

На правах рукописи



**МИТЬКИНА ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ  
СИСТЕМЫ  $\text{Fe}_m\text{O}_n - \text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}$**

**Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**ТОМСК 2011**

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»

Научный руководитель:  
кандидат химических наук

**Галанов Андрей Иванович**

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук, профессор

**Хабас Тамара Андреевна**

Кандидат технических наук, доцент

**Волокитин Олег Геннадьевич**

**Ведущая организация:**

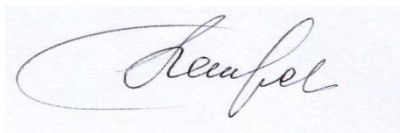
Институт физики прочности и  
материаловедения ТНЦ СО  
РАН, г. Томск

Защита состоится «13» декабря 2011 г в 14.00 часов на заседании Совета  
по защитах докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при НИ  
ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд.117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке  
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского  
политехнического университета».

Автореферат разослан «    » ноября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент



Петровская Т.С

## **Общая характеристика работы.**

### **Актуальность темы.**

Адсорбционные процессы на поверхности магнитных наночастиц привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их использования в био- и медицинских технологиях. Известно, что применение стандартных химиопрепаратов в терапии онкологических заболеваний приводит не только к лечебному эффекту, но и к возникновению тяжелых осложнений. В связи с этим, в фармации актуально новое направление, связанное с поиском и созданием лекарственных форм на основе наночастиц металлов.

Известно [1] большое количество методов получения композиционных нанопорошков на основе металлов и оксидов. Методы получения можно разделить на две группы: химические и физические, но эти методы обладают существенными недостатками (сложность технологии, необходимость дополнительной активации поверхности).

Актуальной остается задача получения композиционных материалов в одну стадию методом. В последнее время большое внимание уделяется электрической эрозии в условиях импульсного электрического разряда (ИЭР) в гетерогенных средах, например, между металлическими гранулами в различных жидкостях, для получения наноразмерных порошков металлов и их соединений. Это связано, прежде всего, с относительной простотой данной технологии, доступностью необходимого оборудования, низкой себестоимостью полученных нанопорошков.

Работа выполнена по тематике федеральной целевой программы «Научные и научно – педагогические кадры Российской Федерации в 2009 - 2011г.г.» (ГК № П270 от 23.07.2009г.) проект «Исследование электрохимических явлений в нанодисперсных лиозолях и аэрозолях металлов, полученных методом импульсного электрического разряда в жидких и газовых средах».

**Объект исследования** – свойства наноразмерных композиционных железосодержащих материалов, полученных электроимпульсным диспергированием стальных гранул в жидких средах.

**Предмет исследования** - процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств наноразмерных композиционных материалов на основе железа при электроэрозии в условиях импульсного диспергирования стальных гранул в жидких средах.

**Цель работы** - Разработка технологии получения наноразмерных композиционных материалов  $Fe_mO_n - Fe_3C - Fe$  с использованием электроимпульсного диспергирования в жидких средах, установление структурно-морфологических, сорбционных и электрокинетических характеристик наночастиц, медико-биологические свойств полученных нанопорошков.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование физико – химических процессов получения наноразмерных композиционных железосодержащих частиц в условиях импульсного электроискрового диспергирования стальных гранул в воде, в растворе фосфорной кислоты, в этиловом спирте и гексане.
2. Определение структуры, фазового состава, адсорбционных свойств в зависимости от условий получения наноразмерных композиционных материалов на основе железа.
3. Исследование сорбционных свойств полученных композиционных материалов по отношению к различным органическим и неорганическим адсорбатам;
4. Установление закономерности адсорбции в водных растворах в зависимости от природы адсорбата и адсорбента.
5. Исследование медико-биологические свойств наноразмерных композиционных материалов.

#### **Научная новизна.**

1. Установлено, что не зависимо от природы среды диспергирования:  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$ ,  $C_2H_5OH$ , порошки имеют сходный фазовый состав: Fe,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ . Отличия наблюдали только в количественном соотношении фаз. При использовании в качестве среды диспергирования гексана был получен композиционный порошок, частицы которого состоят из металлического ядра, покрытого оболочкой  $Fe_3C$  и поверхностной пленкой гексагонального графита. Образцы порошков, полученные в растворе фосфорной кислоты и этиловом спирте, представляют собой крупные агрегаты первичных частиц, тогда как образцы, полученные в воде и гексане, неагрегированы. Это связано с особенностями строения первичных частиц и условиями их образования.
2. Предложен механизм формирования наноразмерных частиц при электроискровом диспергировании в жидких средах на основании экспериментальных данных по структуре частиц и термодинамического анализа возможных химических процессов. Показано, что формирование частиц происходит за счет термического воздействия импульсного разряда на межчастичные контакты стальных гранул с плавлением и испарением материала электродов. Образование частиц происходит за счет взаимодействия диспергированных нано- и микрочастиц металла с дисперсионной средой и ее компонентами при охлаждении.
3. Установлено, что порошок, полученный в гексане в условиях импульсного электроискрового диспергирования стальных гранул, обладает максимальной сорбционной емкостью по отношению к органическим адсорбатам с образованием прочного поверхностного комплекса. На основании полученных данных предложена модель адсорбции на наноразмерном композиционном сорбенте, учитывающая природу адсорбента и адсорбата, их заряды.

### **Практическая ценность.**

Разработана технология получения наноразмерных композиционных материалов на основе железа (Заявка в Роспатент №2011110866 с приоритетом от 22.03.2011г).

На основе предложенной технологии электроискрового диспергирования с использованием импульсного электрического разряда получены наноразмерные композиционные порошки на основе железа, которые используются для создания магнитных лекарственных форм при лечении онкологических заболеваний, а также в качестве сорбента в процессах очистки воды.

### **На защиту выносятся:**

1. Механизм получения композиционных материалов  $\text{Fe}_m\text{O}_n - \text{Fe}_3\text{C} - \text{Fe}$  в условиях электроискрового диспергирования стальных гранул в жидких средах.
2. Зависимость физико-химических свойств полученных композиционных порошков от природы среды диспергирования: воде, растворе фосфорной кислоты, растворе этилового спирта и гексане
3. Физико-химические характеристики процессов адсорбции эталонных красителей, лекарственных препаратов, неорганических примесей в воде на полученных образцах.

### **Апробация работы.**

- По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка ВАК.
- Основные результаты по теме диссертационной работы были доложены и обсуждены на: XLVII международной научной студенческой конференции Студент и научно-технический прогресс -2009 (г.Новосибирск), X Юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов Химия и химическая технология в XXI веке (г.Томск), VI, VII и VIII Международных конференциях студентов и молодых ученых Перспективы развития фундаментальных наук (г.Томск), VXI и V XII Международных научно-практических конференциях студентов и молодых ученых Современные техника и технологии СТТ 2010(г. Томск), II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы -2010: Беларусь-Россия- Украина (г.Киев)» .
- Заявка №2011110866 (приоритет от 22.03.2011г) на патент «Способ получения железоуглеродных наночастиц и устройство для его осуществления».

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, включающего 160 наименований; содержит 137 страниц машинописного текста и включает содержит 37 рисунков, 23 таблицы и 2 приложения.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика и анализ современного состояния проблемы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризована общая структура диссертации.

