06

Оксиды графена, как сорбенты для очистки и разделения жидкостей: физико-химическое исследование

© А.В. Каплин,[1,2] Е.А. Еремина,[1] А.В. Иванов,[1] Д.А. Дивицкая,[1] В.В. Авдеев,[1] Д.А. Аствацатуров,[1,2] С.В. Дворяк,[1] О.Н. Хрыкина,[3] Т.В. Филиппова,[1] М.В. Коробов[1]

[1]„Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
[2]Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова,
119991 Москва, Россия
[3]Научно-исследовательский центр „Курчатовский Институт“, Федеральный научный центр Кристаллографии и фотоники РАН,
119333 Москва, Россия
e-mail: alex1997kaplin@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 23 ноября 2024 г.
Принято к публикации 23 ноября 2024 г.

Рассмотрены особенности сорбционных свойств окисленных графитовых материалов по отношению к полярным и неполярным жидкостям. Прямое сравнение сорбционных свойств проводилось между материалом с высокой степенью окисленности — оксидом графена, синтезированным по улучшенному методу Хаммерса, и слабоокисленным терморасширенным графитом. Различия по ряду физико-химических параметров подтверждены методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифференциально сканирующей калориметрии. Оксид графена, синтезированный по методу Хаммерса, с соотношением C/O ≈ 2.5 сорбирует только полярные жидкости. Терморасширенный графит, полученный путем термообработки электрохимически окисленного графита, с C/O ≈ 9.5 сорбирует как полярные, так и неполярные жидкости. Методом дифференциально сканирующей калориметрии показано, что величины сорбции полярных жидкостей сопоставимы в пределах погрешности для материалов, которые существенно отличаются по степени окисленности. Показано, что сорбция воды материалами на основе терморасширенного графита не приводит к их набуханию. Способность сохранять постоянное межплоскостное расстояние при взаимодействии с водными средами может сделать терморасширенный графит перспективным материалом для изготовления мембран, способных удалять примеси из воды.

Ключевые слова: оксид графена, терморасширенный графит, сорбция, набухание.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59857.377-24

Введение

Оксид графена (GO) это нестехиометричный продукт окисления графита в сильнокислой среде. В процессе окисления в графитовой структуре появляются кислородосодержащие функциональные группы (карбоксильные, эпоксидные, карбонильные, гидроксильные). Отдельные окисленные графеновые листы могут существовать только на подложке в виде монослоя или в суспензии. Для описания подобных отдельных листов в литературе применяют термин „оксид графена“. При высушивании материалов GO происходит „слипание“ слоев и формирование частиц, состоящих из десятков и сотен листов. В настоящей работе сокращение GO будет использоваться как для отдельных, так и для „слипшихся“ листов окисленных графитов.

В отличие от исходного графита GO обладает гидрофильными свойствами и набухает в полярных жидкостях с увеличением межплоскостного расстояния [1,2]. Глубокоокисленные GO ($\approx$C/O 2–4) не сорбируют неполярные жидкости, такие как октан или бензол, и не набухают в них [1,3]. Существует два основных подхода к синтезу GO — метод Броди (BGO) [4] и метод Хаммерса (HGO) [5]. По методу Броди исходный графит окисляется хлоратом калия и дымящей азотной кислотой. В методе Броди для того, чтобы добиться полного окисления исходного материала процедуру окисления повторяют несколько раз. Метод Броди является взрывоопасным. В настоящее время чаще применяют различные варианты метода Хаммерса. В методе Хаммерса графит окисляется в среде серной кислоты или смеси серной и ортофосфорной кислот перманганатом калия [6–8]. Синтез осуществляется быстрее, и уже на первой стадии получается равномерно окисленный продукт.

Основными физико-химическими параметрами для аттестации материалов GO являются межплоскостное расстояние (метод рентгенофазового анализа), соотношение C/O (метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), соотношение sp^3- и sp^2-атомов углерода (КР

спектроскопия). Также в работах [1,3,8–12] показано, что воспроизводимой характеристикой материалов GO могут служить величины сорбции определенных жидкостей (метод дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и изопиестический эксперимент). Методом ДСК оценивается величина сорбции жидкости материалом GO при температуре плавления сорбируемого вещества при его прямом контакте с GO. В изопиестическом эксперименте GO контактирует с сорбируемым веществом через газовую фазу при комнатной температуре. В настоящее время сорбционные свойства материалов GO активно изучаются, так как они напрямую связаны с проницаемостью мембран из GO, которые применяются для разделения и очистки жидкостей. Не смотря на большое количество работ, посвященных данной тематике, в литературе нет описания механизма сорбции жидкостей GO.

