

## IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные по используемым в ВЧ-МЭМС материалам и их характеристикам позволяют оценить характеристики данных материалов и сделать оптимальный выбор материалов переключателя при его проектировании. Сравнение характеристик материалов показывает, что среди них нет материала, который обладает неоспоримыми преимуществами. В каждом конкретном случае необходимо на основе представленных данных решать вопрос о выборе материала. При выборе комбинаций материалов структурных и жертвенных слоев необходимо также учитывать особенности контактного материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sugesh M. S, Nataraj B. Design and Modeling of RF MEMS Phase Shifters Using Various Structures of Coplanar Waveguides // International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). 2015. Vol. 2, Is. 3. 47 p.
2. Gabriel M. Rebeiz, Chirag D. Patel, Sung K. Han, Chih-Hsiang Ko, Kevin M. Ho. J. The Search for a Reliable MEMS Switch? // IEEE Microwave Magazine. 2013. Vol. 14, Is. 1. 126 p.
3. Белоусов А. К., Савченко В. С. Электрические разъемные контакты в радиоэлектронной аппаратуре. М.: Энергия, 1975. 315 с.
4. Arshak A., Arshak, K., Lyons G., Waldron D., Morris D., Korostynska O., Jafer E. Review of the potential of a wireless MEMS microsystem for biomedical applications // Sensor Review. 2005. Vol. 25, no. 4. P. 277–286.
5. Zhang Q., Cicek P. V., Nabki F., El-Gamal M. Thin-film encapsulation technology for above-IC MEMS wafer-level packaging // Electronic Components & Technology Conference. 2014. P. 23–33.
6. Bansal D., Kumar A., Sharma A., Kumar P., Rangra K. Design of novel compact antistiction and low insertion loss RF MEMS switch // Microsyst. Technol. 2014. Vol. 20 (2). P. 337–340.
7. Yazdani M., Payam A. F. A comparative study on material selection of microelectromechanical systems electrostatic actuators using Ashby // VIKOR and TOPSIS. Mater Des. 2015. Vol. 65. P. 328–334.
8. Ермолин Н. А., Жерихин И. П. Надежность электрических машин. Л.: Энергия, 1976. 248 с.
9. Chaudhury A., Pantazis A., Chronis N. An image contrast-based pressure sensor // Sens Actuators A. 2016. Vol. 245. P. 63–67.
10. Ando T., Shikida M., Sato K. Tensile-mode fatigue testing of silicon films as structural materials for MEMS // Sensors Actuators A Phys. 2001. Vol. 93 (1). P. 70–75. DOI:10.1016/S0924-4247(01)00623-9.
11. Jiang L, Cheung R (2009) A review of silicon carbide development in MEMS applications // Int J Comput Mater Sci Surf Eng. 2009. Vol. 2. P. 227–242.

УДК 546.26+547.58 +539.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ  
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**INVESTIGATION OF THE SURFACE OF MODIFIED CARBON SORBENTS  
BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY**

Н. В. Корниенко<sup>1</sup>, Д. Н. Огурцова<sup>1</sup>, Н. Н. Леонтьева<sup>1</sup>, С. Н. Несов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

<sup>3</sup>Омский научный центр СО РАН, г. Омск, Россия

N. V. Kornienko<sup>1</sup>, D. N. Ogurtsova<sup>1</sup>, N. N. Leont'eva<sup>1</sup>, S. N. Nesov<sup>2,3</sup>

Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis BIC, Omsk, Russia

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia

**Аннотация.** Получены образцы углеродных сорбентов, модифицированных 3-фенилпропановой кислотой и глутаминовой кислотой с глицином. Исследована возможность десорбция модификаторов в условиях, моделирующих различные биологические среды (физиологический раствор, растворы моде-

лирующие среду желудка и кишечника). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено изменение состояния поверхности углеродного сорбента в процессе модифицирования и после десорбции.

**Ключевые слова:** углеродный сорбент, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, 3-фенилпропановая кислота, глутаминовая кислота, глицин, модифицирование, десорбция

**DOI:** 10.25206/2310-4597-2021-1-22-27

## I. ВВЕДЕНИЕ

Направление разработки новых материалов для медицины путем модифицирования углеродной поверхности биологически активными веществами не теряет своей актуальности. Функционализация поверхности углеродных материалов осуществляется по нескольким основным направлениям: адсорбция из растворов, иммобилизация или твердофазная полимеризация модификаторов непосредственно на сорбенте. Спектр используемых модификаторов при этом постоянно расширяется. Наряду с широко используемыми биологически активными веществами (белки, аминокислоты, витамины, ферменты, полимеры и т.д.) исследуется возможность модифицирования углеродной поверхности смесью модификаторов, а так же новым классом модификаторов – бактериальными метаболитами (фенилкарбоновые кислоты) [1–5].