**Первая глава** проведен анализ состояния научных и практических работ по теме исследования. Изучению продуктов электрической эрозии посвящены статьи Головейко А.Г., Намитокова К.К., Авсеевича О.И., Некрашевича И.Г. и др.

Дан анализ литературных источников по различным способам получения магнитных наноразмерных композиционных материалов. Рассмотрены преимущества применения метода импульсного электрического диспергирования для получения наноразмерных композиционных материалов, обладающих магнитными свойствами. Систематизированы литературные данные по исследованию процессов, происходящих в жидких средах за счет диспергирования металлов при действии импульсного электрического разряда. Описаны способы получения лекарственных форм с использованием магнитных наноразмерных материалов. Проанализированы преимущества и недостатки этих способов. На основании чего были сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе** описаны экспериментальная установка, приборы и материалы, методики получения и исследования физико-химических свойств композиционных порошков.

Экспериментальная установка состоит из реактора и импульсного источника питания. В качестве загрузки использовали сферические гранулы из стали марки Ст3. К внешним электродам прикладывалось импульсное напряжение с амплитудой 500 В - 1000 В длительностью импульса 15 мкс, энергия импульса составляла 0,5 – 1 Дж/импульс, частота следования импульсов — 400 Гц. Максимальный ток разряда составлял 100 - 250 А. Средами для диспергирования служили: дистиллированная вода (образец А), 96% раствор этилового спирта (образец В), 10% раствор фосфорной кислоты (образец С) и гексан (образец D). В результате электроэрозии получалась суспензия, которую центрифугировали для разделения по размеру (рис.1), осадки высушивали при 60 °С и прокаливали при 150°С.

Содержание различных состояний железа определяли фотоколориметрически с использованием КФК-2-МП. Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) , применяя дифрактометр Shimadzu XRD-6000 (  $\text{Cu } K\alpha$ - излучение). Из полученных дифрактограмм, кроме фазового состава, определяли размеры областей когерентного рассеяния ( $D_{\text{ОКР}}$ ) и внутренние упругие напряжения ( $\Delta d/d$ ). Дополнительные сведения о фазовом составе образцов, их морфологии, о распределении частиц по размерам получали с использованием метода просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, (микроскоп ЭМ-125 и микроскоп EVO 50 XVP, Новосибирск, Институт катализа СО

РАН). Параметры процесса окисления нанопорошков железа при нагревании в атмосфере сухого воздуха определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600.

Площади удельной поверхности образцов ( $S_{уд}$ ) были определены по величине десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorbi-3М. Удельную намагниченность (М) образцов определяли при изменении магнитного поля в диапазоне от 0 до 10 кЭ с использованием импульсной методики измерения. ИК – спектры диффузного отражения были получены с использованием спектрофотометра Nicolet 5700 в диапазоне 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$ . Значение заряда поверхности ( $\xi$ -потенциал) определяли по методике движущейся границы в 0,9% растворе NaCl при напряженности постоянного электрического поля 5 В/м.

В качестве адсорбатов использовали: катионный краситель (метиленовый голубой,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot\text{HCl}$ ) (МГ); анионный - (эозин,  $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4$ ) (ЭО); противоопухолевые препараты: гидрохлорид доксорубицина ( $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_{11}\cdot\text{HCl}$ ) (ДР); гидрохлорид гемцитабина (гемзар,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4\cdot\text{HCl}$ ) (ГЕМ); фторурацил ( $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{FN}_2\text{O}_2$ ) (ФУ); циклофосфан ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ ) (ЦФ).

Процесс адсорбции проводили при 18 - 60 °С в течение 48 ч в статическом режиме. Исходную и равновесную концентрации адсорбатов определяли фотометрически с использованием прибора Apel PD-300UV при аналитических длинах волн.

Растворение порошков проводили в модельных растворах: аминокислот (аминоплазмаль Е и нутрифлекс, производитель Б.Браун, Германия), а также в плазме человеческой крови, фосфатном буфере, растворе 0,9% хлорида натрия. Эксперимент проводили, выдерживая порошки железа в модельных растворах при температуре 37 °С в течение 3 суток.

На основании проведенного анализа литературных источников, общих подходов при получении композиционных материалов, исследования их параметров (физико-химических, структурных, композиционных) была составлена структурно- методологическая схема научно- исследовательской работы, согласно которой была выполнена данная работа.

**В третьей главе** представлена технология получения наноразмерных композиционных материалов на основе железа, приведен расчет технологических параметров (плотность тока, напряжение и др) процесса получения композиционных материалов.

Определены энергетические затраты на эрозию металлических гранул при действии на них импульсных электрических разрядов. Показано, что по значению энерговклада процесса диспергирования, электроэрозия близка к процессам электровзрыва металлических проводников в атмосфере кислорода.

Приведены данные исследования фазового состава и структуры полученных порошков. Полученные результаты исследования структурных параметров образцов приведены в таблице 1.

Как видно из результатов РФА (таблица 1), образцы, полученные в водных растворах, а также в спирте, по фазовому составу аналогичны друг другу. Отличия наблюдали только в количественном соотношении фаз. Для образца D характерно образование фазы  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Дополнительно к фазам, определенных с помощью метода РФА, в образцах С и D с использованием дифракции электронов определены: для образца С — карбонат и гидрокарбонат железа. Для образца D обнаружена фаза гексагонального графита — она, вероятно, находится на поверхности частиц и составляет малую долю образца. Появление фазы графита свидетельствует о реакции пиролиза гексана в ходе электроискрового диспергирования. Последнее подтверждается данными ИК-спектроскопии. Для образца В при проведении РФА не обнаружена фаза фосфатов, тогда как данные ИК-спектроскопии подтверждают ее наличие. Очевидно, что при получении данного образца происходило формирование только поверхностных фосфатов.

Таблица 1. Состав и свойства электроэрозионных порошков

| Образец<br>(среда) | Фазовый состав          |                      |                          |                     | $S_{\Sigma}$<br>( $S_m$ ),<br>$\text{м}^2/\text{г}$ | М,<br>э.е.м/г<br>(при $H=5$ кЭ) |
|--------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
|                    | Фаза                    | Содержание,<br>об. % | $D_{\text{ОКР}}$ ,<br>нм | $\Delta d/d$ ,<br>% |                                                     |                                 |
| А(вода)            | $\alpha\text{-Fe}$      | 16,9                 | 140                      | 0,04                | 50,7<br>(57,6)                                      | 92,28                           |
|                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 66,7                 | 23                       | 0,18                |                                                     |                                 |
|                    | $\text{FeOOH}$          | 16,4                 | 13                       | 0,12                |                                                     |                                 |
| В(фосф.кислота)    | $\alpha\text{-Fe}$      | 42                   | 120                      | 0,1                 | 38,5<br>(58,4)                                      | 19,54                           |
|                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 41,2                 | 14                       | 0,14                |                                                     |                                 |
|                    | $\text{FeOOH}$          | 16,5                 | 14                       | 0,75                |                                                     |                                 |
| В(спирт)           | $\alpha\text{-Fe}$      | 29,3                 | 60                       | 0,08                | 19,5<br>(69,6)                                      | 43,54                           |
|                    | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 58,1                 | 16                       | 0,13                |                                                     |                                 |
|                    | $\text{FeOOH}$          | 12,6                 | 10                       | 0,6                 |                                                     |                                 |
| D(гексан)          | $\alpha\text{-Fe}$      | 42,6                 | 60                       | 0,58                | 55,2<br>(55,7)                                      | 83,28                           |
|                    | $\text{Fe}_3\text{C}$   | 54,3                 | 9                        | 0,71                |                                                     |                                 |

Морфология образцов, определенная из данных ЭМ, в целом схожа для всех образцов: наблюдаются в различных пропорциях первичные сферические частицы  $\alpha\text{-Fe}$  с распределением по диаметру от 10 до 140 нм, распределение по размеру приведено на рис.1.