Сорбция полярных веществ в GO обычно сопровождается набуханием сорбирующего материала. В литературе описаны закономерности изменения сорбции/набухания при переходе от HGO к BGO, при изменении температуры и давления, при переходе от адсорбата к адсорбату по ряду нормальных спиртов [9–11].

Одним из параметров, который можно варьировать для управления сорбционными свойствами GO является соотношение C/O. Показано, что восстановленный GO (rGO) сорбирует воду, также, как и HGO, из которого он был синтезирован [12]. Более детальных сравнительных исследований сорбционных свойств материалов GO с различной степенью окисленности в литературе нет.

В настоящей работе для сравнения и поиска особенностей сорбционных свойств графитовых материалов предложено сравнить HGO и терморасширенный графит (TEG). Материалы на основе TEG находят широкое применение при очистке воды от нефтяных загрязнений. TEG можно рассматривать как сильно недоокисленный оксид графита с низким содержанием кислородсодержащих групп. Обычно TEG получается в несколько стадий. На первой стадии проводится интеркалирование графита сильными кислотами Бренстеда (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$). Интеркалирование осуществляется путем взаимодействия графита с кислотой-интеркалятом в присутствии окислителя [13–15]. При окислении графитовой матрицы анионы и нейтральные молекулы кислоты проникают в межплоскостное пространство графита. Также возможно электрохимическое окисление графитовой матрицы, при котором графит электрохимически окисляется в растворе интеркалята, который служит электролитом [16]. Данный метод позволяет получить переокисленные формы графита. Следующей стадией получения TEG является промывка интеркалированных соединений водой, при которой происходит формирование кислородных функциональных групп на поверхности графита. Далее полученный окисленный графит подвергают термообработке при высоких температурах, при которой происходит значительное расширение графитовой матрицы с образованием TEG [17,18].

Терморасширение происходит за счет деструкции кислородных групп в составе окисленного графита с образованием газообразных CO, CO_2 и H_2O, которые приводят к возникновению диспергирующего давления в графитовой матрице и существенному увеличению ее объема. Обычно термообработка проводится при температурах 600 °C–1000 °C, так как именно при этих температурах достигается значительное увеличение межплоскостных расстояний в графитовой матрицы. Однако окисленный графит, который получен при электрохимическом анодном переокислении графита, характеризуется высокой степенью расширения при температурах выше 580 K [16]. При этом в графитовой матрице такого TEG остаются кислородные группы, которые не разложились в ходе термообработки.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование сорбционных свойств материалов GO с различной степенью окисленности. Для сравнения использовался GO, синтезированный по методу Хаммерса, и TEG, на поверхностях которого присутствует лишь незначительное количество кислородосодержащих групп. Были экспериментально определены величины сорбции для типичных полярных и неполярных жидкостей. Сравнивались скорости сорбции и параметры процесса набухания.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

HGO был синтезирован по улучшенной методике Хаммерса. Очистка от примесей марганца проводилась отмывкой материала соляной кислотой (30 %) и этанолом (96 %). Сушка HGO проводилась криохимическим методом.

Для получения TEG на первой стадии проводилось электрохимическое переокисление графита, методика которого описана в [20]. Электрохимическое окисление графита в 60 % растворе азотной кислоты осуществлялось в тефлоновой ячейке. Графит выступал в качестве анода, который располагался на платиновом токоподводе, в качестве катода выступала платиновая проволока, а раствор азотной кислоты выступал в качестве электролита. Графит окислялся в гальваностатическом режиме при количестве электричества $Q = 500\,\mathrm{mA{\cdot}h{\cdot}g^{-1}}$. Полученный нитрат графита промывался в воде в соотношении m(графит):$m(H_2O) \sim$ 1:7 на стеклянном пористом фильтре с образованием окисленного графита. Затем полученный окисленный графит высушивался в сушильном шкафу при 335 K в течение 6 h. Терморасширенный графит был получен путем термообработки окисленного графита в кварцевой чаше в течение 120 s в муфельной печи при температуре 300 °C.

1.2. Приборы

Рентгенофазовые исследования проводили с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Япония) (излучение Cu$K\alpha$). Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме в интервале углов $2\theta = 2 - 80^\circ$ с шагом 0.02° при экспозиции 2 s на точку. Перед проведением исследований проводили высушивание образцов в эксикаторе с оксидом фосфора (V). Для регистрации дифрактограмм набухших образцов в жидкости их предварительно выдерживали в контакте с исследуемой жидкостью в течение семи дней. Съемки рентгенограмм проводились при комнатной температуре.

