 400 мг/л [2]. В результате воздействия ионов уранила в живых организмах развивается окислительный стресс, что приводит к различным заболеваниям внутренних органов человека, импотенции и онкологии [1]. Таким образом, проблема очищения водных сред от ионов урана (VI) требует очень серьезного внимания. Одним из наиболее эффективных способов удаления ионов тяжелых металлов, включая радионуклиды, считается процесс адсорбции. В последние десятилетия было предложено и изучено много различных адсорбционных материалов, таких как цеолиты, металлорганические соединения, гибридные биоматериалы [3]. Тем не менее разработка новых эффективных недорогих адсорбентов, в том числе энтеросорбентов, остается ключевым направлением развития адсорбционных технологий. К примеру, была показана перспективность использования 2D-0D наночастиц углерода (фуллеренов, углеродных нанотрубок, графенов и т.д.) в качестве сорбентов радионуклидов [4]. 2D кислородсодержащие углеродные наноматериалы (УНМ) могут быть получены

методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. К достоинствам этого метода относятся малая энергоёмкость и возможность использовать при синтезе в качестве прекурсоров растительные полимеры и отходы лесопереработки. В этом плане особый интерес представляет собой идея по использованию биомассы стеблей борщевика Сосновского, поскольку ее реализация может стать одним из альтернативных подходов для ограничения распространения этого инвазивного растения.

Данная работа посвящена изучению процессов сорбции-десорбции урана U(VI) углеродными наноматериалами, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биомассы стеблей борщевика Сосновского.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на образцах УНМ, полученных методом СВС из стеблей борщевика (БСБ) *Heracleum Sosnowskyi*, заготовленных в окрестностях г. Сыктывкара. Усредненный компонентный состав БСБ: лигнин по Комарову [6] – 20–22 %, целлюлоза по Кюршнеру [6] – 41–44 %, легкогидролизуемые полисахариды [6, стр. 134] – 21–25 %, трудногидролизуемые полисахариды [6, стр. 134] – 30–35 %, зольность [6, стр. 59] – 3–5 %. Синтез проводили по методу [7] с использованием нитрата аммония и лабораторного реактора емкостью 1 л. Образцы, обозначенные как УНМ-1, УНМ-2, УНМ-3 и УНМ-5, были синтезированы при различном соотношении БСБ- NH_4NO_3 (табл. 1). Образец УНМ-4 был синтезирован из технического лигнина (ЛСК Архангельского ЦБК).

Сорбционные характеристики образцов в отношении U(VI) определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего навески (~1 г) приводили в контакт с растворами нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями $0,625 \times 10^{-6}$ г/мл и pH 6,0. Уран в нитрате был представлен природной смесью изотопов. Гидро модуль 1:20. Время экспозиции 24 часа. После контакта с раствором нитрата уранила исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активность радионуклидов, по убыли которых рассчитывали показатель первичной сорбции S (%) урана из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивали методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции D (%) в дистиллированной воде (D 1), 1 М растворе ацетата аммония (D 2) и 1 М растворе соляной кислоты (D 3). Показатель прочной адсорбции радионуклида S_F (%) определяли исходя из данных по суммарной десорбции элементов. Уран определяли люминесцентным методом [8, 9].

Определение характеристик поверхностно-пористой структуры адсорбентов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (USA). Удельную площадь поверхности (УПП) и суммарный объём пор (V_Σ) определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Микрофотографии образцов получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max (метод СЭМ).

Элементный анализ образцов выполнен с использованием анализатора EA 1110 CHNS-O (CE Instruments).