Приведённые в таблице данные относятся к порошкам, которые после высушивания при  $150^\circ\text{C}$  хранили на воздухе в течение 10 дней. В свежеполученных (срок хранения не более 2 ч) и не высушенных образцах А содержание металлического железа составляла около 90 %, то есть этот образец наиболее быстро окисляется на воздухе, покрываясь оксидами и гидроксидами. Для других образцов значительного изменения состава при хранении не происходило, что связано с тем, что поверхность образца В покрыта фосфатами, образцов С и D — карбонатами и карбидами, соответственно. Это свидетельствует об их высокой устойчивости к процессам окисления.



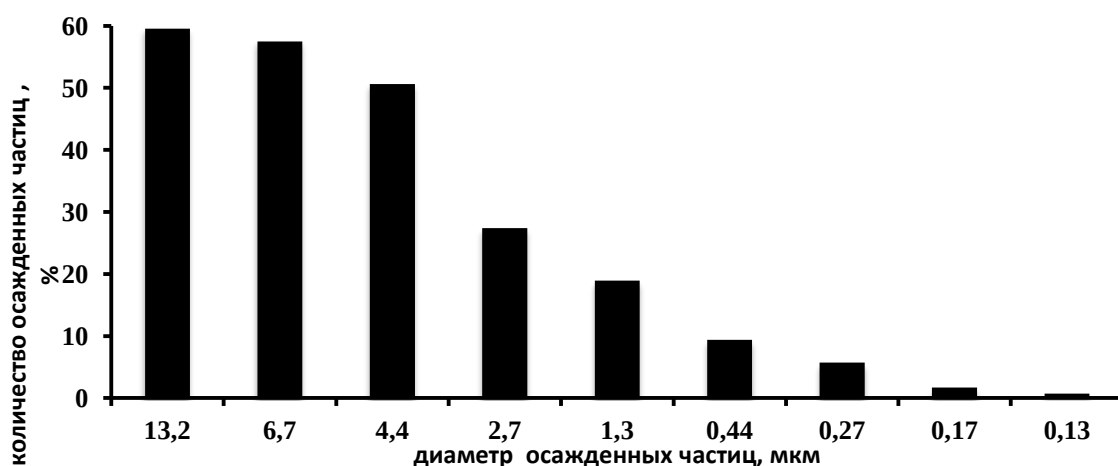


Рис.1. Гистограмма распределения в поле действия центробежных сил частиц порошка, полученного в воде.

Частицы образцов В и С агрегированы, но при ультразвуковом диспергировании образцов в различных растворах агрегаты легко разрушаются, образуя устойчивые суспензии (рис.2.б и 3.в). Частицы образцов А и D представляют отдельные шарообразные частицы (рис.2.а и 2.г).

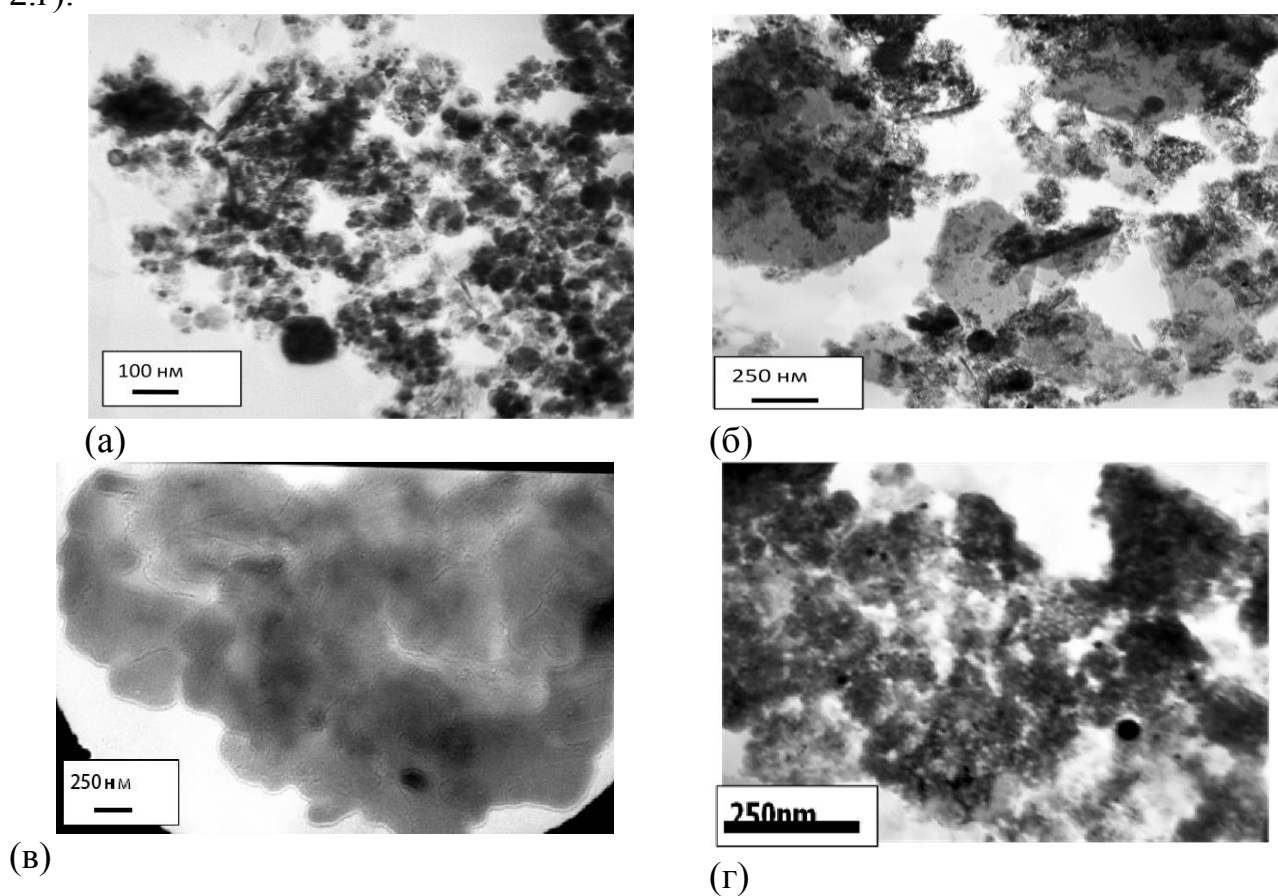


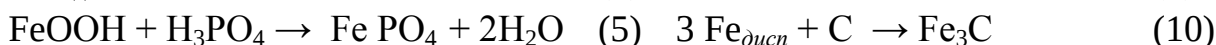
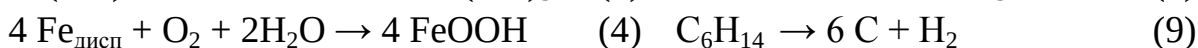
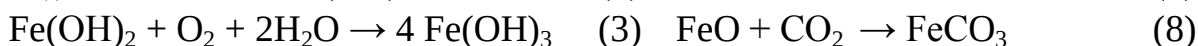
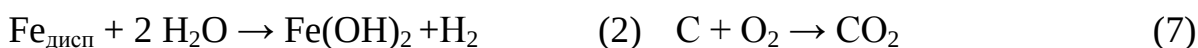
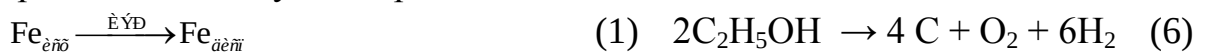
Рис.3. Электронные микрофотографии образцов, полученных методом электроискрового диспергирования: а – в воде; б – в фосфорной кислоте; в – в этиловом спирте; г – в гексане.