Модифицирование углеродных сорбентов смесью аминокислот (глицин, глутаминовая кислота), обладающих широким диапазоном биологических свойств (антибактериальные, антиоксидантные, иммунокорригирующие, противовоспалительные и т.д.), позволит разработать лекарственный препарат комплексного действия. Предполагается, что данный препарат будет выпускаться в виде энтеросорбента для профилактики и лечения желудочно-кишечного тракта. Профилактический или лечебный эффект будет достигаться при постепенном высвобождении модификатора (активного вещества) с поверхности углеродного сорбента [6–11].

Для изучения изменений структурно-химических характеристик поверхности углеродного сорбента после нанесения и десорбции модификаторов применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. Данный метод позволяет определить с высокой точностью изменения в химическом составе, электронном состоянии элементов поверхности материала при протекании процессов модифицирования и десорбции [12].

## II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель работы: изучить изменения химической природы поверхности углеродных сорбентов в процессе модифицирования и после десорбции в модельных условиях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

## III. ТЕОРИЯ

В качестве исходного материала использован мезопористый углеродный сорбент, характеризующийся удельной поверхностью 300-400 м<sup>2</sup>/г и преимущественным размером гранул 0,50 мм. В качестве модификаторов выбраны 3-фенилпропановая кислота (ФПК) (98%, Sigma-Aldrich, Германия) и аминокислоты – глутаминовая кислота и глицин (х.ч. «Омскреактив», Россия).

Модифицирование углеродного материала 3-фенилпропановой кислотой проводили путем адсорбции из водных растворов ФПК с концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  М при соотношении масса сорбента/объем раствора ФПК 1/80. Навеску сорбента помещали в коническую колбу, затем добавляли раствор 3-фенилпропановой кислоты и встряхивали в течение 3 часов. Далее раствор сливали, а сорбент сушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток. Получен образец УС-ФПК.

Сорбент, модифицированный глутаминовой кислотой и глицином, получали приготовлением раствора аминокислот в эквимольном соотношении (0,005 моль), добавлением навески сорбента при соотношении сорбент/раствор аминокислот 1/5 и кипячением полученной смеси при 190 °С в течении 1.5 ч. Далее раствор сливали, сорбент сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы. Получен образец УС-ГЛ.

Методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini 2380 («Micromeritics», США) определена удельная площадь поверхности по методу БЭТ. Десорбцию в физиологический раствор проводили

в статических условиях при комнатной температуре для соотношения сорбент (г)/ раствор (мл) 1/6 в течении 5 суток (образец УС-ГЛ). Предварительные исследования показали, что при контакте сорбента УС-ФПК с физиологическим раствором десорбции ФПК с модифицированного образца УС-ФПК в течение 30 суток не наблюдается, что объясняется плохой растворимостью кислоты в водных растворах в нейтральной среде (рН 6-7). Поэтому десорбционные исследования для образца УС-ФПК проводили в условиях, моделирующих среду желудочно-кишечного тракта: среда желудка (рН=1,7) моделировалась использованием 0,02Н раствора HCl и среда кишечника (рН=8,5) моделировалась использованием 0,0025 Н раствора NaHCO<sub>3</sub>. Десорбцию исследовали в статических условиях при соотношении сорбент/раствор 1/5 при температуре 36±2 °С в течении 48 ч. для образца УС-ФПК. Химию поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС с использованием установки Surface Science Center (Riber).

рН растворов до и после контакта с исследуемыми сорбентами изучали на рН-метре Sartorius PP-20 (Sartorius AG, Германия).

#### IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Синтезированы образцы углеродного сорбента, модифицированного 3-фенилпропановой кислотой (УС-ФПК) и глутаминовой кислотой с глицином (УС-ГЛ). Получены образцы после исследования десорбции в физиологическом растворе (УС-ГЛ-Д) для образца УС-ГЛ, а также для углеродного сорбента УС-ФПК получены образцы УС-ФПК-Д-1 (рН=1,7) и УС-ФПК-Д-2 (рН=8,5). Методом РФЭС изучен количественный элементный состав поверхности исходного, модифицированных образцов и образцов после проведения процесса десорбции.

#### V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены данные удельной площади поверхности исходного и модифицированного образцов.

