

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова
Научный совет по неорганической химии РАН



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



**XXIII Всероссийская школа-конференция молодых
ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии:
химия и экология»
СБОРНИК ТРУДОВ**

ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ

Министерства науки и высшего образования Российской
Федерации, грант № 075-15-2021-1353

Центра НТИ “Центр технологий снижения антропогенного
воздействия”,

а также компаний

АО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
ООО СЕРВИСЛАБ

при технической поддержке компании MESOL

Красновидово,
15-17 ноября 2024 г.

УДК 546
ББК 24.1

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «**Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология**» посвящена важнейшим аспектам современного этапа развития химической науки и химической промышленности, связанным с необходимостью защитить окружающую среду от различных видов загрязнений и других антропогенных воздействий, разрушающих биосферу и представляющих угрозу существованию цивилизации. Для достижения экологического благополучия необходим комплексный подход, основанный на принципах зеленой химии и концепции устойчивого развития, что включает переход к ресурсосберегающим экологически безопасным технологиям, разработку новых эффективных способов утилизации отходов химического производства, а также отработанного ядерного топлива; создание новых экологически безопасных материалов, в том числе, наноматериалов; разработку новых эффективных способов мониторинга загрязнений. Эти актуальные проблемы и пути их решения будут представлены в лекциях ведущих российских ученых МГУ, вузов России, и других научных центров.

Наряду с лекционной частью конференция традиционно включает стендовую сессию работ молодых ученых и конкурс на лучшие доклады, победители которого выступают с краткими устными сообщениями о результатах своей работы.

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология». XXIII Всероссийская конференция (15-17 ноября 2024 г., Краснови́дово) [Электронный ресурс]: Сборник трудов / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ISBN 978-5-6052004-5-1



© Авторы научных статей, 2024

Программный комитет

Сопредседатели:

Калмыков Степан Николаевич

д.х.н., вице-президент РАН,
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Шевельков Андрей Владимирович

д.х.н., член-корр. РАН,
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Члены программного
комитета:

Антипов Евгений Викторович

д.х.н., член-корр. РАН, Химический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова

Гудилин Евгений Алексеевич

д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ
имени М.В. Ломоносова

Казин Павел Евгеньевич

д.х.н., проф., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

Кауль Андрей Рафаилович

д.х.н., проф., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

Лукашин Алексей Викторович

д.х.н., член-корр. РАН, ФНМ МГУ
имени М.В. Ломоносова

Романчук Анна Юрьевна

к.х.н., с.н.с., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

Румянцева Марина Николаевна

д.х.н., проф., Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова

Гидрофобная функционализация поверхности терморасширенного графита с помощью кремнийорганических соединений

Волкова С.И.¹, Иванов А.В.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

svetavolk622@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) отличается сочетанием развитой пористой структуры и поверхностных свойств, обеспечивающих 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 графита. Перспективным является использование ОГ, полученного электрохимическим переокислением графита в азотной кислоте (ОГ-ЭХ), позволяющего проводить процесс терморасширения с получением ТРГ при сравнительно низких температурах (от 250-300°C). Это свойство обеспечивается присутствием в ОГ-ЭХ фазы оксида графита, который разлагается при нагревании. Несмотря на значительное упрощение получения ТРГ, данный метод имеет существенный недостаток – высокое содержание остаточных кислородных функциональных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его гидрофильные свойства [3].

Таким образом, целью работы стало получение гидрофобного кремнийсодержащего терморасширенного графита на основе электрохимически полученного окисленного графита, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана.

ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе дихлорметилфенилсилана ($\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации замещённого силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 до 1000°C с образованием ТРГ. Методом РФЭС (рис. 1) подтверждено присутствие соединений кремния в составе ТРГ, полученного из ОГ-ЭХ

с $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$. На спектрах ТРГ, модифицированного $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (EC300Si), наблюдается появление пиков, относящихся к соединениям кремния, в сравнении с ТРГ без добавки (EC300).