По своим магнитным свойствам синтезированные порошки — типичные мягкие ферромагнетики, что соответствует результатам исследования фазового состава образцов. Высокое значение величины удельной намагниченности (таблица 1) позволяет сделать вывод о возможности использования образцов в качестве магнитоуправляемой системы при небольших напряженностях внешнего магнитного поля.

Рассмотрен механизм формирования наночастиц при воздействии импульсного электрического разряда в слое металлических гранул в жидких средах и термодинамические аспекты протекания данных процессов: неравновесность, импульсный нагрев, деструкция среды диспергирования.

При действии импульсов тока на металлические гранулы энергия импульса в основном воздействует на контакт между гранулами, при этом происходит нагрев и отрыв от гранул частичек металла. Очевидно, что конкретный механизм отрыва и размеры частичек будут зависеть от величины удельного энерговклада и скорости подвода энергии. Это может быть испарение металла, его плавление и разбрызгивание, механический отрыв микро- и наночастиц. При использованных параметрах ИЭР в первичном процессе наиболее вероятно образование частиц продуктов эрозии за счет испарения и взаимодействия со средой диспергирования.

Представлены термодинамические аспекты протекания импульсного электрического разряда в жидких средах. На основании полученных данных по исследованию продуктов электроэрозии в жидких средах можно представить следующие реакции:



Для представленных выше процессов были рассчитаны термодинамические параметры, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций.

| №  | $\Delta H_p$ , кДж/моль | $\Delta S_p$ , Дж/моль·К | $\Delta G_p$ , кДж/моль | T, К       |
|----|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------------|
| 2  | - 7,29 - (-71,74)       | 118,5 - 0,1              | -7...(-71)              | 300 -900   |
| 3  | -548,1 - (-579,8)       | -997,8 – (-1054,6)       | -248...258              | 300 -900   |
| 4  | -1810,3- (-1803,3)      | -243,3 – (232,6)         | -1737 – (-1539)         | 300 -900   |
| 5  | - 2492,7 – (- 2487,9)   | 484,9 – 503,6            | -2634 – (-2640)         | 293 - 303  |
| 6  | 410,9 – 39,6            | -932,4 – (-1070,5)       | -2639 – (-3096)         | 300 -1000  |
| 7  | 71,5 – 81,4             | -30,9 - 24               | 9 – (-23)               | 300 - 1000 |
| 8  | -86,8 –(- 97,4)         | -189,4 – (-211)          | -29 – 92                | 300 - 1000 |
| 9  | 198,6 – 171,1           | -131,9 – (-79,9)         | 238 -250                | 300 - 1000 |
| 10 | 20,9 – (-52,4)          | 21,3 – (-30,5)           | 145,5 – (-21,9)         | 300 - 1000 |

Локальная температура может быть высокой, поэтому за счёт энергии ИЭР и за счёт экзотермической реакции окисления, получающиеся

гидроксиды могут разлагаться частично (до оксигидроксидов) или полностью (до оксидов). То есть продуктами могут быть –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}(\text{OH})$ , в случае использования в качестве среды диспергирования фосфорной кислоты это могут быть фосфаты(5), при использовании органических жидкостей - карбиды (среда диспергирования гексан (10)) и карбонаты (среда диспергирования - этиловый спирт (8))

Исходя из представленных в таблице данных зависимости  $\Delta G$  от температуры, следует выделить четыре типа термодинамически возможных реакций, происходящих при ИЭР (рис.3).

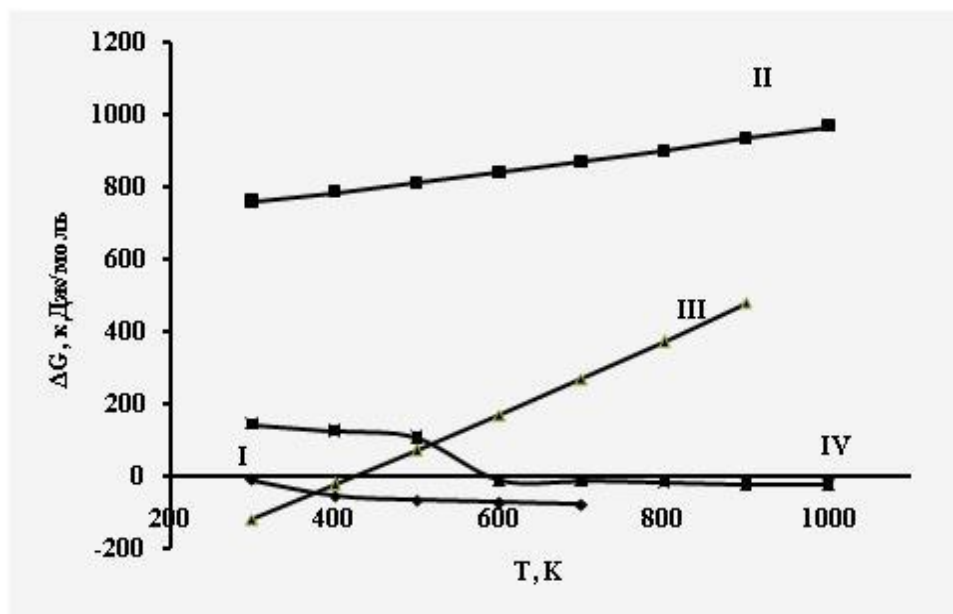


Рис.3. Зависимость  $\Delta G$  (кДж/моль) от температуры  $T$  (К): I – реакция тип I; II – реакция тип II; III – реакция тип III; IV – реакция тип IV. Точность определения  $\pm 10\%$ .

**Тип I.**  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Эти реакции термодинамически возможны при любых температурах (реакции 2 и 5).

**Тип II.**  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ . Подобные реакции обратимы и протекают при высокой температуре в прямом направлении, а в обратном - при низкой (реакции 6 и 9).

**Тип III.**  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ . Подобные реакции обратимы и протекают при низкой температуре в прямом направлении, а в обратном - при высокой (реакции 3,4 и 8).

**Тип IV**  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Такие реакции протекают при высоких температурах в прямом направлении, а при низких - в обратном (реакции 7 и 10).

**В четвертой главе** приведены результаты исследований сорбционных свойств полученных порошков.

Для всех образцов были получены изотермы адсорбции лекарственного препарата доксорубина (ДР). Изотермы адсорбции ДР хорошо описываются уравнением Ленгмюра.

