

**Шестнадцатая Международная конференция
«Углерод: фундаментальные проблемы науки,
материаловедение, технология»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



30 октября – 1 ноября 2024 г. МГУ имени М.В.Ломоносова

Материалы сборника подготовлены к изданию оргкомитетом конференции на основе оригиналов авторских рукописей. Ответственность за достоверность сведений и хранение государственной или корпоративной тайны несут авторы публикаций.

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Государственный научный центр Российской Федерации
НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ

Группа компаний УНИХИМТЕК

Общественная организация специалистов в области углерода
и углеродных материалов «Углеродное общество»

АО «ИНУМиТ»

ООО «ИНФРА Технологии»

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИГрафит»

ООО «ИУТ»



СОСТАВ

Организационного комитета по проведению 16-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

- | | |
|-----------------------------|---|
| Авдеев
Виктор Васильевич | – Профессор, д.х.н., Генеральный секретарь Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Председатель совета директоров ГК УНИХИМТЕК, МГУ им. Ломоносова, г. Москва |
| БЛАНК
Владимир Давыдович | – Профессор, д.ф.-м.н., Президент Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Научный руководитель НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк |

Члены Организационного комитета:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| ВИТЯЗЬ
Пётр Александрович | – Академик НАН Беларуси, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси, г. Минск |
| ВОЛОДИН
Алексей Михайлович | – Генеральный директор ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань |
| ГАРЕЕВ
Артур Радикович | – к.т.н., заместитель директора по науке и инновациям АО «НИИГрафит», г. Москва |
| ГОЛУБЕВ
Александр Александрович | – к.т.н., член Правления Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк |
| ГРУЗИНОВА
Елена Николаевна | – Зам. директора департамента государственной научной и научно-технической политики, Минобрнауки России, Москва |
| ЗОРИН
Сергей Владимирович | – Исполнительный директор ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО «ЗУКМ»), г. Челябинск |
| КОМИССАР
Олег Николаевич | – к.т.н., заместитель генерального директора по науке и развитию ОНПП «Технология», г. Обнинск |
| ЛИХОЛОБОВ
Владимир Александрович | – Чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ФГБУН ИППУ СО РАН, член Правления Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», заместитель председателя Президиума СО РАН, г. Омск |

- | | |
|-----------------------------------|--|
| ТЕРЕНТЬЕВ
Сергей Александрович | – к.т.н., Директор НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ,
г. Москва, г. Троицк |
| ФИЛОНОВ
Михаил Рудольфович | – д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям,
НИТУ «МИСИС», г. Москва |
| ЧЕБОТАРЕВ
Сергей Николаевич | – Профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва |

СОСТАВ

Программного комитета по проведению 16-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| ИОНОВ
Сергей Геннадьевич | – д.ф.-м.н., ГК УНИХИМТЕК, г. Москва |
| БЕЙЛИНА
Наталия Юрьевна | – Профессор, д.т.н., зам. руководителя Московского
регионального отделения Общественной организации
специалистов в области углерода и углеродных материалов
«Углеродное общество», РТУ МИРЭА, г. Москва |
| МОРДКОВИЧ
Владимир Зальманович | – Профессор, д.х.н., заместитель директора по научной работе
НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва,
г. Троицк |

Члены Программного комитета:

- | | |
|----------------------------------|---|
| БУБНЕНКОВ
Игорь Анатольевич | – д.т.н., АО «НИИГрафит», г. Москва |
| БУЛЫЧЕВ
Борис Михайлович | – Профессор, д.х.н, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва |
| ДАВЫДОВ
Валерий Александрович | – д.х.н., с.н.с., ИФВД РАН, Москва |
| НОЖКИНА
Алла Викторовна | – д.т.н., АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва |
| СОРОКИН
Борис Павлович | – Профессор, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» —
ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк |

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНОГО С/О/SI КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА, СОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Волкова С.И.¹, Иванов А.В.¹, Дивицкая Д.А.¹, Максимова Н.В.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

svetavolk622@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) отличается сочетанием развитой пористой структуры и химических характеристик, обеспечивающим высокую сорбционную ёмкость по отношению к нефти и жидким углеводородам. Сила взаимодействия сорбента с различными органическими молекулами во многом определяется химической природой поверхности ТРГ. Наличие неметаллических гетероатомов, прежде всего кислорода, образующих полярные функциональные группы на поверхности и внутри пор материала приводит к снижению гидрофобных свойств сорбента [1]. Чтобы добиться наибольшей эффективности удаления органических загрязнителей из водных сред можно модифицировать поверхность ТРГ путём осаждения продуктов конденсации различных органозамещённых силанов с неполярными функциональными группами [2].

Промежуточным соединением при получении ТРГ является окисленный графит (ОГ) – продукт интеркалирования и последующего гидролиза исходного графита. Перспективным является использование электрохимически окисленного в азотной кислоте ОГ (ОГ-ЭХ), позволяющего проводить процесс терморасширения с получением ТРГ при сравнительно низких температурах (от 250-300 °С). Несмотря на значительное упрощение изготовления ТРГ, данный метод имеет существенный недостаток – высокое содержание остаточных кислородсодержащих функциональных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его гидрофильные свойства [3].