ТАБЛИЦА 1  
УДЕЛЬНАЯ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Наименование образцов					
	до модифицирования	после модифицирования			после десорбции	
	УС	УС-ФПК	УС-ГЛ	УС-ГЛ-Д	УС-ФПК-Д-1	УС-ФПК-Д-2
	345	45	142	254	70	65

В процессе модифицирования наблюдается снижение удельной площади поверхности в 7,7 раза для образца, модифицированного ФПК и в 2,4 раза для образца, модифицированного глутаминовой кислотой с глицином.

Изучена зависимость рН физиологического раствора во времени при контакте с модифицированным углеродным сорбентом УС-ГЛ в течение 120 часов (табл. 2).

Установлено, что в течение часа при контакте образца УС-ГЛ с 0,9% физиологическим раствором хлорида натрия происходит резкое снижение рН с 6,5 до 3,1. Удельная площадь поверхности образца после десорбции в физиологическом растворе в течение 5 суток составила 254 м<sup>2</sup>/г (в 1,8 раза больше по сравнению с модифицированным образцом), что подтверждает протекание процесса миграции модификатора с углеродной поверхности.

ТАБЛИЦА 2  
ЗНАЧЕНИЕ рН ОБРАЗЦА УС-ГЛ В ПРОЦЕССЕ ДЕСОРБЦИИ

Образец	Значение рН, ед.						
	Исходное значение физиологического раствора	1 ч	2 ч	6 ч	24 ч	48 ч	120 ч
УС-ГЛ-Д	6,53	3,07	3,06	3,09	3,17	3,22	3,26

Исследование десорбции ФПК с поверхности модифицированного образца УС-ФПК при различных значениях рН, моделирующих среду желудка и кишечника, показало миграцию ФПК в течение 48 ч. (рис. 1).

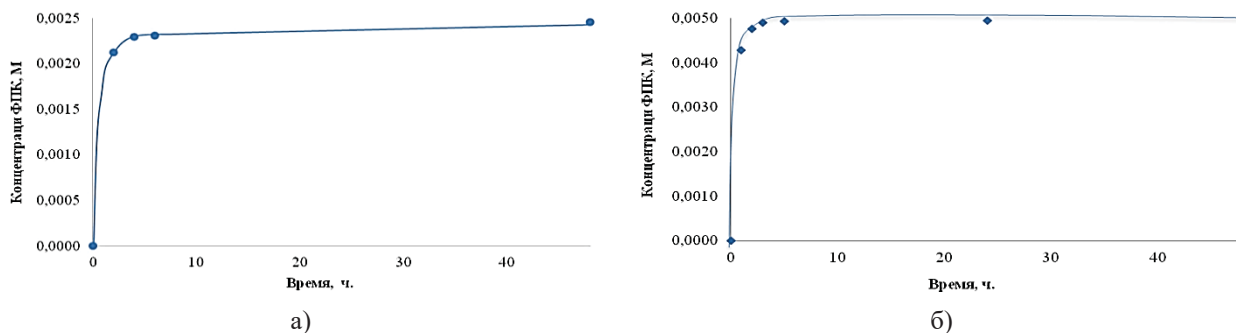


Рис. 1. Десорбция ФПК с поверхности модифицированного образца при pH=1,7 (а) и pH=8,5 (б)

В кислой среде наблюдается незначительная миграция модификатора в раствор, концентрация ФПК при этом составляет 0,0025 М, pH при этом увеличивается с 1,7 до 1,9 ед. В щелочной среде десорбируется большее количество ФПК, чем в кислой: концентрация ФПК после 48 ч. составляет 0,0050 М. Значение pH при этом снижается с 8,5 до 4,8 ед.

Полученные результаты исследования можно объяснить электростатическими взаимодействиями, которые протекают в растворе в системе «сорбент-модификатор» при изменении pH. Согласно проведенным ранее исследованиям известно, что точка нулевого заряда углеродного сорбента имеет значение 7,4 ( $pH_{тнз}=7,4$ ). При pH=1,7 молекулы ФПК нейтральны ( $pK_{a(ФПК)}=4,7$ ), а поверхность сорбента имеет положительный заряд. В этом случае процесс адсорбции преобладает за счет дисперсионного взаимодействия между молекулами модификатора и функциональными группами на поверхности сорбента. В том числе, кислая среда способствует большей растворимости кислоты. При pH=8,5 молекулы ФПК и поверхность углеродного сорбента заряжены отрицательно, в данной системе происходит электростатическое отталкивание молекул адсорбата от углеродной поверхности. Соответственно, равновесие в щелочной среде будет смещаться в сторону десорбции модификатора с углеродной поверхности [13–15].