Это свидетельствует об адсорбции на энергетически однородных центрах с образованием прочных поверхностных соединений с ДР. Из полученных изотерм были рассчитаны константы адсорбции и значения максимальных сорбционных емкостей для всех полученных образцов, результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Адсорбционные свойства образцов

| Образец         | $A_{\infty} \cdot 10^{-6}$ , моль/г | $A_{\infty}$ , молекул/м <sup>2</sup> | K, л/моль        |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| A(вода)         | 15,6                                | $1,8 \cdot 10^{17}$                   | $1,6 \cdot 10^5$ |
| B(спирт)        | 35,7                                | $5,57 \cdot 10^{17}$                  | $2,6 \cdot 10^5$ |
| C(фосф.кислота) | 45,5                                | $1,4 \cdot 10^{17}$                   | $1,9 \cdot 10^5$ |
| D(гексан)       | 83,3                                | $8,8 \cdot 10^{17}$                   | $7,5 \cdot 10^5$ |

Как видно из приведенных данных, образец D (железоуглеродный сорбент - ЖУС), полученный в среде диспергирования гексан обладает максимальной сорбционной емкостью. В связи с этим, данный образец был выбран в качестве объекта дальнейших исследований.

Приведены результаты исследования влияния температуры прогрева на сорбционные свойства железоуглеродного сорбента (ЖУС). Для изучения физико-химических свойств образца был использован метод термогравиметрии с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы. Как видно из рис.4, при температуре 150 °С происходит вскрытие углеродной оболочки покрывающей металлическую частицу с образованием диоксида углерода и частичным окислением металлического ядра с образованием оксидов двух и трехвалентного железа. Формирование оксидной фазы подтверждается также данными ИК-спектроскопии: обнаружены полосы поглощения области 450...550 см<sup>-1</sup>.

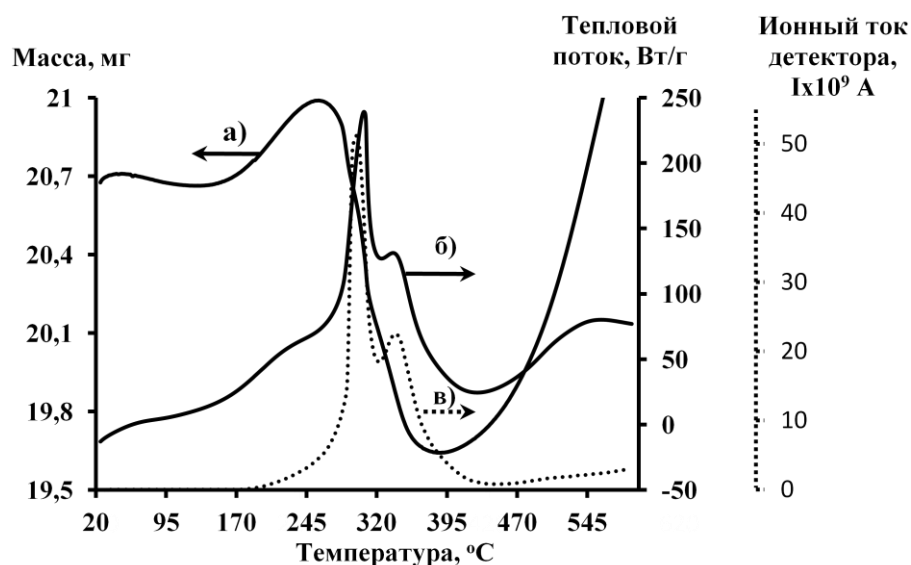


Рис 4. Зависимость ТГ (а), ДСК (б) и относительного содержания CO<sub>2</sub> в газовой фазе (в) образца D при линейном нагреве (20 град./мин) в воздухе.

Таким образом, на основании исследований сорбционных свойств и физико-химических свойств показано, что лучшим образцом для адсорбции доксорубина является система с металлическим ядром, закрытая углеродной оболочкой. Доксорубин эффективно сорбируется на углеродной оболочке, что также подтверждается адсорбцией препарата на активированном угле. При окислении углеродной оболочки происходит формирование оксидного слоя и уменьшение сорбционной активности синтезированных образцов. Поэтому перед проведением экспериментов ЖУС нужно прокалывать при температурах не выше 150°C.

Рассмотрено определение количества активных адсорбционных центров на ЖУС методом потенциометрического титрования. Полученные данные приведены в таблице 4. Согласно полученным изотермам сорбции  $H^+$  и  $OH^-$ , сорбционная емкость ЖУС по ионам водорода больше, это определяет отрицательный заряд поверхности.

По полученным данным была построена зависимость  $\Delta pH - pH$  из которой было определено значение  $pH$  изоионного состояния, оно составило 6,8. Данная величина совпадает с полученным значением  $pH$  изоэлектронного состояния, которое составляет 6,6. Это свидетельствует о том, что сорбционные и электрокинетические свойства ЖУС определяются только процессами диссоциации поверхностных гидроксидных групп.

В таблице 4 приведены значения максимальных сорбционных емкостей по различным адсорбатам, определенным из изотерм сорбции.

Таблица 4. Количество адсорбированных частиц на образце D.

| Адсорбат                                   | $[OH^-]$            | $[H^+]$             | $[DP]$              |
|--------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Число адсорбированных частиц, молек/ $m^2$ | $0,9 \cdot 10^{20}$ | $1,5 \cdot 10^{20}$ | $0,9 \cdot 10^{18}$ |

Как видно из табл.4, число адсорбированных ионов  $OH^-$  и  $H^+$  на два порядка выше числа адсорбированных частиц ДР. Полученные значения можно объяснить тем, что ионы  $H^+$  и  $OH^-$  свободно проникают во все поры сорбента, тогда как крупные молекулы ДР адсорбируются на поверхности.

Исследованы скорости изменения концентрации ДР при адсорбции на D при различных температурах. Полученные кинетические зависимости описываются кинетическим уравнением псевдо-первого порядка. Из полученных зависимостей рассчитаны значения констант скоростей адсорбции и десорбции, энергии активации данных процессов. Значение константы адсорбции ( $K_{адс} = 0,032 \text{ мин}^{-1}$ ) много больше константы десорбции ( $K_{дес} = 0,0008 \text{ мин}^{-1}$ ), что свидетельствует о том, что данный процесс практически не обратим.

По значению величины энергии активации равной 29 кДж/моль можно предположить, что процесс адсорбции лимитируется стадией химического взаимодействия доксорубина с поверхностью ЖУС. Это свидетельствует об адсорбции на энергетически однородных центрах с образованием прочных

поверхностных соединений с ДР. Это также подтверждается и данными ИК-спектроскопии диффузного отражения и десорбционными исследованиями.

Действительно, для ЖУС спектр органических молекул, адсорбированных на носителях, значительно отличаются от их спектров в индивидуальном состоянии: валентные колебания  $\text{CH}_3$ -групп  $\nu$  -  $1020 \dots 1030 \text{ см}^{-1}$  (у гемзара таких функциональных групп нет), характеристические полосы деформационных колебаний связи С-Н (группа полос в области  $950 \dots 550 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, согласно данным ИК-спектров адсорбатов можно сделать предположение об образовании прочного соединения с поверхностью.