Таким образом, целью работы стало исследование кинетики сорбции ТРГ на основе ОГ-ЭХ и кремнийсодержащего ТРГ, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана ($\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) или дихлордифенилсилана ($\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), а также определение поверхностных свойств данных сорбентов.

На первой стадии был получен переокисленный интеркалированный графит путем анодного окисления графита в растворе 60 % азотной кислоты и проведен его гидролиз с образованием ОГ-ЭХ. Далее ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ или $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 до 1000 °С с образованием ТРГ. Для изучения поверхностных свойств полученный ТРГ прессовался в фольгу плотностью 1,2 г/см³.

Методом EDX-спектроскопии подтверждено присутствие соединений кремния после пропитки ОГ (рис. 1). Доля элементов добавки на графитовых пачках сбоку заметно больше, чем сверху. Это свидетельствует о локализации продуктов конденсации замещённого силана на краях графитовых слоёв и между ними.

С помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабея-Къельбле по измерениям краевого угла смачивания, зная составляющие поверхностной энергии разных жидкостей (σ_L^P, σ_L^D), можно найти полярную (σ_S^P) и дисперсионную (σ_S^D) составляющие исследуемого тела, используя уравнение (1).

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (1)$$

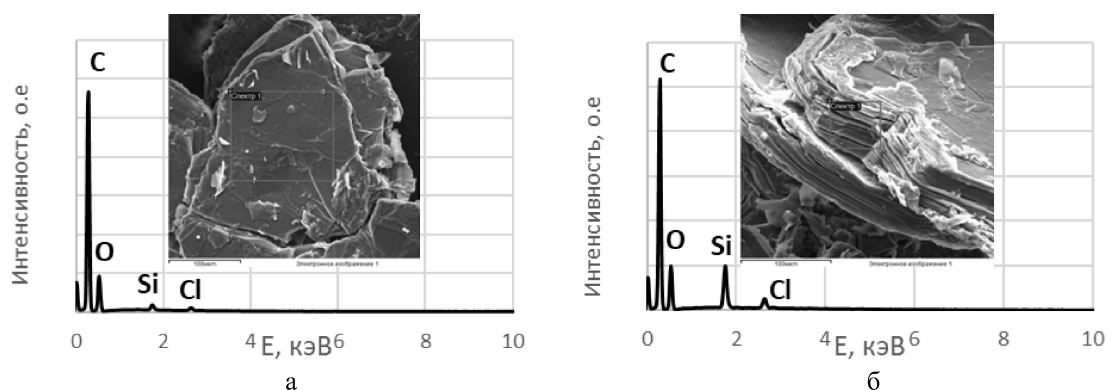


Рис. 1. EDX-спектр ОГ, пропитанного в Cl_2SiMePh .

Были исследованы краевые углы смачивания по отношению к воде, октану, глицерину и формамиду. По линейной аппроксимации полученных зависимостей были найдены полярная (σ^P) и дисперсионная (σ^D) составляющие поверхностной энергии различных образцов ТРГ (табл. 1). При увеличении температуры обработки ОГ выше 500°C наблюдается снижение σ^P и увеличение σ^D , что можно объяснить разрушением гидрофильных кислородсодержащих групп.

У ТРГ, модифицированного кремнийорганическими соединениями, σ^P значительно снизилась по сравнению с немодифицированным ТРГ, а σ^D , наоборот, немного увеличилась. Нанесение покрытий на основе конденсации $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ показали схожие результаты. При повышении температуры обработки ОГ, модифицированного с помощью $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, σ^P продолжает уменьшаться, а σ^D – увеличиваться, однако значения для 400 и 500°C практически не отличаются.

Таблица 1.

Значения полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергии образцов ТРГ с покрытиями на основе дихлорметилфенилсилана и дихлордифенилсилана

	σ^P , мН/м	σ^D , мН/м
Немодифицированный ТРГ, полученный при 300°C	$24,0 \pm 0,6$	$18,0 \pm 0,5$
Немодифицированный ТРГ, полученный при 500°C	$24,9 \pm 0,6$	$17,5 \pm 0,6$
Немодифицированный ТРГ, полученный при 800°C	$18,72 \pm 0,22$	$21,37 \pm 0,20$
Немодифицированный ТРГ, полученный при 1000°C	$11,91 \pm 0,09$	$22,36 \pm 0,08$
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в Cl_2SiPh_2 , при 300°C	$5,82 \pm 0,25$	$24,97 \pm 0,23$
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в Cl_2SiMePh , при 300°C	$6,05 \pm 0,08$	$23,39 \pm 0,07$
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в Cl_2SiMePh , при 400°C	$4,5 \pm 0,3$	$25,3 \pm 0,3$
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в Cl_2SiMePh , при 500°C	$4,4 \pm 0,3$	$25,3 \pm 0,3$