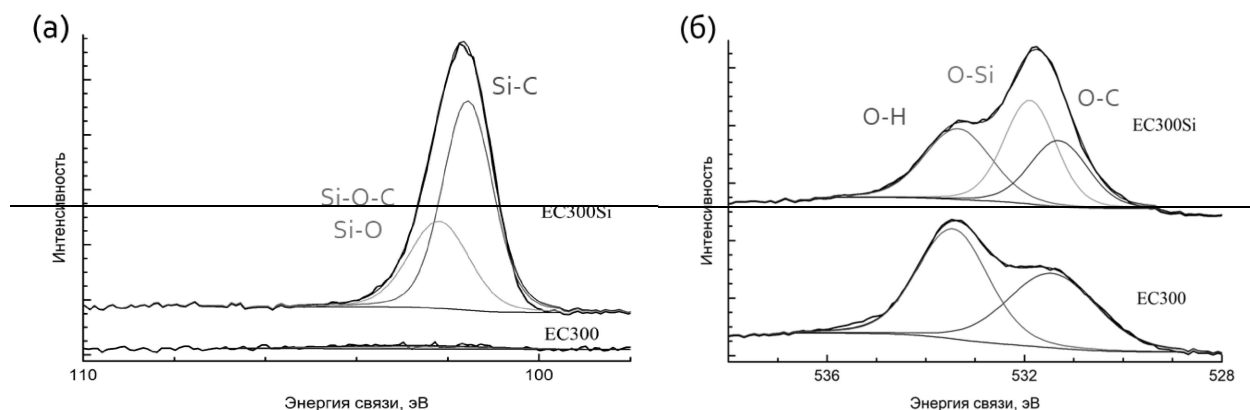


Рис. 1. Спектры РФЭС высокого разрешения исследованных образцов (а) линии Si^{2p} , (б) линии O^{1s} .

Для изучения поверхностных свойств ранее полученный ТРГ прессовался в фольгу плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$. Были исследованы краевые углы смачивания по отношению к воде, октану, глицерину и формамиду. По линейной аппроксимации полученных зависимостей с помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Къельбле были найдены полярная (σ^P) и дисперсионная (σ^D) составляющие поверхностной энергии различных образцов ТРГ. При увеличении температуры обработки немодифицированного ОГ выше 500°C наблюдается снижение σ^P (с $24,9$ до $18,7 \text{ мН/м}$) и увеличение σ^D (с $17,5$ до $21,4 \text{ мН/м}$), что можно объяснить разрушением гидрофильных кислородсодержащих групп.

У ТРГ, полученного при 300°C из ОГ, пропитанного в $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, σ^P значительно снизилась по сравнению с немодифицированным ТРГ (с $24,0$ до $6,1 \text{ мН/м}$), а σ^D , наоборот, немного увеличилась (с $18,0$ до $23,4 \text{ мН/м}$). При повышении температуры обработки ОГ, модифицированного с помощью $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, до 500°C σ^P уменьшается до $4,4 \text{ мН/м}$, а σ^D незначительно увеличивается, однако значения для 400 и 500°C практически не отличаются. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к разложению продукта конденсации замещённого силана с образованием SiO_2 , придающего гидрофильные свойства материалу.

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания.

- [1] M.A. Lutfullin, O.N. Shornikova, A.V. Vasiliev, K.V. Pokholok, V.A. Osadchaya, M.I. Saidaminov, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev. *Carbon* 66 (2014) 417-425.
- [2] X. Yang, L. Zhu, Y. Chen, B. Bao, J. Xu, W. Zhou. *Applied Surface Science* 376 (2016) 1-9.
- [3] N.E. Sorokina, N.V. Maksimova, V.V. Avdeev. *Inorganic Materials* 37 (2001) 360-365.

Особенности структуры терморасширенного графита: влияние на сорбционные свойства и гидрофобность поверхности

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

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

divitskayadasha@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным макропористым сорбентом нефти и жидких углеводородов с поверхности воды. Получение терморасширенного графита включает синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ), окисленного графита и его терморасширение. Способ получения ТРГ оказывает существенное влияние на структуру материала и его сорбционные свойства: сорбционную емкость и селективность сорбции воды/октана [1, 2]. Таким образом, целью настоящей работы было исследование взаимосвязи между структурой терморасширенного графита, полученного на основе бисульфата графита различных ступеней, его сорбционными свойствами и смачиваемостью водой. Структура терморасширенного графита была исследована методами РФА, СЭМ, ИК-Фурье-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

В результате работы было установлено, что смачиваемость водой ТРГ обусловлена высокой доступной краевой площадью поверхности, на которой локализованы гидрофильные кислородные группы. Наличие данных групп в структуре ТРГ приводит к увеличению вклада полярной составляющей свободной поверхностной энергии и, соответственно, увеличению смачиваемости ТРГ водой.