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов проводили на спектрометре Shimadzu XRF-1800 (Япония)

Результаты и обсуждение

Исследуемые образцы углеродных наноматериалов представляют собой черные порошки, состоящие в основном из углерода, азота и кислорода, а также ряда различных примесей, определяемых в составе несгораемого остатка (табл. 1). Если в исходном сырье содержание азота не превышает десятых долей, то в образцах УНМ его содержание достигает нескольких процентов. Данный факт объясняется тем, что азот входит в состав реакционной шихты (нитрат аммония). Количество углерода в образцах УНМ варьируется в интервале 74,6–81,8 %. Как известно, соотношение углерода и кислорода C/O является весьма важным показателем УНМ. В нашем случае этот показатель находится в интервале 5,5–6,9. С этой точки зрения представляет интерес сравнение исследуемых образцов УНМ с оксидами графена GO [10]. Наноглерод типа GO – это один из первых 2D-УНМ, который достиг стадии промышленного применения. Для этих наноматериалов соотношение C: O колеблется в зависимости от производителя в интервале 2,1–2,9.

Таким образом, образцы, синтезированные СВС-методом, содержат значительно меньшее количество атомов кислорода на один атом углерода, чем оксиды графена. Источником минеральных примесей в составе УНМ являются зольные компоненты, входившие в состав биомассы исходного сырья. Наиболее представительными компонентами являются такие элементы, как калий, кальций и магний. Органические примеси, в том числе токсичные фуранокумарины, присутствовавшие в исходном сырье, в образцах УНМ отсутствуют.

Исследование поверхностно-пористой структуры образцов. Как видно из данных табл. 2, максимальную величину удельной площади поверхности имеет образец УНМ-1. Величина показателя УПП-БЭТ для этого адсорбента составляет 363 м²/г. Общая поверхность формируется, очевидно, как сумма площадей всех структурных элементов поверхности, поэтому закономерно, что препарат УНМ-1 превосходит остальные образцы и по другим пористо-поверхностным характеристикам (V_{Σ} -БЭТ, $V_{\text{мезо}}$, УПП_{мезо}, $V_{\text{микро}}$). Соотнесение этих показателей с показателями сорбции S и S_F позволяет сделать предположение, что поверхность адсорбента в данном случае играет важную роль в процессе сорбции урана. Поэтому необходимо рассмотреть особенности поверхностно-пористой структуры образцов путем анализа изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 1. Химическая характеристика образцов УНМ

Table 1. Chemical characteristics of UNM samples

Образец	Соотношение сырье: NH ₄ NO ₃	Элементный состав, %			Химический состав несгораемого остатка*, %							
		C	O	N	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочее **
УНМ –1	50:50	74,6	13,6	7,9	35,6	16,7	16,7	14,4	9,8	3,7	0,76	2,34
УНМ –2	60:40	76,2	11,6	6,7	36,9	22,7	12,4	11,6	9,5	3,9	0,83	2,17
УНМ –3	70:30	81,8	11,9	3,2	34,3	29,8	8,4	9,71	10,4	4,0	1,17	2,22
УНМ-4	50:50	70,9	20,9	5,2	4,9	1,9	4,8	4,9	0,7	0,3	0,62	81,88
УНМ –5	50:50	77,8	13,3	7,3	32,4	14,9	13,3	8,6	19,9	6,4	1,4	3,10

*Масса несгораемого остатка образцов ~ 17.2±1.1%. **Прочее: Na₂O, MnO, SO₃, ZnO, TiO₂

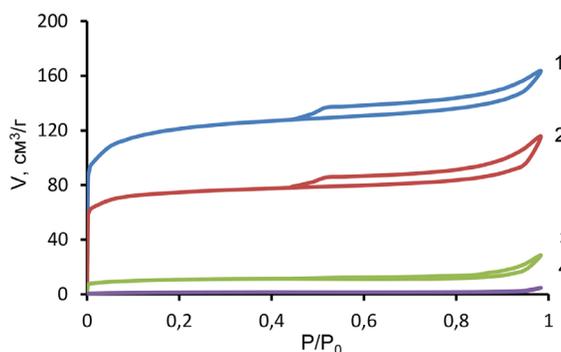


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота для образцов: 1 – УНМ-1; 2 – УНМ-2; 3 – УНМ-3; 4 – УНМ-4

Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms for samples: 1 – УНМ-1; 2 – УНМ-2; 3 – УНМ-3; 4 – УНМ-4

На основании анализа формы этих изотерм (рис. 1) можно утверждать, что их следует отнести к типу IV(a) [11]. Следует отметить наличие для всех образцов четко выраженной практически горизонтальной петли гистерезиса типа H4. Кроме того, начальный участок изотермы свидетельствует о протекании интенсивной адсорбции при очень низких относительных давлениях P/P_0 азота. Указанные особенности изотерм показывают, что исследуемые УНМ обладают микропористой структурой, образованной узкими щелевидными супермикропорами; мезопоры представлены в значительно меньшей степени.