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
2. Yang X., Zhu L., Chen Y., Bao B., Xu J., Zhou W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.
3. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Anodic Oxidation of Graphite in 10 to 98% HNO_3 . // Inorganic Materials. 2001. V. 37. P. 360–365.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Дивицкая Д.А.¹, Иванов А.В.¹, Максимова Н.В.¹, Авдеев В.В.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

divitskayadasha@gmail.com

Проблема нефтяных разливов при транспортировке и эксплуатации остаётся крайне актуальной. Одним из методов очистки водной поверхности от нефтяного загрязнения является сорбционная очистка, которая дополняет механические способы устранения загрязнений. Среди доступных сорбентов нефти выделяются углеродные материалы, особенно сорбенты на основе терморасширенного графита (ТРГ). Этот материал сочетает в себе преимущества как неорганических, так и полимерных сорбентов, обладая высокой сорбционной ёмкостью для нефти и углеводородов, отличной плавучестью, термической устойчивостью, негорючестью и экологичностью. Важным свойством ТРГ является его гидрофобность, которая препятствует сорбции и диффузии воды в порах материала, что повышает селективность в улавливании неполярных углеводородов с водной поверхности. [1]

Процесс получения терморасширенного графита включает в себя синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ), окисленного графита и его последующее терморасширение. Температура, при которой производится терморасширенный графит, значительно влияет на его структуру и сорбционные характеристики, такие как сорбционная емкость и селективность в отношении воды и октана. [2]

Таким образом, цель данной работы заключалась в установлении взаимосвязи между процессом синтеза, сорбционными и поверхностными характеристиками ТРГ.

В ходе исследования было выявлено, что высокая смачиваемость водой связана с большой доступной краевой площадью поверхности, содержащей кислородные группы, что, в свою очередь, приводит к значительному влиянию полярной составляющей свободной поверхностной энергии на смачиваемость образца. Установлено, что при повышении температуры получения ТРГ происходит большая деструкция кислородных функциональных групп, что приводит к увеличению гидрофобности поверхности и снижению сорбционной емкости по отношению к воде.

Таким образом, присутствие кислородных групп в составе ТРГ, которое обусловлено условиями его получения, оказывает значительное влияние на сорбцию воды и селективность сорбции углеводородов с водной поверхности.

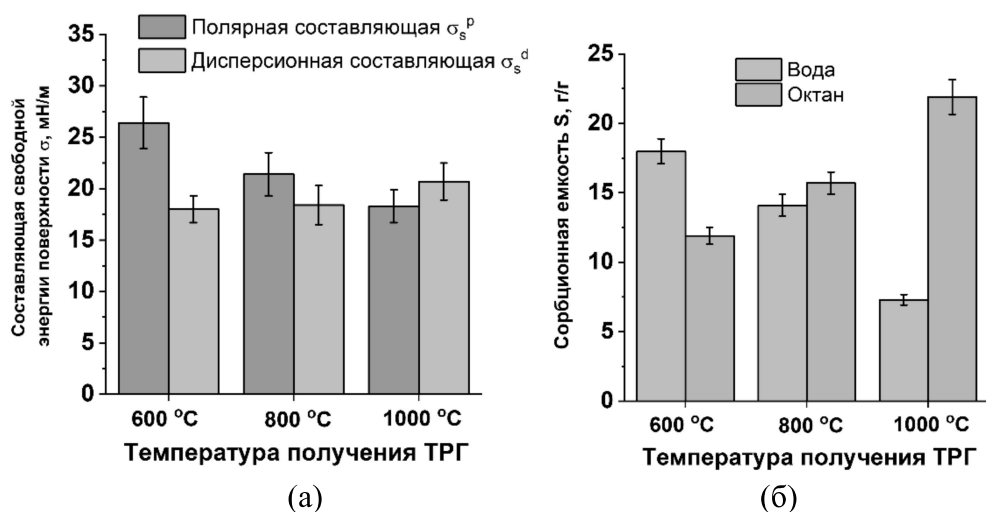


Рис. 1. Влияние температуры получения ТРГ на (а) поверхностные свойства и (б) сорбционные свойства терморасширенного графита

ЛИТЕРАТУРА

1. Hou S, He S, Zhu T, et al (2021) Environment-friendly preparation of exfoliated graphite and functional graphite sheets // Journal of Materiomics 7:136–145. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.06.009>
2. Sorokina N. E., Khaskov M. A., Avdeev V. V., Nikol'skaya I. V. Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO_4 . // Russian Journal of General Chemistry. 2005. V. 75. № 2. P. 162–168.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ

Ефимов Д.В.¹, Иванов А.В.¹, Авдеев В.В.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Efimovdmitry1997@gmail.com