Химию поверхности модифицированных образцов и сорбентов после десорбции изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. На рис. 2 представлены обзорные РФЭС спектры образцов, измеренные в диапазоне энергий связи 1050-0 эВ. Во всех спектрах наблюдаются фотоэлектронные линии углерода (C1s, энергия связи ~284.5 эВ) и кислорода (O1s, энергия связи ~532 эВ), а также линия перехода кислорода (O KLL энергия связи ~970 эВ). В спектре модифицированного образца УС-ГЛ (рис. 2, кривая 3) наблюдается также линия азота (N1s, энергия связи ~400 эВ). Наличие слабоинтенсивного максимума на энергии связи ~400 эВ в спектре образца после десорбции позволяет предположить наличие азота в следовых количествах (рис. 2, кривая 3). Линий других элементов в спектрах не наблюдается, что свидетельствует о чистоте образцов.

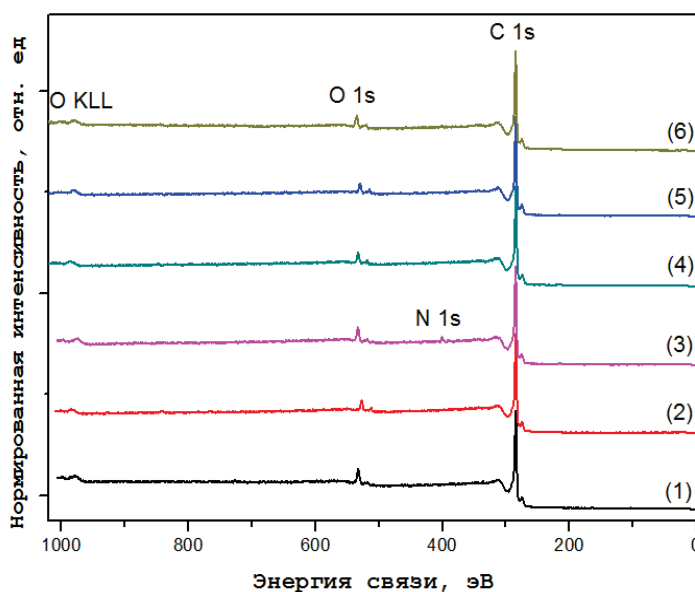


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры образцов: (1) – УС; (2) – УС-ФПК; (3) – УС-ГЛ; (4) – УС-ФПК-Д-2; (5) – УС-ФПК-Д-1; (6) – УС-ГЛ-Д

Результаты количественного элементного анализа, проведенного по обзорным РФЭС спектрам с применением метода коэффициентов элементной чувствительности для исследуемых образцов представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3  
СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ПО ДАННЫМ РФЭС

Образец	Концентрация, ат.%		
	[C]	[O]	[N]
УС	93.5	6.5	-
УС-ФПК	95.8	4.2	-
УС-ФПК-Д-1	96.5	3.5	-
УС-ФПК-Д-2	96.4	3.6	-
УС-ГЛ	92.3	5.7	2.0
УС-ГЛ-Д	94.7	5.3	>0.1

В процессе модифицирования углеродного сорбента наблюдается снижение количества кислорода в поверхностном слое с 6,5 % ат. до 4,2. % ат. для образца, модифицированного ФПК и 5,7 % ат. для образца, модифицированного глутаминовой кислотой с глицином. Это может быть связано с количественным перераспределением элементного состава в образце, так как в составе фенилпропановой кислоты ( $C_9H_{10}O_2$ ) атомов кислорода относительно невысокое содержание [16].

Появление в составе образца УС-ГЛ азота связано с тем, что данный элемент присутствует в составе глутаминовой кислоты ( $C_5H_9NO_4$ ) и глицина ( $C_2H_5NO_2$ ), выбранных в качестве модификаторов.

Для образцов после десорбции содержание кислорода сопоставимо с исходным и модифицированными образцами. Это может быть обусловлено достаточно полной десорбцией нанесенных модификаторов с поверхности углеродного сорбента.

Таким образом, методом РФЭС изучено влияние процессов модифицирования и десорбции на химию поверхности исследуемых образцов, выраженное в перераспределении углерода и кислорода. Наблюдается повышение степени упорядоченности структуры поверхности после десорбции. В результате проведения различных вариантов десорбции содержание углерода возрастает, а кислорода снижается. Полученные данные указывают при этом, что состояние углерода на поверхности образцов после десорбции отличается от его состояния на поверхности исходного углеродного сорбента.