Выявленная специфика поверхностно-пористой структуры образцов не может не оказывать влияния на сорбционные процессы с участием урана, склонного к гидратации и комплексобразованию. В связи с этим необходимо количественно оценить взаимосвязь между поверхностными характеристиками и показателями сорбции–десорбции урана. Эта задача будет выполнена в заключительном разделе статьи.

Исследование морфологической структуры образцов методом СЭМ. На рис. 2А представлена микрофотография фрагмента ксилемы стебля борщевика (образец БСБ). Видно, что растительная ткань представляет собой совокупность анизотропных анатомических элементов типа сосудов и трахеид. Клеточные стенки построены из достаточно плотной лигноуглеводной матрицы, в которой имеются поры различной формы и размеров. Как видно из табл. 2, площадь поверхности БСБ составляет всего $2,37 \text{ м}^2/\text{г}$.

В результате СВС-карбонизации происходит трансформация первоначального строения матрицы и формирование новой весьма развитой пористой структуры УНМ. Величина удельной площади поверхности УНМ-1 (рис. 2Б) становится на два порядка больше УПП исходной растительной биомассы. Для образца УНМ-3 (рис. 2В) образуется более плотная структура продукта: (УПП-БЭТ составляет только $33,0 \text{ м}^2/\text{г}$), что обусловлено, возможно, уменьшением нитрата аммония в исходной шихте. Анализ микрофотографий свидетельствует о формировании в ходе процесса двух основных типов структур. Во-первых, это структурные образования, определяемые, по-видимому, анатомическим строением исходной ксилемы растения. Во-вторых, были обнаружены нетривиальные сферические и сфероидные объекты микрометрового масштаба (рис. 2Б, 2В).

Исследования показывают, что размер сферических частиц варьирует в зависимости от выбора условий синтеза. Для образца УНМ-1 диаметр сфер колеблется в пределах $1,1\text{--}8,5$

мкм. При снижении количества нитрата аммония в реакционной смеси происходит уменьшение размеров частиц. Так, в случае образца УНМ-2 диаметр частиц не превышает 7,5 мкм. Для образца УНМ-3 диаметр частиц еще меньше – от 5 до ~ 0,5 мкм. Важно отметить, что сферические частицы, образующиеся в ходе СВС-синтеза, являются пустотелыми, а толщина сферической оболочки не превышает 200 нм для УНМ-1, 230 нм для УНМ-2 и 300 нм для УНМ-3. Детальный анализ микрофотографий свидетельствует о слоистой структуре как планарных, так и сферических структурных элементов. Возникает вопрос о причинах формирования различ-

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств образцов УНМ

Table 2. Characteristics of surface properties of the CNM samples

Параметр	УНМ-1	УНМ-2	УНМ-3	УНМ-4	УНМ-5	БСБ
УПП-БЭТ, м ² /г	363	221	33	4.5	297	2.37
V _Σ -БЭТ, см ³ /г	0.253	0.179	0.044	0.0072	0.208	0.0048
УПП _{мезо} , м ² /г	39.8	26.5	5.9	0.82	-	0.99
V _{мезо} , см ³ /г	0.071	0.066	0.028	0.0055	-	0.005
V _{микро} × 10 ³ , см ³ /г	0.167	0.106	0.0141	0.00136	0.142	0.0051