Графитовая фольга (ГФ) – материал, который получают путем прессования терморасширенного графита (ТРГ). ТРГ в свою очередь образуется при термообработке окисленного графита - продукта гидролиза интеркалированных соединений графита. Наиболее широкое распространение ГФ нашла в качестве уплотнительного материала. В работе исследуются механические свойства графитовой фольги и их зависимость от определённых условий получения и эксплуатации ГФ. Было изучено влияние времени окисления графитовой фольги кислородом воздуха на механические свойства ГФ, а именно показатели прочности на разрыв и герметичности фланцевых прокладок из фольги. Данные параметры имеют немаловажное значение при эксплуатации изделий из графитовой фольги и, соответственно, можно оценить степень их износа и ухудшение свойств при окислении материала на воздухе при повышенных температурах. В ходе работы были исследованы графитовые фольги на основе нитрата графита различных ступеней, чтобы показать, что количество внедренной кислоты на стадии интеркалирования влияет как на скорость окисления ГФ [1], так и на её прочность. С этой целью были получены интеркалированные соединения графита с азотной кислотой IV, III и II ступеней внедрения, из которых впоследствии при помощи термоудара был получен терморасширенный графит и прокатан в графитовую фольгу.

В ходе исследования графитовых фольг было установлено, что при снижении ступени внедрения наблюдается снижение окислительной стойкости ГФ, что проявляется в увеличении потери массы при прокаливании при 670 °С на воздухе в муфельной печи. Причём для второй ступени внедрения повышение окисляемости графитовой фольги заметно больше выражено, чем для третьей ступени. Значения потери массы при прокаливании для выбранных образцов приведены в таблице 1.

Далее для тех же трёх типов фольг необходимо было исследовать их механические свойства. Для этого соответствующие образцы подвергались окислению при повышенной температуре на воздухе в течение различных промежутков времени. Затем для полученных образцов проводились испытания прочности на разрыв и герметичности фланцевых прокладок. Результаты показали, что при окислении образцов их прочность на разрыв снижается, что объясняется уменьшением количества контактов между углеродными частицами внутри ГФ при окислении и образованием большего количества дефектов в материале[2]. Так, при потере массы до 33 % при окислении в течение 4 часов значение критической нагрузки, необходимое для разрыва образца составляет лишь 39% от значения для неокисленного образца. При испытаниях герметичности во фланцах также обнаружено, что для более окисленных образцов наблюдается увеличение минимального необходимого усилия обжатия, необходимого для обеспечения выбранного уровня герметичности, что тоже указывает на повышенную дефектность окисленных образцов[3]. Количественные результаты упомянутых испытаний представлены в таблицах 1 и 2.

Полученные результаты позволяют судить о том, как процесс окисления влияет на структуру изделий на основе графитовой фольги и, опираясь на них, можно более точно предсказывать срок возможной службы таких изделий, зная условия их эксплуатации.

Таблица 1

Потеря массы графитовой фольги на основе нитрата графита различных ступеней

Номер ступени	Δm_{cp} , %/час
IV	10,3
III	10,6
II	13,5

Таблица 2

Результаты испытаний для графитовых фольг разной степени окисления

Образцы	Δm_{cp} , %	Δm_{cp} , %/час	σ_{1cp+} , МПа	$Q_{min}(L)$, Мпа (класс герметичности $L=0.1$)
нитрат графита IV ступень исходный	-	-	3,73	8
нитрат графита IV ступень 1 час окисления	9,87	9,87	3,05	-
нитрат графита IV ступень 2 часа окисления	17,10	8,55	2,60	-
нитрат графита IV ступень 4 часа окисления	32,77	8,19	1,47	28

ЛИТЕРАТУРА

1. Juan Liu, Limin Dong, Chen Wang, Tongxiang Liang, Wensheng Lai. First principles study of oxidation behavior of irradiated graphite // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol. 352. 2015. P. 160–166.
2. Tian Qiu, LiHong L. Research on the thickness effect and micro-fracture mechanism of graphite sheets with layered structures // Diamond & Related Materials Vol. 143. 2024. P. 908-916.
3. Ivanov, A.V.; Yurkov, A.L.; Kalachev, I.L.; Maksimova, N.V.; Malakho, A.P.; Volkova, S.I.; Avdeev, V.V. The Influence of Processing Conditions on Gas Transport and Thermal Properties of Graphite Foil Compressed from Exfoliated Graphite // Processes. 2023. P. 144.

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НЕФТИ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Иванов А.В.¹, Стефаниди К.Р.¹, Максимова Н.В.¹, Авдеев В.В.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва

key700@mail.ru

С возрастающим потреблением нефти увеличивается вред окружающей среде при ее транспортировке, переработке и эксплуатации. Для эффективного устранения нефтяных разливов применяется ряд мер, включающих механический сбор, сорбционную очистку и биоремедиацию. Таким образом, сорбционная очистка играет важную роль для устранения нефтяных загрязнений, процесс очистки с использованием сорбентов помогает минимизировать воздействие нефтяных загрязнений на экосистемы, и сорбенты представляют собой эффективный инструмент для удаления нефтяных разливов из водоемов и почвы. Одним из эффективных сорбентов нефти и нефтепродуктов является терморасширенный графит (ТРГ) – макропористый углеродный материал, который получают путем термообработки окисленного графита (ОГ) [1, 2]. ТРГ обладает высокой сорбционной емкостью и скоростью сорбции по отношению к нефти. Однако есть трудности с отделением ТРГ с сорбированной нефтью от водной фазы, что ограничивает его использование в реальных условиях. Придание магнитных свойств сорбентам на основе ТРГ позволяет решить эту проблему. Для этого применяют модификацию ТРГ металлическим железом, оксидом железа или ферритами [2, 3, 4]. Перспективным методом является совмещение стадии терморасширения и стадии образования ферритов. Соли Fe^{3+} и Co^{2+} можно ввести в окисленный графит методом пропитки водным раствором. Далее проводится термообработка пропитанного ОГ, в результате чего происходит терморасширение ОГ, а соли $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ разлагаются с образованием феррита кобальта на поверхности сформировавшегося ТРГ. При этом количество феррита в конечном продукте, зависит от структуры ОГ и условий пропитки. Кислородные группы в составе ОГ являются центрами сорбции солей $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ из водного раствора, поэтому увеличение количества данных групп должно привести к увеличению содержания данных солей в ОГ и увеличению количества образовавшегося феррита на поверхности ТРГ. Таким образом, целью данной работы стало установление взаимосвязи состава ферритсодержащего ТРГ и условий его получения.

На первой стадии работы были получены образцы окисленного графита на основе бисульфата графита I, II, III ступеней. С уменьшением номера ступени бисульфата графита увеличивается количество образовавшихся кислородных функциональных групп в структуре ОГ, с чем связано увеличение привеса ОГ (Таблица 1). В ходе работы был получен терморасширенный графит, содержащий фазу феррита кобальта при термообработке окисленного графита, пропитанного в растворах солей $\text{FeCl}_3/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Методом РФА подтверждено образование феррита кобальта в составе ТРГ при температурах 800 и 1000 °С. При меньших температурах получения наблюдались фазы оксидов железа и кобальта.

При пропитке в растворе $\text{FeCl}_3/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ окисленного графита на основе бисульфата графита I ступени, который отличается большей глубиной окисления и большим количеством кислородных групп, и дальнейшей его термообработки образуется ТРГ, содержащий максимальное количество феррита кобальта (41,7 масс.%). При увеличении номера ступени исходного бисульфата графита от I до III содержание феррита в составе полученного ТРГ снижается более чем в два раза. Увеличение количества феррита кобальта в составе ТРГ приводит к росту намагниченности насыщения конечного композита ТРГ/ CoFe_2O_4 от 46 до 11 эме/г (таблица 1).

Ферритсодержащий ТРГ обладает высокой сорбционной способностью к нефти, жидким углеводородам и органическим растворителям (октан, бензол, изопропанол) и низким водопоглощением. Модификация ферритом терморасширенного графита позволяет удалить его с водной поверхности после процесса сорбции с помощью постоянного магнита (рис. 1).

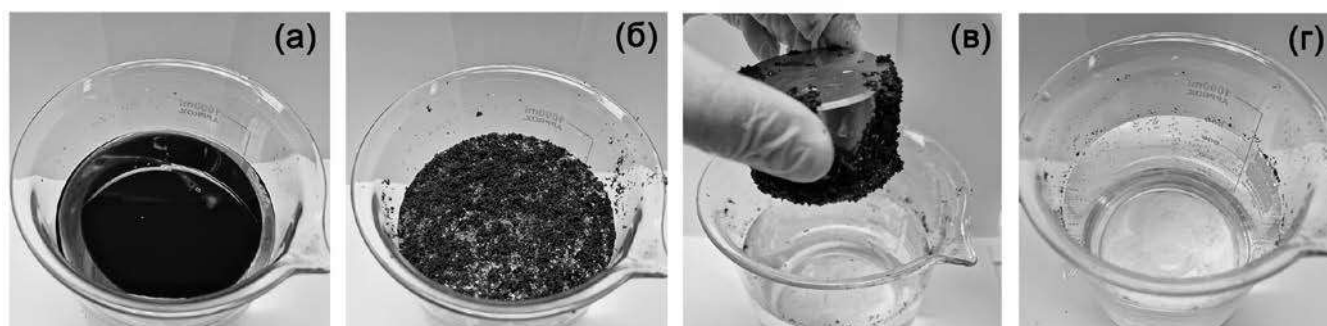


Рис. 1. Нефтяное пятно на поверхности воды (а), сорбция нефти терморасширенным графитом, содержащим феррит кобальта (б), удаление ТРГ с сорбированной нефтью с помощью магнита (в), поверхность воды, очищенной от нефти (г).

Таблица 1

Характеристики терморасширенного графита, содержащего феррит кобальта, полученного из окисленного графита на основе I, II, III ступеней бисульфата графита

Окисленный графит*	Привес ОГ, масс.%	Содержание CoFe_2O_4 в ТРГ, масс.%	Намагниченность насыщения, эме/г
ОГ-I	50,7	41,7	45,6
ОГ-II	26,0	25,6	24,2
ОГ-III	18,9	17,8	11,4

* ОГ-п, где п – номер ступени исходного бисульфата графита, на основе которого был получен окисленный графит

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности».