Для образцов TEG, находящихся в прямом контакте с жидкой водой, дополнительно получена температурная зависимость спектров РФА в интервале температур 250–350 K. В этом случае образцы представляли собой гетерогенные смеси TEG и воды, взятой в значительном избытке. Измерения проводились на приборе Synergy-DW HyPix-Arc 1501 (Rigaku Oxford Diffraction) с излучением Mo$K\alpha$ ($\lambda = 0.7090$ Å). Прибор был снабжен криосистемой Cobra Plus (Oxford Cryosystems). Установление равновесной температуры перед каждым измерением занимало 15 min.

Перед регистрацией спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (прибор Kratos Axis Ultra DLD) образцы обезгаживались при давлении 10^{-9} Torr в течение двух часов. Источник излучения — анод из алюминия (Al$K\alpha$). Обзорные спектры регистрировали при энергии пропускания, равной 160 eV. Диапазон: 5–1320 eV. Спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания, равной 40 eV. Спектры откалиброваны на значение энергии связи углерода C1s – 284.5 eV.

Для изучения сорбционных характеристик материалов TEG и GO был применен метод дифференциально сканирующей калориметрии. Полученные величины сорбции соответствуют температуре плавления сорбируемых веществ. Метод позволяет определять массу жидкости, сорбированной в микропоры ($d < 2$ nm) [8]. Отношение массы жидкости к массе графитового материала в образцах варьировали от 3:1 до 1:1. Перед опытами образцы графитовых материалов высушивали в эксикаторе с оксидом фосфора (V), затем к графитовым материалам добавляли заданное количество полярной или неполярной жидкости. Для проведения экспериментов методом ДСК использовали низкотемпературный калориметр „Mettler DSC–30“ (Швейцария). Калибровку температурной шкалы и теплового потока прибора проводили по температуре и энтальпии плавления чистого индия.

Исследуемые жидкости: вода (деионизированная), октан (Sigma-Aldrich), октанол-1 (Sigma-Aldrich), ацетонитрил (Sigma-Aldrich).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ЭПР фирмы Bruker (спектрометр Bruker EMX plus), оснащенном высокочувствительным резонатором Bruker ER 4119 HS.

Регистрацию спектров проводили при СВЧ мощности 1 mW и амплитуде модуляции 1 G. Установлено, что данные параметры не искажают форму линии спектра нитроксильных радикалов, сорбированных на внутренней поверхности TEG. Образцы TEG, содержащие интеркалированную воду, готовили следующим образом: к предварительно вакуумированному порошку TEG (вакуумирование при $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, в течение 12 h), добавляли раствор нитроксильного радикала (2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (ТЕМПО) в октане. Количество нитроксильных радикалов составляло примерно $(2 - 3) \cdot 10^{16}$ частиц на 1 mg материала. После образец высушивали на воздухе и проводили вакуумирование для удаления октана. Далее TEG, содержащий спиновый зонд, помещали в стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1 mm. К образцу в капилляре массой ~ 2 mg добавляли жидкую воду в количестве, не превышающем величину равновесной сорбции при комнатной температуре. Капилляр запаивали, и центрифугировали в течение 10 min на скорости 2500 rot/min для равномерного распределения воды по материалу.

2. Результаты и обсуждение

Для аттестации сухих и набухших графитовых материалов основным методом анализа является РФА. Межплоскостное расстояние (рефлекс (001)) в исходном графите — 3.4 Å (рис. 1). Это значение является рефе-

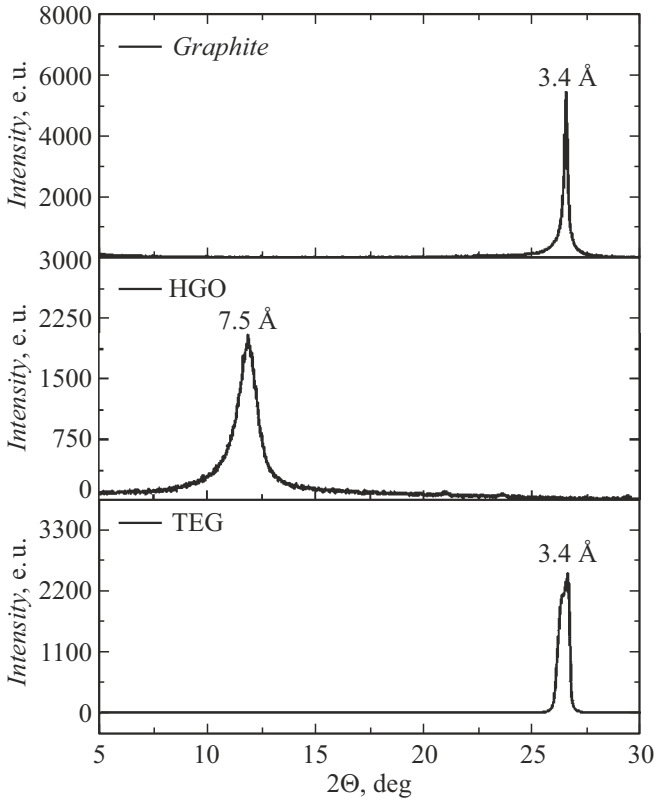


Рис. 1. Данные РФА.