Рассмотрен механизм процесса адсорбции органических веществ на железоуглеродном сорбенте. Для исследования механизма адсорбции на ЖУС были проведены эксперименты по адсорбции органических веществ (доксорубицин, гемзар, фторурацил, циклофосфан, метиленовый голубой и эозин). В соответствии со структурой используемых адсорбатов доксорубицин, гемзар и метиленовый голубой в водном растворе диссоциируют с образованием органических катионов. Фторурацил и эозин диссоциируют в воде с формированием органических анионов, а циклофосфан – электронейтральная молекула. Данные по адсорбции препаратов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Сорбционные характеристики и заряд поверхности железоуглеродного сорбента

| Образец | Сорбционные характеристики |                   | $\xi$ -потенциал, мВ |
|---------|----------------------------|-------------------|----------------------|
|         | $A \cdot 10^{-6}$ , моль/л | K, л/моль         |                      |
| ЖУС     | –                          | –                 | –71                  |
| ЖУС+ДР  | 83,3                       | $7,5 \cdot 10^5$  | +22                  |
| ЖУС+ГЕМ | 500                        | $5,2 \cdot 10^3$  | +34                  |
| ЖУС+МГ  | 100                        | $7,69 \cdot 10^2$ | +35                  |

Из представленных в таблице 5 адсорбционных данных видно, что для катионных адсорбатов (доксорубицин, гемзар, метиленовый голубой) характерны высокие значения сорбции. Электронейтральные (циклофосфан) и анионные (эозин, фторурацил) формы адсорбатов не сорбируются. Таким образом, процессы адсорбции по значениям зарядов поверхности и органических ионов соответствуют электростатическому механизму.

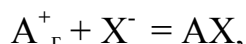
Для определения влияния поверхностного заряда железоуглеродного наноразмерного порошка на его сорбционные свойства был измерен его  $\xi$ -потенциал, а также потенциал железоуглеродного наноразмерного порошка с различным количеством адсорбированного доксорубицина. Как видно из табл 7., он имеет отрицательное значение. Это согласуется с фактом адсорбции на ЖУС таких органических катионов как ДР ( $[\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_{11}]\text{H}^+$ ), МГ ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}]\text{H}^+$ ) и ГЕМ ( $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4]\text{H}^+$ ).

При увеличении концентрации адсорбированного доксорубицина наблюдается постепенное изменение значения  $\xi$ -потенциала и при

концентрации ДР более  $16 \cdot 10^{-6}$  моль/г происходит смена знака заряда поверхности.

Таким образом, в случае адсорбции крупных органических ионов на заряженной поверхности, лимитирующей стадией является диффузия одноименно заряженных ионов к границе слоя Гуи:  $A^+ \rightarrow A^+_{\Gamma}$ , где  $A^+$  - органический катион,  $A^+_{\Gamma}$  - органический катион, находящийся в слое Гуи.

Энергия активации этой стадии складывается из энергии активации диффузии адсорбата и энергии кулоновского отталкивания в диффузном слое Гуи-Чепмена. Таким образом,  $E_{a\text{общ}} = E_D + zF\xi \approx 29$  кДж/моль. Вторая стадия - хемосорбирование адсорбата - протекает быстро и практически необратимо:



её энергия активации определяется образованием донорно-акцепторной связи. Переход электронной пары карбонильного кислорода и(или) аминокгруппы на незанятую d-орбиталь атома железа не требует энергии, то  $E_a$  определяется энергией десорбции молекулы воды.

**В пятой главе** предложены возможности применения железоуглеродного сорбента.

Приведены результаты медико - биологических исследований, полученных на композиционных материалах без адсорбированного и с адсорбированным доксорубицином, а также приведена их сравнительная характеристика действия с индивидуальным доксорубицином. Полученные результаты представлены на диаграмме (рис.4).

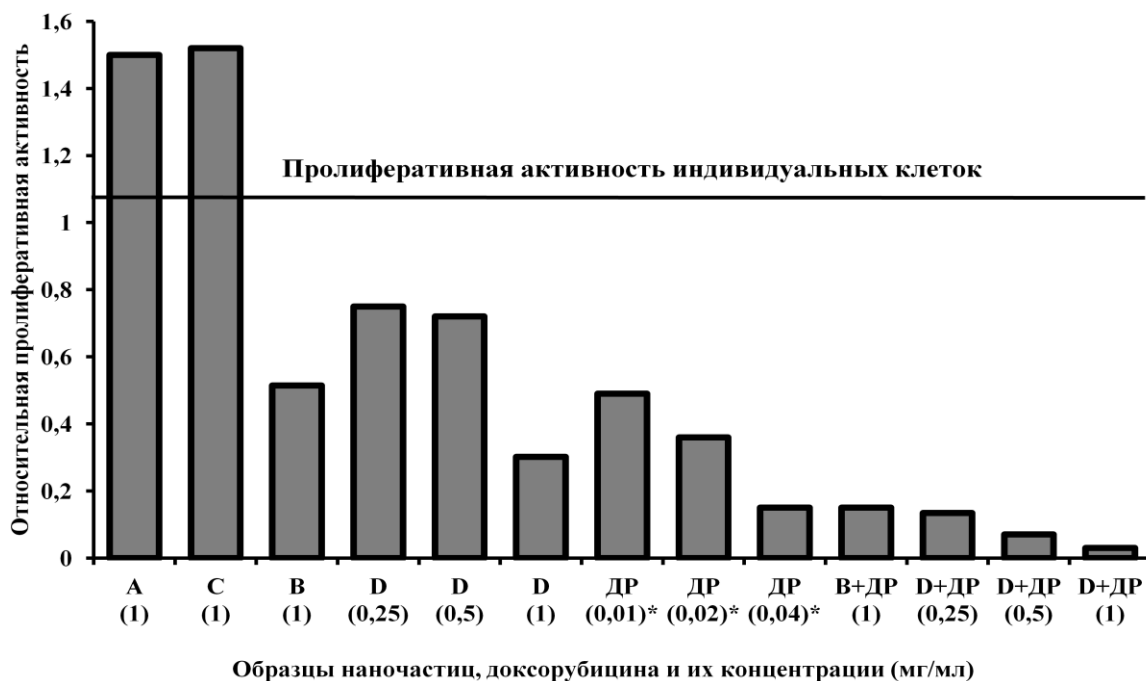


Рис.4. Пролиферативная активность клеток карциномы Эрлиха после воздействия композиционных материалов без адсорбированного доксорубицина (А, В, С, D), с адсорбированным доксорубицином (В+ДР, D+ДР), а также индивидуального доксорубицина (ДР).

\* концентрация ДР соответствует количеству адсорбированного препарата на D+ДР

Эксперименты были проведены в НИИ онкологии СО РАМН, где на модельной системе клеток карциномы Эрлиха было исследовано медико-биологическое действие полученных порошков. Как видно из рис.4, образцы В и D обладают собственной противоопухолевой активностью, этот эффект усиливается при адсорбции на них ДР. При этом сам ДР обладает цитостатическим действием, а образец D с адсорбированным ДР – цитолитическим.

Для решения задач, связанных с выведением порошков железа из организма, необходимо, прежде всего, иметь четкое представление о биотрансформации порошка железа, которая может играть также важную роль при десорбции лекарственных препаратов в организме человека. Поэтому были проведены эксперименты по растворению железоуглеродного сорбента в плазме человеческой крови, растворах аминокислот (аминоплазмаль и нутрифлекс) и модельных растворах (фосфатный буфер и 0,9% раствор хлорида натрия).

