

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Научный совет РАН по физической химии

**VI Всероссийский научный симпозиум
«Физикохимия поверхностных явлений
и адсорбции»**

1 июля – 3 июля 2022 года

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Иваново
2022

V.R. // Russ. Chem. Bull. **2022**. V. 71. P. 70–75.

- [4] Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрыбина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. **2022**. Т. 63. №2. С. 267–276.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ДСК СОРБЦИИ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОКСИДОМ ГРАФИТА

Авраменко Н.В., Ребрикова А.Т., Парфенова А.М., Коробов М.В.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.
E-mail: natvas2709@gmail.com.*

Водные коллоидные растворы оксида графита (ОГ) – удобная среда для получения композитов на основе оксидов графена. Способность ОГ избирательно сорбировать жидкости – второе важное и привлекательное свойство ОГ. Это позволяет использовать ОГ в качестве материала для изготовления мембран очищающих и разделяющих как жидкости, так и газы.

При контакте оксидов графита с полярными жидкостями происходит набухание ОГ, представляющее собой два одновременных процесса: увеличение межплоскостного расстояния и сорбция. Межплоскостные расстояния в набухших структурах при различных температурах были определены методом РФА.

При выполнении экспериментальных измерений сорбции использовалась предложенная авторами методика ДСК, позволяющая измерять сорбцию при прямом контакте жидкости с сорбентом. Методика полезна для жидкостей с низким давлением паров (нормальные спирты от 1-гептанола и далее) и для систем, в которых сорбция сталкивается с кинетическими затруднениями (мембраны из оксида графита).

На рисунке представлена кривая ДСК, позволяющая рассчитать величину сорбции для набухшей структуры в системе ОГ / 1-нонанол. (ОГ синтезирован по методу Броди.)

Измеренная энтальпия ΔH (I) позволяет определить количество свободного, несорбированного 1-нонанолола в образце. Общее количество 1-нонанолола в образце известно из начального взвешивания. Разность этих двух величин позволила определить количество 1-нонанолола, сорбированного набухшей структурой ОГ. Энтальпия ΔH (II) соответствует фазовому превращению в набухшей структуре. Впервые получены величины сорбции для H_2O , CH_3CN , CH_3CH_2CN , серии нормальных спиртов от метанола до 1-нонанолола при нескольких температурах.

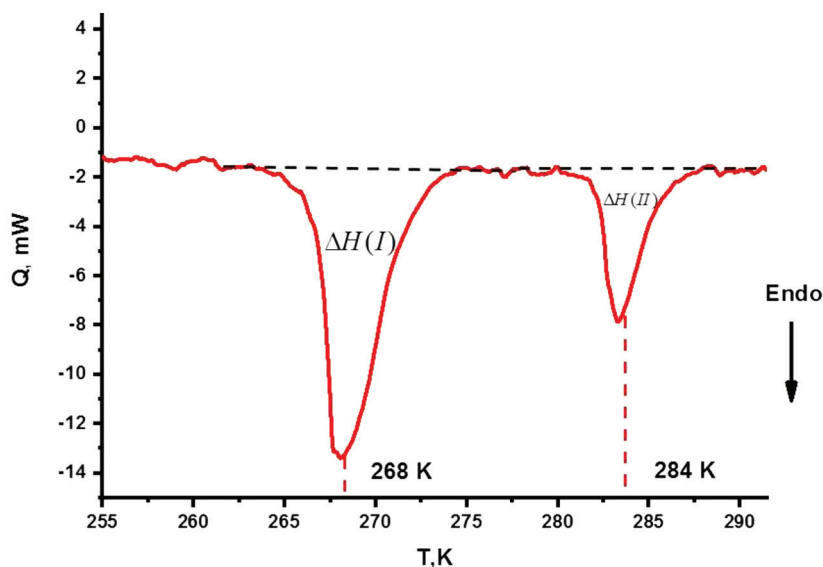


Рис.

Показано, что набухшие структуры порошков с полярными жидкостями можно рассматривать как сольваты. Зафиксировано несколько типов фазовых переходов, которые интерпретировались как инконгруэнтное плавление сольватов. (Табл. 1).