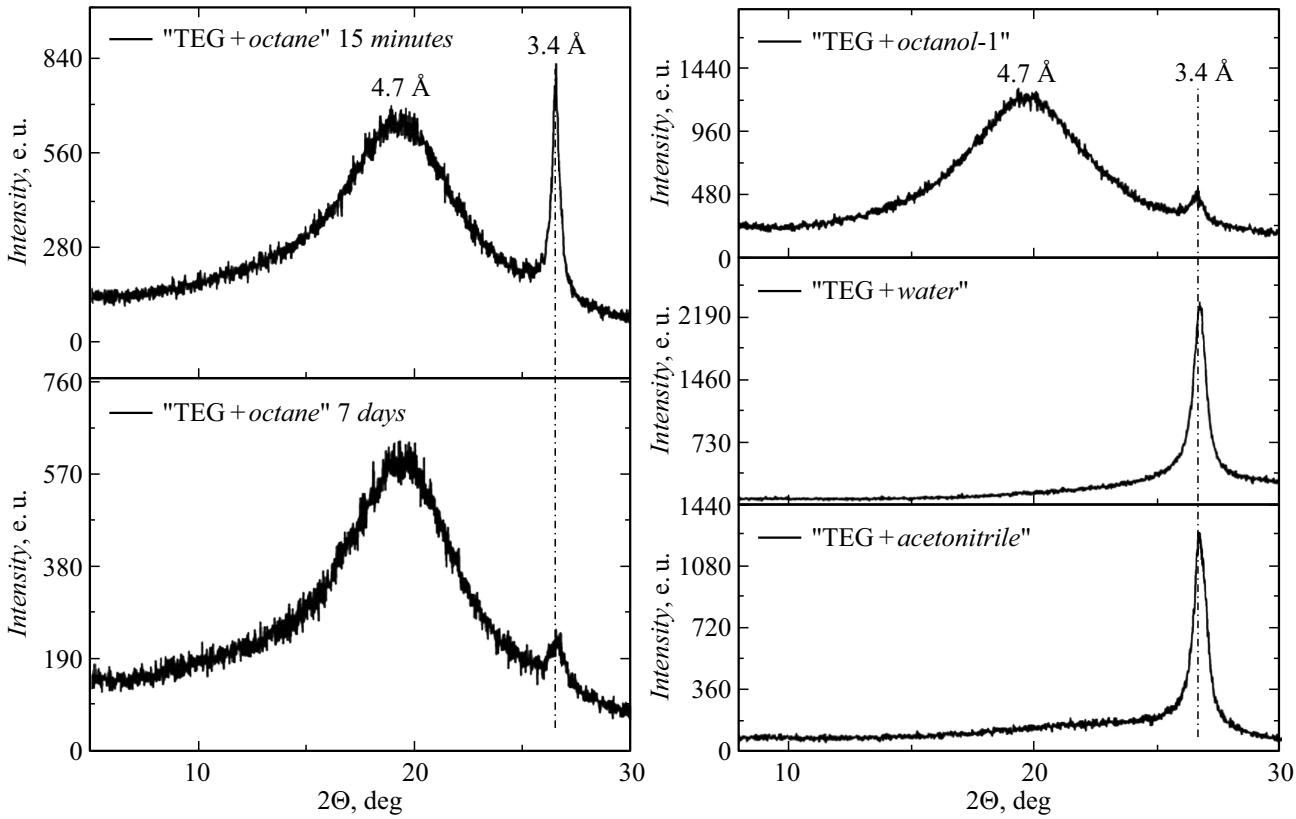


Рис. 2. Данные РФА для систем „TEG + жидкость“.

Таблица 1. Концентрации элементов на поверхности исследованных образцов (at.%), рассчитанные по обзорным спектрам РФЭС

Образец	C/O	O	C	N	Si	S	Cl
TEG	9.5	9.4	89.7	0.4	0.4	–	0.1
HGO	2.5	28.4	70.3	0.6	–	0.5	0.2

ренсным при сравнении с другими графитовыми материалами. Вследствие окисления межплоскостное расстояние увеличивается в сухих окисленных материалах за счет образования кислородсодержащих функциональных групп. Величина, на которую увеличилось межслоевое расстояние, является показателем глубины окисления материала. Так, в HGO межплоскостное расстояние — 7.5 Å. TEG обладает таким же значением межплоскостного расстояния, как и исходный графит. Это связано с тем, что в межслоевом пространстве TEG кислородсодержащих групп значительно меньше, чем в HGO. Для количественной оценки окисленности (соотношение C/O) и содержания функциональных групп был проведен анализ материалов методом РФЭС.