Было установлено, что порошки не растворяются в фосфатном буфере и растворе 0,9% хлорида натрия. Наночастицы образца D растворяются только в растворах аминокислот и плазме крови. Кинетические зависимости растворимости наночастиц представлены на рис.5. Высокую растворимость в этих случаях можно связать с образованием комплексных соединений между железом и аминокислотами или аминокислотными радикалами в составе белков.

При аппроксимации полученных данных растворения порошка в плазме крови было определено время его полного растворения, которое составляет около 10 суток, что вполне приемлемо для использования подобных лекарственных форм.

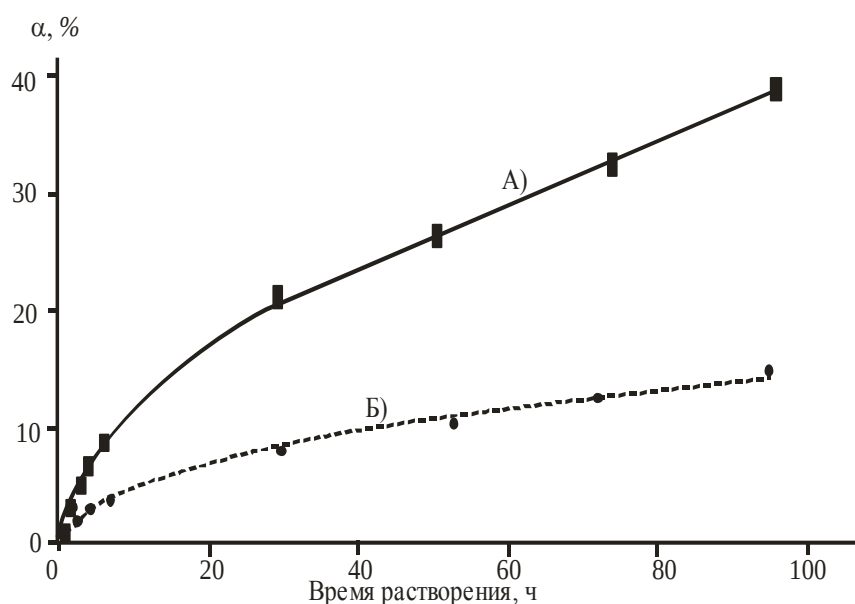


Рис.5. Степень растворения (α) нанопорошка а) в плазме человеческой; б) в аминоклазме Е.



Исследована возможность применения железоуглеродного сорбента в процессах водоочистки. Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства ЖУС относительно неорганических ионов: были проведены эксперименты по сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . На рис. 6 представлены изотермы сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  на ЖУС. Выбор вышеперечисленных примесей связан с конкретным составом загрязнителей питьевых вод.

Из полученных изотерм были определены значения максимальной сорбционной емкости, результаты приведены в табл. 6.

Если сравнить результаты с полученными на волокнистом оксиде алюминия [2] (с учетом площади удельной поверхности), то значение сорбционной емкости для  $\text{Ni}^{2+}$  на ЖУС в 15 раз выше, для  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - в 3 выше, а для  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  в 30 раз выше, чем на  $\text{AlOOH}$ .

Как видно из табл. 6 максимальная сорбционная емкость ЖУС наблюдается при сорбции  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

Таблица 6. Адсорбция на железоуглеродном сорбенте

| Адсорбируемые частицы        | $A_{\text{max}}$ ЖУС<br>(уд. поверхность $55 \text{ м}^2/\text{г}$ ) |                                      | $A_{\text{max}}^*$ ( $\text{AlOOH}$ )<br>(уд. поверхность $400 \text{ м}^2/\text{г}$ ) |                                      |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                              | ммоль/г                                                              | молекул/ $\text{м}^2 \times 10^{18}$ | ммоль/г*                                                                               | молекул/ $\text{м}^2 \times 10^{18}$ |
| $\text{Ni}^{2+}$             | 0,32                                                                 | 3,50                                 | 0,15                                                                                   | 0,22                                 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 0,05                                                                 | 0,54                                 | 0,13                                                                                   | 0,19                                 |
| $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$   | 0,44                                                                 | 4,80                                 | 0,11                                                                                   | 0,16                                 |

\* - результаты взяты из [2]

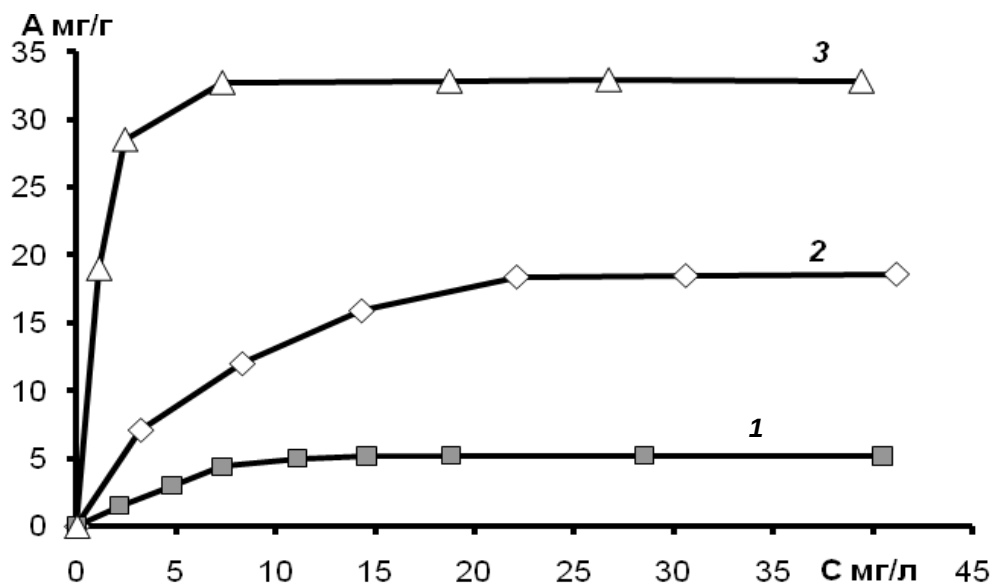


Рис. 6. Изотермы адсорбции ионов 1 -  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , 2 -  $\text{Ni}^{2+}$ , 3 -  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  на железоуглеродном сорбенте



размеру частиц. Далее полученный осадок после центрифугирования ( 5000-10000 об/мин) высушивали (5), после чего подвергли магнитной сепарации (6), после которой крупная фракция (13мкм – 440 нм) используется для процессов водоочистки, а мелкая (менее 440нм) – для использования в медицинских целях . Дисперсионная среда, отделенная от твердых частиц, насосом (7) подается в реактор (2), где происходит автоматический контроль ее уровня (8) в реакторе и производится доливка из резервуара (9) до необходимого уровня. Загрузка стальной дробы производится через каждые 56 часов.