Пористая структура образцов исследовалась методом адсорбции-десорбции азота. Полученные изотермы свидетельствует о макропористой природе образцов и наличии в них щелевидных пор. Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$) и микропор ($V_{\text{микро}}$) в ТРГ увеличивается при уменьшении номера ступени исходного ИСГ (Таблица 1). Таким образом, образцы, полученные на основе ИСГ 1 ступени (ТРГ-1), имеют наибольший объем микропор и наибольшую площадь поверхности ($s_{\text{уд}}$) в сравнении с ТРГ, полученным на основе ИСГ 4 ступени (ТРГ-4) (Таблица 1). При этом большой объем макропор обеспечивает высокую сорбционную способность по отношению к октану, а наличие мезопор и микропор в межкристаллитном пространстве обеспечивает медленную диффузию жидкости после заполнения макропор.

Методом комбинационного рассеяния было показано, что увеличение соотношения интенсивностей D пика и G пика I_D/I_G и их площадей A_D/A_G

для ТРГ-1 по сравнению с ТРГ-4 характеризует уменьшение кристаллитов вдоль оси a (L_a) с 660 до 130 нм. При этом изменение размера кристаллитов вдоль оси c (L_c), определенное на основе данных РФА, при уменьшении номера ступени незначительно (Таблица 1).

Таким образом, терморасширение окисленного графита на основе ИСГ 1 ступени с большей глубиной окисления приводит к образованию более дефектных углеродных фрагментов. ТРГ-1 характеризуется большей площадью боковой поверхности с кислородными группами и имеет более высокую сорбционную емкость по отношению к воде ($S_{\text{вода}}$) (Таблица 1). При этом ТРГ-1 обладает большой сорбционной емкостью по отношению к октану ($S_{\text{октан}}$), что связано с его высокой макропористостью.

Окисленный графит на основе ИСГ 4 ступени характеризуется меньшим количеством кислородных групп, соответственно, при его терморасширении меньше этих групп сохраняется на поверхности терморасширенного графита (ТРГ-4) после нагрева. ТРГ-4 характеризуется большим размером кристаллитов вдоль оси a . Доступная площадь краевой поверхности с кислородными группами существенно меньше площади базальной плоскости. Это, в свою очередь, приводит к более высокой гидрофобности и более низкой сорбционной емкости по отношению к воде (Таблица 1). В то же время, меньшая сорбционная способность по отношению к октану может быть объяснена меньшей микро- и мезопористостью ТРГ-4.

Табл. 1. Характеристики структуры терморасширенного графита, полученного на основе ИСГ различных ступеней.

Образец	L_a , нм	L_c , нм	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$S_{\text{вода}}$, г/г	$S_{\text{октан}}$, г/г
ТРГ-4	660	32	28	0,059	0,0052	1,4	20,0
ТРГ-3	310	30	36	0,089	0,0068	1,5	21,3
ТРГ-2	220	28	43	0,114	0,0086	2,6	22,0
ТРГ-1	130	27	49	0,100	0,0113	7,3	21,9

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания.

[1] S. Hou, S. He, T. Zhu, et al. *Journal of Materiomics* 7 (2021) 136–145.

[2] M. Toyoda, S. Hou, Z.-H. Huang, M. Inagaki. *Carbon Letters* 33 (2023):335–362.

Графитовая фольга с гидрофобным покрытием на основе продуктов конденсации тетраэтоксисилана в органических растворителях

Сюнякова С.М.¹, Дивицкая Д.А.¹, Иванов А.В.¹

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

safiya2002s@yandex.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) является пористым углеродным материалом, который образуется при термической обработке окисленного графита и может быть спрессован в графитовую фольгу (ГФ) различной плотности. В свою очередь, ГФ используется как уплотнительный материал для трубопроводов в нефтепереработке и атомной энергетике [1]. ГФ может проявлять гидрофильные свойства, что обусловлено наличием в ТРГ остаточных кислородных групп, формирующихся в процессе его получения [2]. Гидрофильность ухудшает герметизацию из-за проникновения жидкости в поры вещества, что может приводить к утечкам водных растворов и их негативному влиянию на окружающую среду. Таким образом, целью работы является повышение гидрофобности ГФ посредством нанесения покрытия на основе тетраэтоксисилана, сконденсированного в различных растворителях.

ТРГ был получен при температуре 800 °С из окисленного графита (ОГ) на основе нитрата графита. Нитрат графита в свою очередь был получен электрохимическим способом, путем анодного переокисления графита в 60% растворе HNO_3 и химическим способом путем взаимодействия графита с дымящей HNO_3 в массовом соотношении $\text{C}:\text{HNO}_3 = 1:0,8$. ТРГ прессовался в ГФ с плотностью 1,0 г/см³. Угол смачивания водой ГФ на основе электрохимического и химического нитрата графита составил 61° и 70°, соответственно. Таким образом, ГФ проявляет гидрофильные свойства.