В табл. 1 приведены данные об элементном составе образцов материалов HGO и TEG. Показаны незначительные примесные включения в материалы элементами, входящими в состав окислительных смесей. Соотношение C/O для HGO (2.5) и TEG (9.5) отличаются практически в 4 раза. Данное соотношение определялось как по обзорному РФЭС спектру, так и по спектру после деконволюции. Не смотря на существенно меньшую степень окисленности TEG, качественный состав функциональных групп почти такой же, как в HGO (табл. 2).

В табл. 3 приведены значения равновесной сорбции жидкостей материалами HGO и TEG. Сорбция TEG воды, ацетонитрила и октанола-1 сопоставима с полученными значениями для HGO, не смотря на существенные различия в степени окисленности и значениях межслоевых расстояний. Неполярный октан не сорбируется HGO из-за высокой окисленности материала. Метод ДСК позволяет определять только величины равновесной сорбции в микропоры исследуемого материала. Метод не фиксирует жидкость, которая находится в макропорах (> 30 nm). Метод позволяет отдельно определить массу жидкости в мезаопорах ($1 < d < 30$ nm), однако в настоящей работе на кривых ДСК характерные пики, соответствующие подобному типу сорбции, не обнаружены. Таким образом, измеренная методом ДСК сорбция представляет собой массу адсорбированной жидкости в щелевых микропорах, т. е. в межплоскостном пространстве оксидов графита.

Таблица 2. Энергии связи и доли компонент в спектрах РФЭС высокого разрешения и соответствующие им типы связей для образцов HGO и TEG

HGO					
O 1*s*	26.19	532.7	18.48	C = O, O-C-O	
		533.2	7.71	O-(C = O), O-H	
C 1*s*	72.55	285.0	36.20	C-C (sp^3)	
		287.1	26.64	C = O	
		288.2	9.71	O-C = O	
N 1*s*	0.62	399.3	0.36	O = C-NH_2	
		402.1	0.26	NH_4^+, C-N-O, нитрат	
S 2*p*	0.51	168.8	0.34	$2p_{3/2}$	Сульфат
		170.0	0.17	$2p_{1/2}$	
Cl 2*p*	0.13	200.2	0.09	$2p_{3/2}$	C-Cl
ТРГ					
Линия	Содержание элемента, at.%	Энергии связи, eV	Доля, at.%	Тип связи	
O 1*s*	9.02	531.3	1.24	C-O	
		532.3	6.23	Si-O	
		533.6	1.55	O-H	
C 1*s*	86.47	284.5	78.20	C-C (sp^2)	
		286.2	3.13	C = O, O-C-O	
		288.4	1.00	$\pi - \pi^*$	
		291.1	4.14	$\pi - \pi^*$	
N 1*s*	0.39	400.0	0.29	C-NH_3^+	
		405.4	0.10	Нитрат	
Si 2*p*	0.41	102.2	0.27	$2p_{3/2}$	
		102.9	0.14	$2p_{1/2}$	

Таблица 3. Данные ДСК

Образец	Вода (g/g), $T = 273$ K	Ацетонитрил (g/g), $T = 229$ K	Октанол-1 (g/g), $T = 257$ K	Октан (g/g), $T = 216$ K
TEG	0.5 ± 0.1	0.45 ± 0.07	0.75 ± 0.07	0.67 ± 0.07
HGO	0.63 ± 0.04	0.47 ± 0.08	0.71 ± 0.09	≈ 0

В литературе показано, что молекулы жидкости сорбируются в межслоевое пространство HGO и BGO [1]. При этом материал набухает, и межслоевое пространство увеличивается приблизительно с 7–8 Å до 12–20 Å. Набухание TEG при сорбции жидкостей исследовалось методом РФА на образцах, выдержанных в объеме исследуемой жидкости при комнатной температуре (рис. 2). Материал TEG набухает только в неполярном октане и слабо полярном октаноле-1. В обоих случаях наблюдаются кинетические затруднения при интеркаляции октана и октанола-1 в межслоевое пространство. Исходный графитовый пик наблюдается даже после выдерживания материала в жидкости в течение недели. Отметим, что для сильно окисленных материалов HGO и BGO сорбционное равновесие достигалось за 15–20 min. Межплоскостное расстояние в системах „TEG+октан“ и „TEG+октанол-1“ увеличивается на одинаковую величину (с 3.4 до 4.5–4.6 Å). Также рефлекс, соответ-