Для проведения окончательных выводов требуется проведение дополнительных исследований. Но на данном этапе можно сделать следующие предположения: модифицирование углеродной поверхности происходит с образованием химических связей между модификатором и углеродной поверхностью, но в результате проведения исследований по десорбции модифицирующих веществ в кислой и щелочной средах, происходит не только удаление модификаторов с поверхности, но и изменение химии поверхности самого углеродного сорбента в результате протекания реакций гидролиза в созданных условиях. Вследствие чего происходит перераспределение элементного состава и изменение структуры материала.

## VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы углеродного сорбента, модифицированные 3-фенилпропановой кислотой и глутаминовой кислотой с глицином. Установлено, что в процессе модифицирования снижается значение удельной площади поверхности модифицированных образцов в 7,7 раза для образца УС-ФПК и в 2,4 раза для образца УС-ГЛ. Результаты исследований показали, что модифицированные сорбенты являются перспективными материалами для применения их в качестве энтеросорбентов. При этом наблюдается постепенная миграция (десорбция) модификаторов в модельные среды. Для образца УС-ФПК более полно десорбция протекает в щелочной среде pH=8,5 (в условиях моделирующих среду кишечника). Десорбция модификатора с поверхности об-

разца УС-ГЛ в физиологический раствор протекает в течение 5 суток и подтверждается увеличением удельной площади поверхности в сравнении с модифицированным образцом.

Методом РФЭС изучено влияние процессов модифицирования и десорбции на химию поверхности исследуемых образцов, выраженное в перераспределении углерода и кислорода. Наблюдается повышение степени упорядоченности структуры поверхности в процессе десорбции. В результате проведения различных вариантов десорбции содержание углерода возрастает, а кислорода снижается. Полученные данные указывают при этом, что состояние углерода на поверхности образцов после десорбции отличается от его состояния на поверхности исходного углеродного сорбента.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sonawane M. D., Nimse S. B. Surface modification chemistries of materials used in diagnostic platforms with biomolecules // *J. Chem.* 2016. Vol. 2016. Pp. 1–19.
2. Rehman A., Park M., Park S. J. Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials // *Coatings.* 2019. Vol. 9. Pp. 103–125.
3. Bardhan N. M. 30 years of advances in functionalization of carbon nanomaterials for biomedical applications: A practical review // *J. Mater. Res.* 2017. Vol. 32. Pp.107–127.
4. Mallakpour S., Soltanian S. Surface functionalization of carbon nanotubes: Fabrication and applications // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. Pp. 109916–109935.
5. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. Pp. 3696–3717.
6. Fox S., Dalai P., Lambert J. F., Strasdeit H. Hypercondensation of an amino acid: Synthesis and characterization of a black glycine polymer // *Eur. J. Chem.* 2015. Vol. 21. Pp. 8897–8904.
7. Wang C., Yang G., Jiang Y. Structure and property of multiple amino acids assembled on the surface of a CNT // *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 2017. Vol. 85. Pp. 7–12.
8. Ogunleye A. [et al.]. Poly- $\gamma$ -glutamic acid: Production, properties and applications // *Microbiology.* 2015. Vol. 161. Pp.1–17.
9. Belokrylov G. A., Popova O. Y., Sorochinskaya E.I. Immuno-, phagocytosis-modulating and antitoxic properties of dipeptides are defined by the activity of their constituent amino acids // *Int. J. Immunopharmacol.* 1999. Vol. 21. Pp. 879–883.
10. Heleno S.A. [et al.]. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review // *Food Chem.* 2015. Vol. 173. Pp. 501–513.
11. Cueva C. [et al.]. Antimicrobial activity of phenolic acids against commensal, probiotic and pathogenic bacteria // *Res. Microbiol.* 2010. Vol. 161. P. 372–382.
12. Пьянова Л. Г. [и др.]. Изучение десорбции поли-N-винилпирролидона с поверхности гранулированного углеродного сорбента методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии // *Журнал прикладной химии.* 2019. Т. 92, № 7. С. 869–874.
13. Likholobov V. A. [et al.]. Composition and properties of functional groups on surface of carbon sorbents modified by aminocaproic acid // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2011. Vol. 47. Pp. 181–190.
14. Guedidi H. [et al.]. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths // *Arab. J. Chem.* 2017. Vol. 10. Pp. 3584–3594.
15. Попов А. Ю. [и др.]. Синтез и адсорбционные свойства сорбентов ограниченного доступа на базе сверхсшитого полистирола // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2017. Т. 17, № 2. С. 183–190.
16. Eleftheriadis G. K. [et al.]. Evaluation of mesoporous carbon aerogels as carriers of the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen // *Int. J. Pharm.* 2016. Vol. 515(1–2). Pp. 262–270.