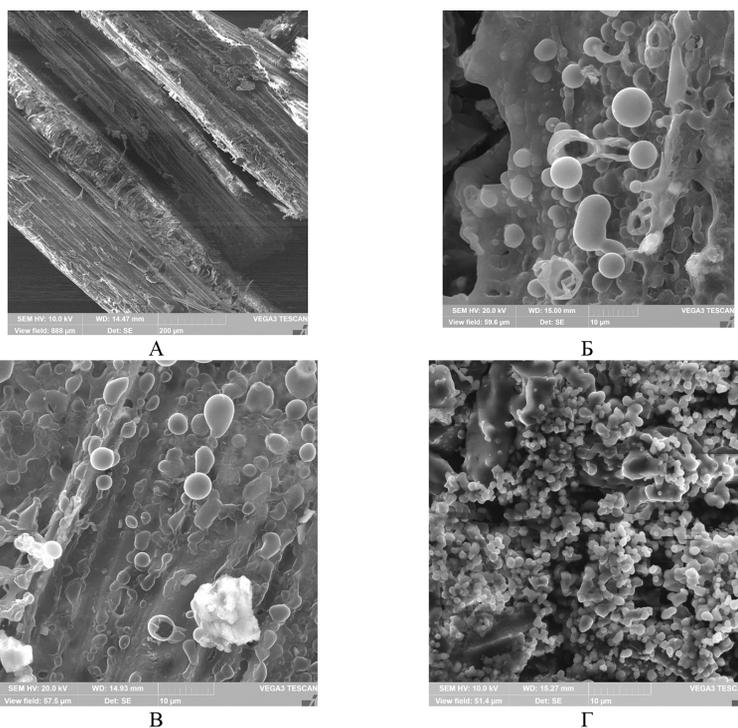


Рис. 2. Микрофотографии образцов: А – ксилема стебля борщевика БСБ; Б – УНМ-1; В – УНМ-3; Г – диоксанлигнин, выделенный из БСБ

Fig. 2. Microphotographs of the samples. А – xylem of the hogweed stem БСБ; Б – УНМ-1; В – УНМ-3; Г – lignin isolated from БСБ

ных микромасштабных морфологических элементов, образующихся при СВС-процессе. Есть предположение, что образование сферических частиц может быть связано с наличием лигнина в составе сырья. Данное предположение подтверждается результатами проведенных нами [9] экспериментов по СВС-синтезу с использованием изолированных биополимеров. Из целлюлозы получены УНМ с анизотропной слоисто-пластинчатой структурой. Напротив, карбонизированные продукты из лигнинов характеризуются глобулярной морфологической структурой, что находится в соответствии с морфологией изолированных природных лигнинов. На рис. 2Г представлена микрофотография лигнина, выделенного из БСБ, на которой четко видны сферические агрегаты макромолекул лигнина. Полученные результаты указывают на возможность получения методом СВС структурно-разнообразных углеродных наноматериалов.

Исследование явлений сорбции–десорбции урана. Как известно, водные среды с высоким содержанием радионуклидов можно дезактивировать различными методами, в том числе методом адсорбции с использованием различных минеральных и органических адсорбентов. Однако, когда речь идет об очистке водных систем с микроконцентрациями природных радионуклидов, тогда эффективность материалов и перспективность их использования, особенно в качестве энтеросорбента, трудно прогнозируема. В этом случае на первом этапе следует определить не только показатель первичной адсорбции S , но и оценить возможность протекания процессов десорбции $U(VI)$ в водных средах различного состава.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования сорбции–десорбции урана для исследуемых образцов УНМ. Согласно полученным результатам, синтезированные нами УНМ вполне пригодны для использования в качестве адсорбентов для извлечения урана из сильно-разбавленных водных растворов (менее 1 мкг/мл). Наиболее высокой адсорбционной способностью S обладают образцы СВР-1 и СВР-3. Для этих УНМ величина показателя S достигает значений 76,7 и 99,9 % соответственно.