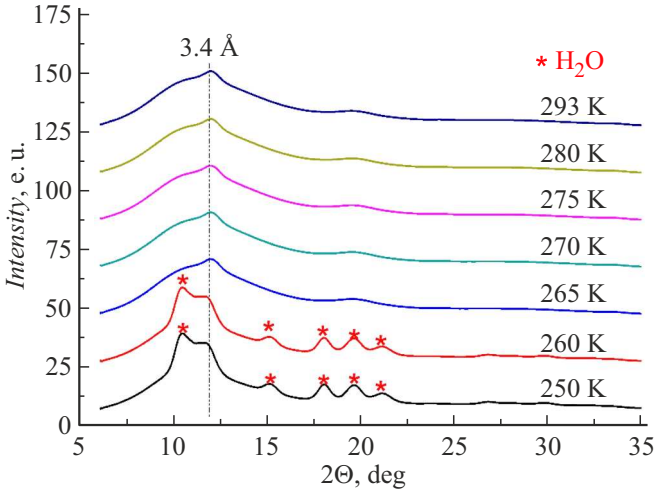


Рис. 3. Данные РФА для системы „TEG+H_2O“ при пониженных температурах.

ствующий межплоскостному расстоянию в набухшей структуре, существенно уширен, что свидетельствует о разупорядочении графитовой структуры в следствие ее взаимодействия с молекулами интеркалированной жидкости. В работах [1,7,9] показано, что в HGO межслоевое расстояние увеличивается в среднем на 4.5 Å для таких растворителей, как, например, вода и ацетонитрил. Для TEG 4.6–4.7 Å это абсолютное значение межплоскостного расстояния после контакта материала с октаном и октанолом-1.

Из данных ДСК и РФА набухших структур можно сделать вывод о том, что для интеркаляции определенного объема жидкости требуется одно и тоже расстояние как для сильно, так и для слабо окисленных графитовых материалов. Принципиальным фактором для сорбции воды является наличие хотя бы небольшого количества кислородсодержащих функциональных групп. Ранее было показано, что исходный графит не сорбирует воду [1,3,19].

При прямом контакте воды и ацетонитрила с TEG не наблюдается набухания в графитовой структуре. Можно отметить, что сорбция в микропоры (межслоевое расстояние) TEG по данным ДСК сопоставима со значениями сорбции для воды и ацетонитрила для HGO.

В литературе показано, что увеличение сорбции в HGO при понижении температуры сопровождается увеличением межслоевого расстояния. Для определения межслоевых расстояний при пониженных температурах в системе „TEG+вода“ регистрировались дифрактограммы в интервале температур 293–250 K (рис. 3). На дифрактограммах, зарегистрированных ниже 273 K, рефлекс (002), соответствующий межслоевому расстоянию в TEG, накладывается на рефлексы кристаллической структуры льда. Видно, что при понижении температуры замерзания рефлекс TEG не смещается в область меньших значений 2θ. Набухание в системе „TEG+вода“ отсутствует и при температурах ниже комнатной.

Полученные данные ДСК и РФА (при различных температурах) не могут дать однозначного ответа о том, где находится сорбированная в материале вода. Для подтверждения того, что молекулы воды могут интеркалироваться в межплоскостное пространство TEG без набухания материала, был применен метод ЭПР спектроскопии в вариации спинового зонда.

Спектры ЭПР нитроксильных радикалов обладают высокой чувствительностью к вращательной подвижности зондов, которая коррелирует с микровязкостью среды. Таким образом, анализ формы линии спектров нитроксильных радикалов позволяет получить представление о молекулярной подвижности среды, ее микровязкости, а также фазовом состоянии. Методика спинового зонда хорошо зарекомендовала себя в качестве инструмента для определения подвижности полярных жидкостей, интеркалированных в оксиды графита с различной синтетической предысторией [8]. Известно, что TEG является высокопроводящим материалом, и его собственный сигнал ЭПР представляет собой несимметричный синглет, характеризующийся формой линии Дайсона. Такая форма сигнала ЭПР связана с наличием в материале электронов проводимости. Можно ожидать, что наличие носителей заряда повлияет на форму линии спектра ЭПР спиновых зондов, что позволит определить, в какие области материала интеркалируют молекулы воды.

Материал, насыщенный водой, демонстрирует спектр ЭПР, состоящий из двух сигналов — собственного сигнала TEG, а также сигнала нитроксильных радикалов. Интересно, что сигнал нитроксильных радикалов представляет собой разрешенный триплет, это означает, что интеркалированная в TEG вода характеризуется высокой подвижностью. Однако каждая из компонент триплетного сигнала несимметрична, и форма линии всех компонент соответствует дайсоновской форме линии. Из этого можно предположить, что нитроксильные радикалы локализованы в подвижной фракции, находящейся между малоокисленными слоями TEG, расстояние между которыми составляет 3.4 Å. При этом возможен обмен неспаренного электрона нитроксильного радикала и электронов проводимости, что и вызывает несимметричное искажение формы линии. Часть нитроксильных радикалов может быть локализована в воде, интеркалированной в макропоры TEG, размер которых составляет более 30 nm. В данном случае обмен между неспаренным электроном и электронами проводимости может быть затруднен, и спектр ЭПР спиновых зондов будет представлять собой симметричный триплетный сигнал. Таким образом, суммарный спектр ЭПР можно представить в виде суммы двух сигналов — симметричного и несимметричного, что дает в результате несимметричный сигнал (рис. 4).