Таблица 1. Параметры инконгруэнтного плавления набухших структур в системах ОГ, синтезированного по методу Броди, / полярная жидкость

Фазовое превращение	T, K	ΔH , Дж/г, ± 5	ΔS , Дж/К г $\pm 0,02$	Δd , Å, $\pm 0,1$	ΔV , см ³ /г, $\pm 0,1$
ОГ (CH ₃ CN) _{0,23} → ОГ (CH ₃ CN) _{0,11} + 0,12(CH ₃ CN)	294	12	0,04	3,5	0,35
ОГ (CH ₃ ОН) _{0,30} → ОГ (CH ₃ ОН) _{0,17} + 0,13(CH ₃ ОН)	285	9	0,03	3,3	0,30
ОГ (ДМФА) _{0,18} → ОГ (ДМФА) _{0,10} + 0,08(ДМФА)	280	7	0,03	4,4	0,35
ОГ (CF ₃ CH ₂ CN) _{0,17} → ОГ (CF ₃ CH ₂ CN) _{0,09} + 0,08(CF ₃ CH ₂ CN)	220	7	0,034	—	—
ОГ (C ₈ H ₁₇ ОН) _{0,15} → ОГ (C ₈ H ₁₇ ОН) _{0,12} + 0,03(C ₈ H ₁₇ ОН)	266	25	0,09	3,5 (4,5)	0,27
ОГ (C ₉ H ₁₉ ОН) _{0,21} → ОГ (C ₉ H ₁₉ ОН) _{0,14} + 0,07(C ₉ H ₁₉ ОН)	284	70	0,24	4,0	0,64

Из-за того, что структуры ОГ, полученного методом Хаммерса менее упорядочены, чем полученные по методу Броди (что установлено методом РФА) сольватов в них не наблюдалось.

Изменение сорбции/набухания в ряду ОГ / нормальные спирты (от метанола до 1-нонанола) адекватно описаны при помощи модели, в которой полярная жидкость в межплоскостном пространстве расположена в виде слоев, параллельных графеновым плоскостям. Число слоев растет от одного до пяти в ряду нормальных спиртов при увеличении их молекулярной массы.

Таблица 2. Сорбция полярных жидкостей ОГ, соответствующая одному слою, $T = 298\text{--}380\text{ K}$. Сорбция определена методом ДСК и в отдельных случаях изопиестическим методом или методом изотермической термогравиметрии

Полярная жидкость	Сорбция	Сорбционная емкость	Молярная сорбция
	Число слоев ^{a)}	см ³ жидкости / г ОГ	моль·10 ³ / г ОГ
CH ₃ CN	1, 2	0,32	6,1
(CH ₂) ₄ O	1	0,39	4,8
(CH ₃) ₂ NC(O)H	1, 2	0,43	5,6
C ₅ H ₉ NO	1	0,43	4,4
C ₂ H ₆ OS	1	0,38	5,4
CH ₃ CH ₂ CN	1	0,43	6,2
CF ₃ CH ₂ OH	1	0,38	5,1
CH ₃ OH	1, 2	0,39	9,7
CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	1	0,46	6,3
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	3	0,26	2,8
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	3	0,27	2,5
CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	3	0,34	2,7
CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	3	0,30	2,2
CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	4, 5	0,27	1,7
CH ₃ (CH ₂) ₈ OH	4, 5	0,35	2,7
H ₂ O	1	0,33	18
CHCl ₃	1	0,40	5,2
Среднее		0,36 ± 0,06	5,4 ± 3,8

^{a)} Количество слоев в набухших структурах ОГ, находящихся в равновесии с сорбируемой полярной жидкостью.

Показано, что сорбционная емкость и объем «слоя растворителя» в межплоскостном пространстве набухших структур ОГ близки для различных полярных жидкостей. Молярная сорбция для различных жидкостей заметно различается, что может указывать на отсутствие стехиометрической сорбции. (Табл. 2).

Было показано, что слоевая модель набухших структур оксида графита, ранее предложенная на основании данных РФА, подтверждается результатами сорбционных измерений.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (номер ЦИТИС 121031300039-1) и «Коллоидная химия» (номер ЦИТИС 121031300084-1), а также поддержана грантом РФФИ No. 19-08-00498.

ЗОНДИРОВАНИЕ ПОТОКОМ ПОЗИТРОНОВ ДЭС В ЗОНЕ ПОВЕРХНОСТНОГО КОНТАКТА МЕТАЛЛ- ПОЛИМЕР

Бардышев И.И., Котенев В.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, корп. 4, 119071, г. Москва, Россия.
E-mail: bardyshev@phyche.ac.ru.*

В современных технологиях использование адгезивов играет важнейшую роль. Это приводит к необходимости повышения уровня фундаментальных представлений о формировании и механических свойствах адгезионных соединений, особенно таких как «полимер-металл». В настоящее время не существует единой теории адгезии. Наряду с адсорбционной, химической, механической и диффузионной теориями была выдвинута электронная теория адгезии. Известно, что на адгезионном контакте твердых тел может возникать двойной электрический слой (ДЭС). Механизм образования ДЭС может быть различным, начиная от прямого перехода электронов при донорно-акцепторных взаимодействиях и кончая поляризационным эффектом. Образование на адгезионном контакте ДЭС является одним из следствий различия химической природы контактирующих тел. Считается, что ДЭС может возникать в случае химических реакций между поверхностными атомами на границе раздела.