ЛИТЕРАТУРА

1. Inagaki M., Konno H., Toyoda M., Moriya K. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part II: Recovery of heavy oil and recycling of exfoliated graphite. // Desalination. 2000. V. 128. P. 213-218.
2. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
3. Ivanov A.V., Volkova S.I., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Kravtsov A.V., Belik A.A., Posokhova S.M., Kalachev I.L., Avdeev V.V. Exfoliated graphite with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for the removal of oil and organic pollutants from the water surface: Synthesis, Mossbauer study, sorption and magnetic properties. // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 960. P. 170619.
4. Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Two-stage preparation of magnetic sorbent based on exfoliated graphite with ferrite phases for sorption of oil and liquid hydrocarbons from the water surface // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. V. 116. P. 299-305.

СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ЖЕЛЕЗО- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ

Муравьев А.Д.¹, Мухамедьянов И.А.¹, Иванов А.В.¹, Муханов В.А.¹, Авдеев В.В.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

alex.mur97@mail.ru

Композиционный материал, представляющий собой частицы металлсодержащей фазы (Fe, Co, Fe_3O_4 , CoFe_2O_4), нанесенные на поверхность терморасширенного графита, может найти применение в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов [1], основы для создания экранов, поглощающих электромагнитное излучение [2, 3].

Терморасширенный графит (ТРГ) получают путем термообработки окисленного графита, продукта гидролиза интеркалированных соединений графита. Существуют два принципиально разных подхода к получению таких материалов. В первом из них прекурсор для образования той или иной металлсодержащей фазы наносится на терморасширенный графит, после чего он подвергается нагреву в инертной или восстановительной атмосфере, в результате которого на поверхности ТРГ образуется фаза требуемого состава [4]. Таким образом, подобрав исходные вещества и условия проведения процесса, можно добиться получения частиц металлсодержащей фазы определенной формы, размеров, равномерно распределенных по поверхности ТРГ. Однако данная методика не позволяет выйти за рамки лабораторного эксперимента, т.к. небольшая масса расширенного графита занимает большой объем, и любая его постобработка всегда будет низкопроизводительным процессом. В альтернативном подходе образование металлсодержащей фазы на ТРГ происходит одновременно с его получением. Для этого, как правило, окисленный графит (ОГ) пропитывают водным раствором солей Fe^{3+} , Co^{2+} , после чего высушивают. При терморасширении на воздухе такого модифицированного ОГ на поверхности ТРГ образуются частицы оксидов металлов, образующиеся при разложении солей [5]. Данный способ хорош тем, что он по своей сути не отличается от способа получения обычного ТРГ, который был успешно масштабирован, но при этом он не позволяет получать терморасширенный графит, допированный самими металлами, т.к. для этого требуется дополнительная стадия восстановления ТРГ с оксидами в водороде или метане.

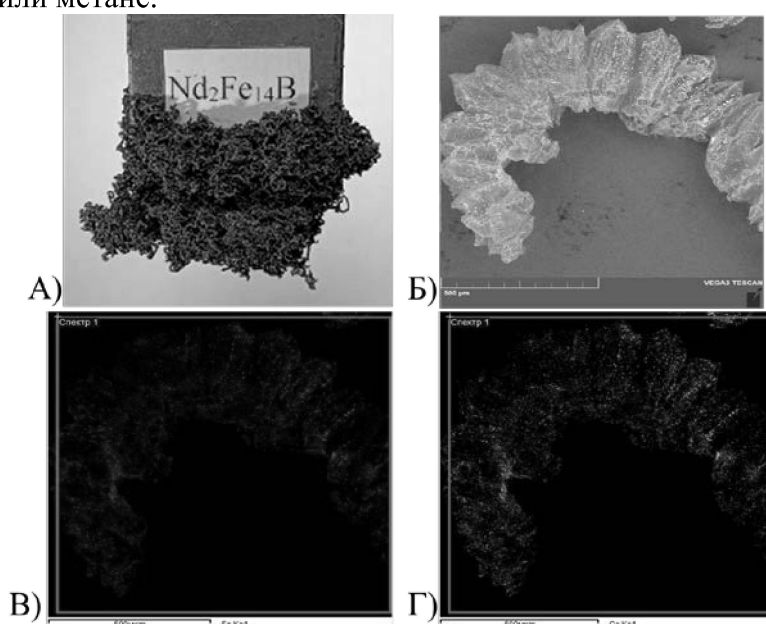


Рис. 1. А) – Терморасширенный графит с частицами сплава FeCo, притянутый к постоянному магниту, Б) – Изображение СЭМ частицы ТРГ со сплавом FeCo, В) и Г) – результаты EDX-анализа для железа и кобальта соответственно.

Таким образом, целью данной работы стало получение терморасширенного графита, модифицированного частицами железа, кобальта и их сплава в инертной атмосфере.