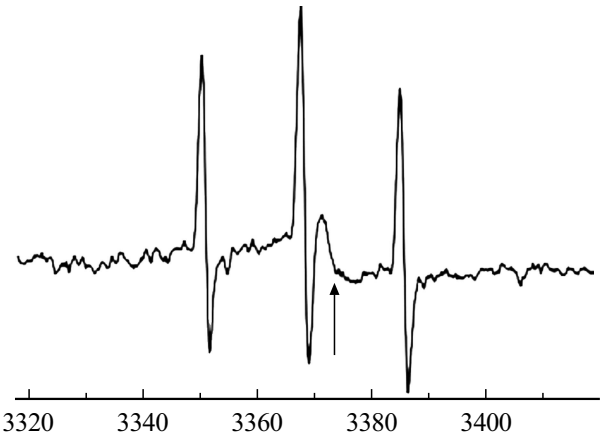


Рис. 4. ЭПР спектр системы „TEG+H_2O+ТЕМПО“.

3. Обсуждение результатов и заключение

В настоящей работы проведено сравнительное исследование сорбции/набухание материала TEG, который можно рассматривать как слабоокисленный оксид графита с отношение C:O ≈ 9.5. TEG нельзя назвать восстановленной формой обычного оксида графита, поскольку для его получения использовался несколько иной синтетический метод.

При экспериментальном исследовании TEG его сорбционные свойства систематически сравнивались со свойствами сильно окисленного HGO. Адсорбенты подбирались таким образом, чтобы проверить влияние полярности (вода и октан) и размера молекулы сорбента (вода, ацетонитрил и октан, октанол). В настоящей работе показано, что уменьшение количества кислородосодержащих групп не приводит к превращению гидрофильного материала в гидрофобный. TEG сорбирует на 30–50 % больше воды, чем HGO. Похожий результат получен в работе [12], где сорбция воды в HGO увеличивалась по мере его восстановления. Вместе с тем TEG сорбирует октан, сорбция которого в HGO практически равна нуля. Можно сказать, что уменьшение количества кислородосодержащих групп не снижает гидрофильность материала, но увеличивает его олеофильность. TEG значительно лучше сорбирует октан, но при этом теряется возможность избирательной сорбции. Материал становится амфифильным. Уменьшение количества кислородосодержащих групп заметно снижает скорость сорбции. Это сделало невозможным изопиестические измерения, в которых контакт сорбента и адсорбата осуществляется только через газовую фазу.

TEG набухает значительно слабее HGO. В случае октана и октанола увеличение межплоскостного расстояния равно 1–1.5 Å. Однако результирующее расстояние между GO-плоскостями равно 4.5–4.6 Å, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния при внедрении одного слоя в HGO и BGO. Можно



Рис. 5. Модель, характеризующая механизм сорбции и интеркаляции материалом TEG.

утверждать, что в случае TEG, где отсутствуют кислородосодержащие группы, сорбированные молекулы способны занимать все пространство между окисленными графеновыми плоскостями (рис. 5) Для воды, состоящей из молекул с характерным размером меньше 3 Å, сорбция одного слоя возможна без протекания процесса набухания, что и наблюдалось в эксперименте. В экспериментах ДСК наблюдалась воспроизводимая сорбция воды в межплоскостное пространство, вместе с тем увеличение межплоскостного расстояния не фиксировалось даже при длительном контакте с жидкой водой и понижении температуры. Эксперименты ЭПР подтвердили, что сорбированная вода находится между плоскостями GO.