Как правило, сорбционные процессы в условиях низких концентраций адсорбата и ограниченный по времени экспозиции не приводят к полному насыщению адсорбента. В связи с этим особое значение приобретает такое качество адсорбента, как способность прочного удерживания радионуклидов в различных средах и условиях. Это особенно важно для энтеросорбентов, поскольку они должны «работать» в изменчивых условиях энтеральной среды в пищеварительных системах желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3Б, показывают количество (в % от первоначально адсорбированного) вымываемого $U(VI)$ при обработке просто водой (D 1), водным раствором ацетата аммония (D 2) и соляной кислоты (D 3). Результаты ранее проведенных исследований показывают, что многие адсорбенты характеризуются сильной десорбцией даже в дистиллированной воде. В целом образцы УНМ сорбируют уран более прочно, чем например, лигнины или гематиты [12]. Исключением является образец УНМ-3, для которого значительная доля первоначально сорбированного урана также вымывается в условиях метода последовательных обработок. Для УНМ-1 показатели десорбции заметно меньше, чем для других образцов, поэтому в конечном итоге он оказался наиболее эффективным среди исследованных препаратов с показателем необратимой адсорбции S_F , достигающим значения 69,7 %.

Для объективной оценки сорбционной способности того или иного материала необходимо его сравнение с другими известными адсорбентами. Адсорбция $U(VI)$ изучалась в работах [12, 13]. По результатам этих статей можно констатировать, что некоторые из описанных

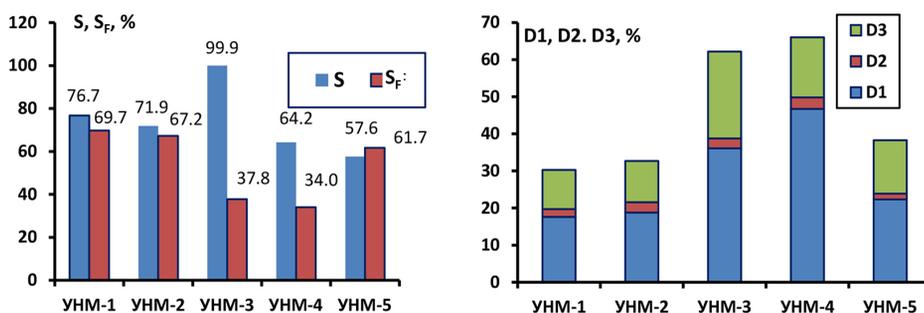


Рис. 3. Показатели адсорбции U(VI) S и S_F, % для различных образцов (А). Показатели десорбции U(VI) при обработке УНМ водой (D 1, %), NH₄NO₃ (D 2, %) и 1M раствором HCl (D 3, %) (Б)

Fig. 3. Adsorption rates of U-238 (S and S_F, %) for various samples (A). Desorption indices U-238 during treatment with water (D 1, %), NH₄NO₃ (D 2, %) and 1M HCl solution (D 3, %) (B)

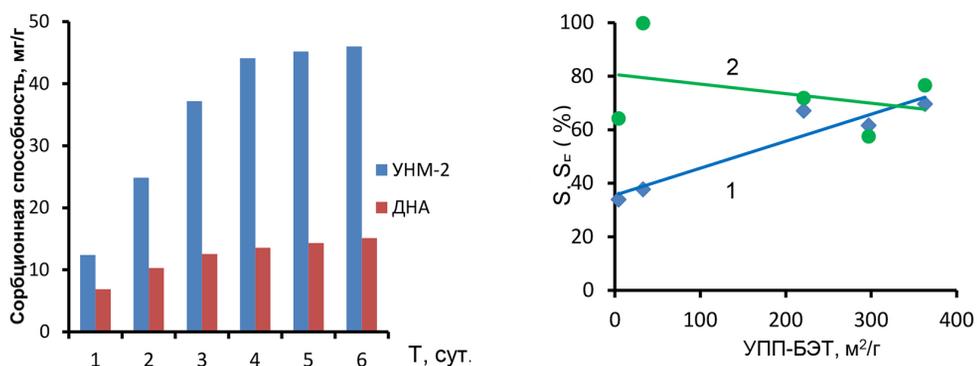


Рис. 4. Сорбционная способность образцов УНМ-2 и детонационного алмаза (ДНА) в зависимости от продолжительности контакта с водным раствором U(VI) с концентрацией 0.646 мкг/мл (А). Зависимости адсорбционной способности S_F (1) и S (2) образцов УНМ от величины SSA-БЭТ (Б)