В данной работе мы изучили особенности разложения нитратов железа и кобальта в присутствии карбамида (в качестве восстанавливающего агента) при получении терморасширенного графита. Для получения модифицированного ТРГ приготавливалась смесь окисленного графита, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и карбамида, после чего данная смесь подвергалась нагреву в режиме термоудара в атмосфере азота. При этом происходило одновременное терморасширение ОГ, разложение нитратов до соответствующих оксидов и их восстановление аммиаком, который образуется при терморазложении карбамида. С помощью различных методов РФА, СЭМ, EDX было показано, что терморасширение смеси окисленного графита, нитрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и карбамида в инертной атмосфере приводит к образованию на ТРГ частиц металла или сплава (в случае, когда в смеси присутствуют одновременно две соли) с размерами порядка нескольких микрон, которые равномерно распределены по поверхности графита (Рисунок 1). Полученный материал обладает высоким значением намагниченности насыщения до 63,5 эме/г и может быть использован в качестве магнитного сорбента для нефти с водной поверхности (Рисунок 2). Благодаря макропористости ТРГ сорбция нефти происходит в течение нескольких минут, при этом частицы металлосодержащей фазы позволяют легко удалить сорбент с сорбированной нефтью с водной поверхности.

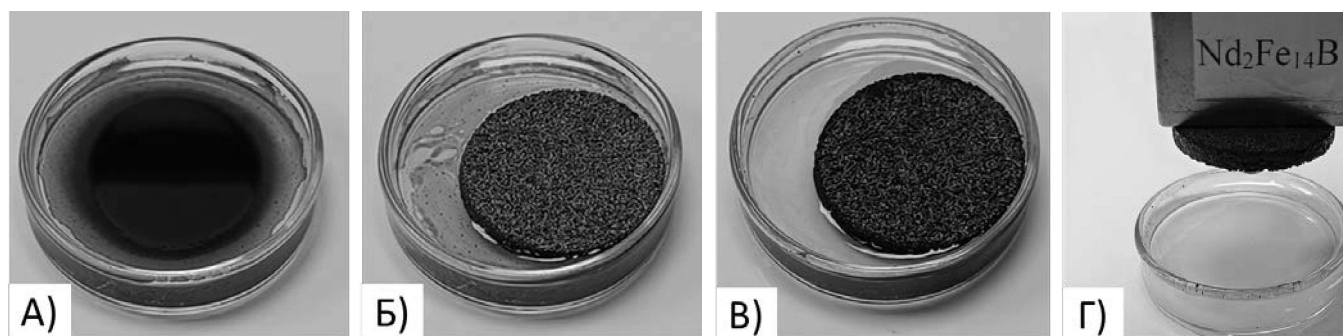


Рис. 2. А) – Нефтяное пятно на поверхности воды, Б) – Подпрессованный ТРГ в виде таблетки после одной минуты нахождения в воде, В) – Таблетка ТРГ после пяти минут нахождения в воде и Г) – удаление ТРГ с адсорбированной нефтью с поверхности воды при помощи магнита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlova J. A. et al. Two-stage preparation of magnetic sorbent based on exfoliated graphite with ferrite phases for sorption of oil and liquid hydrocarbons from the water surface // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. Vol. 116. P. 299-305.
2. Huang Y. et al. Dispersion of magnetic metals on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiations // Applied physics letters. 2007. Vol. 90. №. 13.
3. Zhao Y. et al. Distinctly enhanced permeability and excellent microwave absorption of expanded graphite/ Fe_3O_4 nanoring composites // RSC advances. 2017. Vol. 7. №. 19. P. 11561-11567.
4. Wang G., Sun Q., Zhang Y., Fan J., Ma L. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent. // Desalination. 2010. Vol. 263. P. 183–188.
5. Ivanov A. V. et al. Exfoliated graphite with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for the removal of oil and organic pollutants from the water surface: Synthesis, Mossbauer study, sorption and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 960. P. 170619.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ С ГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Сюнякова С.М.¹, Иванов А.В.¹, Максимова Н.В.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва

E-mail: safiya2002s@yandex.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) является пористым углеродным материалом, который образуется при термической обработке интеркалированных соединений графита (или продуктов их гидролиза) и может быть спрессован в графитовую фольгу (ГФ) различной плотности. В свою очередь, графитовая фольга используется как уплотнительный материал, за счет своей высокой герметизирующей способности по отношению к жидкостям и газам [1]. Сам по себе графит довольно гидрофобен, однако графитовая фольга может проявлять и гидрофильные свойства, что обусловлено наличием в ТРГ остаточных кислородных групп, формирующихся в процессе его получения. Гидрофильность ухудшает герметизацию из-за проникновения жидкости в поры вещества, что негативно сказывается на уплотнительной способности материала по отношению к водным средам [2]. Поэтому важно изучение возможности контролировать гидрофобность поверхности. Одним из таких способов является модификация ГФ на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), который способен конденсироваться и образовывать гидрофобные покрытия [3]. Таким образом, целью работы стало исследование поверхностных и сорбционных свойств графитовой фольги без и с покрытием на основе тетраэтоксисилана.