Одна из возможных областей применения мембран из GO — обессоливание воды. Для удаления катионов и анионов, образующихся при диссоциации электролитов, предлагается использовать размерный эффект, т. е. использовать GO-материал с малым диаметром каналов $d \leq 3-4$ Å. Малый диаметр не препятствует проникновению/сорбции воды внутрь пор (диаметр монослоя воды составляет 3 Å) и она проходит сквозь мембрану, но не позволяет гидратированным ионам адсорбироваться в узких каналах. Проблема возникает при контакте с жидкой водой. Сорбция воды в HGO обычно сопровождается набуханием, межплоскостное расстояние увеличивается, крупные частицы могут беспрепятственно проникают внутрь и не будут задерживаться мембраной [1]. Для предотвращения набухания можно использовать GO, модифицированные различными молекулами — спейсерами, которые способны поддерживать определенное межплоскостное расстояние и не допускать его увеличения. Предлагается также синтезировать материалы GO при контролируемой влажности и таким образом зафиксировать межплоскостное расстояние в них. Для решения проблемы можно предложить материал TEG, в котором сорбция/набухание ограничены одним монослоем, и межплоскостное расстояние 3,4 Å при контакте с водными средами не увеличивается. При таком межплоскостном расстоянии проникновение в каналы и прохождение сквозь мембрану даже самых маленьких катионов (K^+ и Na^+) становится невозможным.

Выводы

Сравнительное изучение сорбционных свойств оксидов графита HGO и TEG с различным содержанием кислорода позволяет сделать ряд выводов:

1) уменьшение количества кислородосодержащих групп в оксиде графита не обязательно приводит к уменьшению сорбции полярных жидкостей;

2) при уменьшении количества кислородосодержащих групп материал начинает сорбировать типичные неполярные жидкости (октан) и становится амфифильным;

3) уменьшение количества кислородосодержащих групп приводит к заметному снижению скорости сорбции;

4) при сорбции в слабоокисленный материал TEG молекул небольшого размера (вода, ацетонитрил) сорбция не сопровождается увеличением межплоскостного расстояния (набуханием). Это свойство указывает на возможность использовать TEG для изготовления мембран, не изменяющих межплоскостные расстояния в водных средах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Iakunkov, A.V. Talyzin. Nanoscale, **12**, 21060-93 (2020). DOI: 10.1039/d0nr04931j

[2] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Langmuir, **24**, 10560 (2008).

[3] M.V. Korobov, A.V. Talyzin, A.T. Rebrikova, E.A. Shilayeva, N.V. Avramenko, A.N. Gagarin, N.B. Ferapontov. Carbon, **102**, 297 (2016).

[4] B.C. Brodie. On the atomic weight of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. **149**, 249 (1859).

[5] W.S. Hummers, R.E. Offeman. J. American Chem. Society, **80**, 1339 (1958).

[6] A.L. Higginbotham, D.V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J.M. Tour. ASC Nano, **4**, 2059 (2010).

[7] A.V. Talyzin, G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenstrom, D. Johnels, D. Wei, D. Cotton, A. Opitz, E. Moons. Carbon, **115**, 430 (2017).

[8] A.V. Kaplin, A.T. Rebrikova, E.A. Eremina, N.A. Chumakova, N.V. Avramenko, M.V. Korobov. Membranes, **53** (13), 1 (2023).

[9] A.T. Rebrikova, A. Klechikov, A. Iakunkov, J. Sun, A.V. Talyzin, N.V. Avramenko, M.V. Korobov. J. Phys. Chem. C, **124**, 23410 (2020).

[10] S.J. You, S.M. Luzan, T. Szabo, A.V. Talyzin. Carbon, **52**, 171 (2013).

[11] C. Cabrillo, F. Barroso-Bujans, R. Fernandez-Perea, F. Fernandez-Alonso, D. Bowron, F.J. Bermejo. Carbon, **100**, 546 (2016).

[12] A. Iakunkov, V. Skrypnychuk, A. Nordenstro, E.A. Shilayeva, M. Korobov, M. Prodana, M. Enachescu, S.H. Larssond, A. Talyzin. Phys. Chem. Chem. Phys., **21**, 17901 (2019).

[13] G. Rimkute, M. Gudaitis, J. Barkauskas, A. Zarkov, G. Niaura, J. Gaidukevic. Crystals (Basel), **12**, 421 (2022).

[14] T. Peng, B. Liu, X. Gao, L. Luo, H. Sun. Appl. Surf. Sci., **444**, 800 (2018). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.089

[15] I.M. Afanasov, O.N. Shornikova, D.A. Kirilenko, I.I. Vlasov, L. Zhang, J. Verbeeck, V.V. Avdeev, G. Van Tendeloo. Carbon NY., **48**, 1862 (2010).

[16] N.E. Sorokina, N.V. Maksimova, V.V. Avdeev. Inorg. Mater., **37**, 360 (2001).

[17] A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, M.S. Manylov, A.N. Kirichenko, I.L. Kalachev, A.P. Malakho, V.V. Avdeev. J. Mater. Sci., **56**, 4197 (2021).

[18] M.I. Saidaminov, N.V. Maksimova, P.V. Zatonskih, A.D. Komarov, M.A. Lutfullin, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev. Carbon NY., **59**, 337 (2013).

[19] A.V. Kaplin, E.A. Eremina, M.V. Korobov. Nanosystems, **15**, 130 (2024).