Fig. 4. Sorption capacity of samples of CNM-2 and detonation diamond (DNA) depending on the duration of contact with an aqueous solution of U(VI) with a concentration of 0.646 μg/ml (A). Dependences of samples CBP adsorption capacity S (1) and S_F (2) on the SSA-BET (B)

в этих работах адсорбентов имеют «врожденные» недостатки. В частности, одни из них обладают низкой сорбционной способностью, а другие характеризуются высокой стоимостью. Так, максимальная сорбционная способность гематита в отношении U(VI) составляла всего 5,6 мг г⁻¹, а сорбционная емкость ферригидрита была еще ниже [13]. В нашем случае, как видно из диаграммы на рис. 4А, максимальная сорбционная способность образца УНМ-2 достигает 46,0 мг/г. Для сравнения приводим также результаты определения сорбционной способности адсорбента на основе детонационных алмазов (ДНА). Образец ДНА был синтезирован путем подрыва заряда из тринитротолуола и гексогена в соотношении 60/40 в водяной оболочке во взрывной камере Альфа-2М объемом 2,14 м³ [14]. Максимальная сорбционная способность ДНА в отношении U(VI) (~15,1 мг/г) существенно ниже образца УНМ-2.

Экспериментальные факты, выявленные при исследовании сорбции U(VI) на образцах УНМ из водных сред, обусловлены сложным поливариантным механизмом взаимодействия ионов урана с активными химическими центрами и поверхностью адсорбентов. Не исключено,

что эта поливариантность может стать тем самым преимуществом, которое позволит найти различные новые области его практического применения. Как показывает анализ данных (рис. 4Б, табл. 3), взаимосвязь между сорбционной способностью S_F в отношении урана и удельной площадью поверхности исследуемых образцов УНМ выражается уравнением $S_F = 35,6 + 0,10 \times (\text{УПП-БЭТ})$ с линейным парным коэффициентом корреляции $R = +0,95$.

Этот результат указывает на наличие весьма тесной взаимосвязи между площадью поверхности УНМ и показателем прочной адсорбции урана S_F . При этом следует обратить внимание на довольно высокий уровень десорбции $U(VI)$ в дистиллированной воде (рис. 3Б). Это говорит о том, что определенная часть урана связана с поверхностью весьма слабыми физическими связями, которые способны разрываться при контакте с водой. Вместе с тем значительная часть урана (61–70%) удерживается нанокуглеродными материалами очень прочно, что указывает на то, что в данном случае реализуется механизм хемосорбции. Необходимо обратить внимание на то, что заметная часть урана десорбируется также в водном растворе ацетата аммония (рис. 3Б). Это означает, что сорбция может протекать также и по механизму ионного обмена с кислотными группами.

Все результаты по адсорбционной способности УНМ хорошо согласуются между собой (табл. 3), поскольку значения парных коэффициентов корреляции четко воспроизводятся при выборе любых показателей поверхностно-пористой структуры и показателей сорбции S_F и S . Важно отметить, что поливариантность механизмов адсорбции радионуклидов, имея в виду потенциальную возможность использования этих материалов в качестве энтеросорбентов, следует расценивать как положительное явление, которое может обеспечить эффективную дезактивацию водных сред.

Заключение

Получены новые углеродные наноматериалы, синтезированные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве исходного сырья использовано расти-

Таблица 3. Коэффициенты линейной корреляции R и среднеквадратичная ошибка σ для уравнений $y=a+bx$, связывающих показатели сорбции урана (VI) S , S_F и показатели поверхностно-пористой структуры УНМ

Table 3. Linear correlation coefficients R and root-mean-square error S_D for the equations $y=a+bx$ relating the adsorption capacity parameters S , S_F and capacity of the surface-porous structure УНМ

Показатели	a	b	R	σ
УПП-БЭТ– S_F	35,6	0,10	0,95	5,84
УПП-БЭТ– S	80,6	-0,036	-0,35	25,5
V_{Σ} - БЭТ – S_F	32,9	153,5	0,97	5,05
БЭТ – S	80,4	-45,7	-0,31	29,0
УПП _{meso} – S_F	33,8	1,00	0,97	5,1
УПП _{meso} – S	80,2	-0,11	-0,13	29,4
V_{meso} – S_F	27,0	588,9	0,95	5,95
V_{meso} – S	78,1	3,0	-0,01	35,7
V_{micro} – S_F	33,1	229,2	0,94	5,67
V_{micro} – S	-56,9	79,3	0,21	29,4