Терморасширенный графит был получен при температуре 500 °С и 800 °С на основе электрохимического окисленного графита. Изготовлена графитовая фольга с плотностью 0,5 г/см³ или 1,0 г/см³ толщиной 0,5 мм, путем прессования и прокатки на валах терморасширенного графита. Гидрофобные покрытия наносились на поверхность графитовой фольги из растворов тетраэтоксисилана. Измерялся динамический угол смачивания полученной графитовой фольги без покрытия и с покрытием на основе тетраэтоксисилана. Измерения были проведены в дистиллированной воде, глицерине, формамиде и октане. По полученным данным были определены угол смачивания для каждой жидкости, на основе которых рассчитаны полярная и дисперсионная составляющие свободной энергии твердой фазы [4]. Была измерена кинетика сорбции октана и воды графитовой фольгой без покрытия и с модификациями на основе тетраэтоксисилана и рассчитана константа сорбции [5].

Рассчитанные значения полярных и дисперсионных составляющих для плотностей 0,5 и 1,0 г/см³ (при 800 °С) получились примерно одинаковыми. Таким образом, гидрофильность, характеризуемая полярной составляющей, и олеофильность, характеризуемая дисперсионной, от плотности графитовой фольги практически не зависят. Для графитовой фольги из ТРГ, полученного при 500 °С значения полярной и дисперсионной составляющей свободной энергии получились близкими к значениям для ГФ из ТРГ, полученного при 800 °С.

Полярная составляющая для ГФ с модификациями уменьшилась от 20 до 6-4 мН м⁻¹, что говорит об увеличении гидрофобности поверхности. Наименьшие значения полярной составляющей получились для ГФ с покрытием на основе ТЭОС с гептаном в качестве растворителя. При этом дисперсионная составляющая либо не изменялась, либо была выше в сравнении с немодифицированной ГФ, то есть олеофильность от модификации тетраэтоксисиланом не зависит.

Константы сорбции как октана, так и воды были практически одинаковые для ГФ с разной плотностью, что говорит о том, что сорбция в порах ГФ зависит больше от свойств поверхности пор, чем непосредственно от объема доступных пор, который уменьшается с ростом плотности от 0,5 до 1,0 г/см³. Таким образом, показано, что гидрофильность и олеофильность от плотности

графитовой фольги практически не зависит.

Константа сорбции воды была в два раза меньше, чем константа сорбции октана, что вероятно связано с большим углом смачивания воды, чем октана. Октан быстрее, чем вода смачивает поверхность пор и проникает вглубь материала, несмотря на то, что полярная и дисперсионная составляющие ГФ были примерно одинаковые.

Константа сорбции воды для ГФ с модификациями оказалась в 2 раза меньше, чем для немодифицированной ГФ (Таблица 1), что связано с заметным уменьшением полярной составляющей поверхностной энергии ГФ с нанесенным ТЭОС и увеличением угла смачивания водой. При использовании гептана в качестве растворителя для нанесения модификаций значения K_s получились немного меньше, чем для изопропилового спирта. Это также подтверждает уменьшение полярной составляющей, увеличение угла смачивания водой практически до 90° и увеличение гидрофобности поверхности.

При этом константы сорбции октана остаются высокими, то есть олеофильность при модификации ГФ тетраэтоксисиланом не изменяется. Это обосновывается тем, что значения дисперсионной составляющей остается на уровне ГФ без модификаций.

Таблица 1

Значения эквивалентных углов смачивания, полярных и дисперсионных составляющих свободной энергии ГФ и констант сорбции октана и воды для графитовой фольги с модификацией на основе тетраэтоксисилана

Модификация	$\theta_{вода}, ^\circ$	$\theta_{октан}, ^\circ$	σ_S^P , мН м ⁻¹	σ_S^D , мН м ⁻¹	$K_s(вода)$, кг/(м ² ·с ^{0.5})	$K_s(октан)$, кг/(м ² ·с ^{0.5})
Без модификаций	61,3	0,0	19,8±0,9	19,8±0,9	6,7±1,0	12,5±1,3
Si(OEt) ₄ в ИПС	84,9	0,0	6,4±0,3	20,7±0,6	3,31±0,16	13±3
Si(OEt) ₄ в гептане	89,0	0,0	4,6±0,4	19,2±0,9	3,1±0,3	11,7±1,7

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Manylov M.S., Kirichenko A.N., Kalachev I.L., Malakho A.P., Avdeev V.V. Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures // Chemical routes to materials. // Journal of materials science. 2021. V. 56. P. 4197–4211.
2. Kozbial A., Trouba C., Liu H., Li L. Characterization of the Intrinsic Water Wettability of Graphite Using Contact Angle Measurements: Effect of Defects on Static and Dynamic Contact Angles // Langmuir. 2017. V. 33. P. 959–967
3. Yanga X., Zhua L., Chenb Y., Baoc B., Xuc J., Zhou W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1–9.
4. Biolin Scientific. Static and dynamic contact angles and their measurement techniques. Theory Note 1 // Attension instruction. 3 p.
5. Nishi Y., Iwashita N., Sawada Y., Inagaki M. Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons // Water Research. 2002. V. 36(20). P. 5029–5036.