Разработанная технологическая схема позволяет получать получать наноразмерные композиционные материалы, различные по составу и свойствам, одностадийно, исключая стадию дополнительной активации поверхности. Использование предложенной схемы получения наноразмерных магнитоуправляемых композиционных материалов обеспечивает повышение размерной однородности, магнитной восприимчивости и увеличения удельной поверхности полученных наночастиц.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

1. Предложенная технология электроискрового диспергирования с использованием импульсного электрического разряда позволяет получать композиционные порошки, а также обеспечивает повышение размерной однородности, магнитной восприимчивости и увеличения удельной поверхности полученных наночастиц за счет введения дополнительных операции фракционирования твердой фазы по размеру (размер частиц варьируется от единиц нанометров до единиц микрон, наибольший размер составляет 5–10 мкм) и магнитной сепарации.
2. Порошки, полученные в фосфорной кислоте и этиловом спирте представляют собой крупные агрегаты, тогда как, полученные в воде и гексане –неагрегированы и имеют правильную шарообразную форму.
3. Порошки, полученные в воде и растворе этилового спирта имеют на поверхности оболочку, состоящую из оксидов железа, тогда как, полученные в растворах фосфорной кислоты и гексана покрыты оболочкой, состоящей из фосфатов и карбидов железа и гексагонального графита, соответственно, что подтверждено данными ИК – спектроскопии, РФА, электронной микроскопии.
4. Наибольшей сорбционной емкостью (83,3 мкмоль/г) обладает образец, полученный при использовании в качестве среды диспергирования гексана. Вся совокупность свойств делает данный образец наиболее перспективным для практического использования.
5. Адсорбционные процессы на железоуглеродном сорбенте протекают с образованием прочных поверхностных химических соединений по донорно-акцепторному механизму. Полученные экспериментальные данные по адсорбции органических молекул, изменения дзета-потенциала частиц дают

возможность прогнозирования процессов взаимодействия наночастиц с различными адсорбатами.

**6.** Применение образца, полученного в гексане, позволяет создавать максимально возможную концентрацию лекарственного препарата в зоне лечебного воздействия, с последующим растворением и выводом из организма. Также эффективно применение этого сорбента в процессах водоочистки от ионов тяжелых металлов.

#### **Список цитируемой литературы**

1. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 75. – № 5. – С. 474–500
2. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б. // Химия и химическая технология, 2011, том 54 вып. 3, С. 36-39.

#### **Публикации по теме работы:**

##### **Статьи в центральной печати (перечень ВАК)**

1. Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л., Митькина В.А. Магнитный носитель для доксорубина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета, 2009. - т.314 - № 3. - с. 50-54
2. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л. Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химические свойства и взаимодействие с доксорубином и плазмой крови // Перспективные материалы, 2010. - т. - № 4. - с. 49-55
3. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных наночастицах // Известия Томского политехнического университета, 2010. - т.317 - № 3. - с. 29-33
4. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных наночастицах // Известия Томского политехнического университета, 2011. - т.319 - № 3. - с. 24 - 27.

##### **Другие публикации:**

5. Митькина В.А., Синицына Е.А., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Сорбция доксорубина на композитных наноразмерных порошках железа // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V международной конференции студентов и молодых учёных - Томск, 20-23 мая 2008. - Томск: ТПУ, 2008. - с. 171-174
6. Францина Е.В., Митькина В.А. Сорбционные возможности наноразмерных магнитных порошков на основе железа с модифицированной поверхностью // Современные техника и технологии: Труды XIV

- Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых - Томск, 24-28 марта 2008. - Томск: ТПУ, 2008. - с. 116-117
7. Митькина В.А. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа //Международный форум по нанотехнологиям: Сборник тезисов докладов - Москва, 2-5 декабря 2008. - Москва: , 2008. - с. 596-597
8. Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Митькина В.А., Булдаков М.А., Литвяков Н.В., Рудык Ю.В., Нечаев К.А., Тузиков С.А., Чердынцева Н.В. Магнитные наноразмерные носители доксорубина, полученные импульсным электрическим разрядом в жидких средах //Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение (V Ставеровские чтения): Труды научно-технической конференции с международным участием - Красноярск, 15-16 октября 2009. - Красноярск: ИПК СФУ, 2009. - с. 436-437
9. Митькина В.А., Спиридонова А.А. Магнитные наноразмерные носители, полученные импульсным электрическим разрядом в жидких средах //Студент и научно-технический прогресс -2009: Материалы XLVII международной научной студенческой конференции - Новосибирск, 11-15 апреля 2009. - Новосибирск: НГУ, 2009. - с. 41
10. Митькина В.А. Химическая трансформация магнитных носителей лекарственных препаратов в модельных растворах и плазме крови //Сибирский онкологический журнал, 2009. - т. - № S1. - с. 136-137
11. Митькина В.А., Спиридонова А.А. Химическая биотрансформация магнитного носителя для лекарственных препаратов в биологических жидкостях //Химия и химическая технология в XXI веке: Сборник материалов X Юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, 13-15 мая 2009. - Томск: ТПУ, 2009. - с. 41
12. Митькина В.А., Спиридонова А.А. Разработка магнитных наноструктурных материалов на основе железа как потенциальных носителей для доставки лекарств //Перспективы развития фундаментальных наук: Труды VI Международной конференции студентов и молодых ученых - Томск, 26-29 мая 2009. - Томск: ТПУ, 2009. - с. 426-429
13. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Митькина В.А. Синтез противоопухолевых препаратов на основе наноразмерных железокарбидных частиц //Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз: Тезисы докладов семинара с междунар участием - Новосибирск, 4-7 октября 2010. - Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2010. - с. 9-10
14. Митькина В.А. Изучение влияния температуры прогрева наноразмерных частиц железа и среды диспергирования на их физико-химические свойства [Электронный ресурс] //Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VI Международной конференции студентов и молодых ученых - Томск, 20–23 апреля 2010. - Томск: ТПУ, 2010. - с. 338-340

15. Митькина В.А. Изучение влияния температуры прогрева наноразмерных частиц железа и среды диспергирования на их физико-химические свойства [Электронный ресурс] //Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VI Международной конференции студентов и молодых ученых - Томск, 20–23 апреля 2010. - Томск: ТПУ, 2010. - с. 338-340
16. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Ан В.В. Исследование состояния поверхности и механизма адсорбции на железосодержащих электроразрядных материалах //Наноматериалы и технологии. Наноструктурированные системы в физике конденсированного состояния. Техника и технология наноматериалов: Сборник трудов 3-й Всероссийской научной конференции с международным участием - Улан-Удэ, 26–28 августа 2010. - Улан-Удэ: БГУ, 2010. - с. 131-137
17. Митькина В.А., Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. Получение и использование магнитоуправляемых наноматериалов для адресной доставки лекарственных препаратов //Наноструктурные материалы -2010: Беларусь-Россия- Украина: Тезисы докладов II Международной научной конференции - Киев, 19-22 октября 2010. - Киев: Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова, 2010. - с. 675
18. Митькина В.А. Изучение сорбционных свойств магнитоуправляемых наноразмерных порошков и взаимодействие их с доксорубицином и плазмой человеческой крови //Современные техника и технологии: Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых - Томск, 12–16 апреля 2010. - Томск: ТПУ, 2010. - с. 347-348
19. Митькина В.А. Исследование механизма адсорбции на наноразмерных сорбентах на основе железа, полученных методом импульсного электрического //Современные техника и технологии: Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых - Томск, 18–22 апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011. - с. 421-422
20. Митькина В.А., Е.В.Куколь, Е.В. Шарабурова. Определение параметров сорбции доксорубицина на железоуглеродном сорбенте [Электронный ресурс] //Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов VII Международной конференции студентов и молодых ученых - Томск, 26–29 апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011. - с. 341-343