тельное вещество: биомасса борщевика Сосновского, а также технический лигнин. Проведено исследование влияния условий синтеза на свойства и характеристики наноуглеродных материалов. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности наноуглеродных адсорбентов в отношении U(VI), растворенного в микроколичествах в нейтральных водных средах. Установлено, что образцы характеризуются весьма прочным удерживанием урана, значительное количество которого не десорбируется ни водой, ни водными растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl (1 М). Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале 2D углеродных наноматериалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Список литературы / References

- [1] Гуськова В.Н. *Уран: Радиационно-гигиеническая характеристика*, Атомиздат, М., 1972, 216 с. [Gus'kova V.N. Uran: Radiacionno-gigienicheskaya karakteristika. Atomizdat, M., 1972, 216 s. (In Rus.)].
- [2] Slukovskii Z. Uranium in Lake Sediments of Humid Zone: A Case Study in the Southeast Fennoscandia (Karelia, Russia). *Water* 2023. Vol. 15(7), P. 1360. <https://doi.org/10.3390/w15071360>
- [3] Sutirman Z. A., Sanagi M. M., Aini W. I. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review. *International journal of biological macromolecules* 2021, Vol. 174, P. 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.150>
- [4] Moo J. G. S., Khezri B., Webster R. D., Pumera M. Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption. *ChemPhysChem* 2014. Vol. 15(14), P. 2922–2929. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402279>
- [5] Рогачев А. С., Мукасян А. С. *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику*, Физматлит, М, 2012, 400 с. [Rogachev A. S. Mukasian A. S. Gorenije dlya sinteza materialov: vvedeniye v strukturnuyu makrokinetiku. Fizmatlit. M. 2012. 400 s. (In Rus.)]
- [6] Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. *Практические работы по химии древесины и целлюлозы*, Лесная промышленность, М, 1965, 411 с. [Obolenskaya A. V., Shchegolev V. P., Akim G. L., Akim E. L., Kossovich N. L., Emel'yanova I. Z. Prakticheskie raboty po khimii drevesiny i cellyulozy, Lesnaya promyshlennost', M, 1965, 411 s.]
- [7] Savkin D. I., Shchuchkin M. N., Voznyakovskii A. P., Shamanin V. V. RF Patent 2516542/2012.7.
- [8] Dobrolyubskaya T. S. Analytical chemistry of uranium. Nauka, Moscow, 1962.
- [9] Vozniakovskii A., Kidalov S., Vozniakovskii A., Karmanov A., Kocheva L., Rachkova N. Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2020. Vol. 28(3), P. 238–241. <https://doi.org/10.1080/1536383x.2019>
- [10] Siburian R., Sihotang H., Lumban Raja S., Supeno M., Simanjuntak C. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. *Orient. J. Chem.* 2018. Vol. 34(1), P. 182–187. <https://doi.org/10.13005/ojc/340120>.
- [11] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* 2015. Vol. 87, P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

[12] Zhao D. L., Wang X. K., Yang S. T., Guo Z. Q., Sheng G. D. Impact of water quality parameters on the sorption of U(VI) onto hematite. *J. Environ. Radioact.* 2012. Vol. 103, P. 20–29. doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.08.010.

[13] Waite T. D., Davis J. A., Payne T. E., Waychunas G. A., Xu N. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite-application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994. Vol. 58, P. 5465–5478. 10.1016/0016-7037(94)90243-7

[14] Karmanov A. P., Dolmatov V. Y., Kocheva L. S., Rachkova N. G., Bogdanovich N. I., Almazova N. S. Detonation Nanodiamonds as Adsorbents for Uranium and Thorium. *Journal of Superhard Materials* 2021. Vol. 43, P. 203–212. doi.org/10.3103/S 1063457621030059