Гидрофобные покрытия были получены путем конденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изопропанол, ацетоне и гептане в присутствии недостатка воды и аммиачного раствора. Методом СЭМ показано, что покрытие имеет вид кластеров, размер которых увеличивается в ряду растворителей: изопропиловый спирт – ацетон – гептан, т.е. с уменьшением полярности растворителя.

Для исследования структуры покрытия отдельно были получены порошки сконденсированного ТЭОС путем упаривания пропиточного раствора. На рентгенограммах данных веществ наблюдается рентгеноаморфное гало малой интенсивности при ~ 23°, которое соответствует аморфному SiO_2 . ИК-спектроскопия частиц на основе ТЭОС, сконденсированного из разных

растворителей, показала наличие связей Si-O-Si, которые формируют внутреннюю решетку частицы. В ходе процесса гидролиза-конденсации на поверхности частицы образуются группы Si-OH, о наличие которых свидетельствует пик на ИК-спектрах при $\sim 930 \text{ см}^{-1}$. Также широкий пик при $900\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие Si-O-C связей помимо Si-O-Si, что связано с наличием Si-OC₂H₅ групп. Наличие данных групп является следствием неполного гидролиза ТЭОС, проводящегося в присутствие недостатка воды. Кислородные группы в ТРГ и ГФ, которые остаются при термообработке окисленного графита, локализованы на границах кристаллитов. Частицы сконденсированного ТЭОС с гидрофобными этокси-группами покрывают графитовую матрицу с кислородными группами, образуя гидрофобное покрытие (рис. 1).

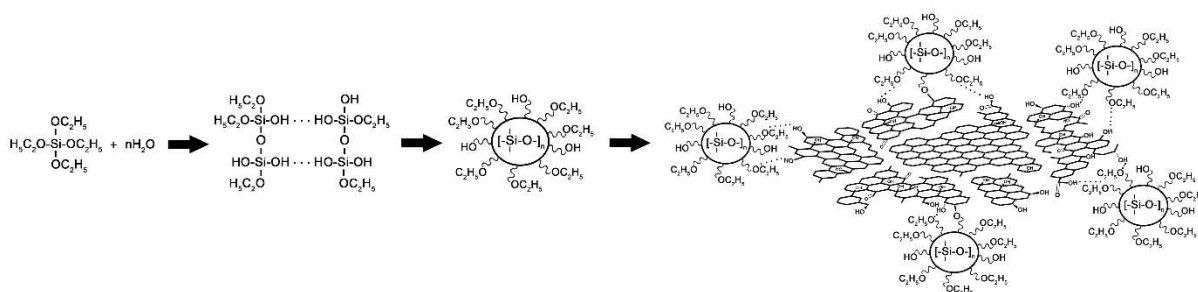


Рис. 1. Схематическое изображение графитовой матрицы с покрытием на основе ТЭОС.

Угол смачивания водой ГФ с нанесенным покрытием увеличивался до $85\text{-}89^\circ$ и $81\text{-}92^\circ$, соответственно, для ГФ на основе электрохимического и химического нитрата графита. При этом, ГФ с покрытием, полученным из изопропанолового раствора ТЭОС, характеризовалась меньшим углом смачивания водой в сравнении с покрытием, полученным в ацетоне или гептане, что связано с большей полярностью растворителя и ускорением процесса гидролиза ТЭОС.

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания.

[1] A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, M.S. Manylov, A.N. Kirichenko, I.L. Kalachev, A.P. Malakho, V.V. Avdeev. *Journal of Materials Science* 56 (2021) 4197–4211.

[2] A.V. Ivanov, D.A. Divitskaya, M.A. Lavrin, A.V. Kravtsov, S.I. Volkova, N.V. Maksimova, I.L. Kalachev, A.N. Kirichenko, N.B. Rodionov, A.P. Malakho, V.V. Avdeev. *Adsorption* 30 (2024) 755-767.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агапов И.В.	33	Дорогов Д.А.	237
Агапов С.А.	278	Досаев В.А.	47
Ануреева М.О.	222	Елин А.Д.	49
Астахов Н.В.	280	Ефремов Р.А.	51
Баронин М.Е.	35	Ефромеев Л.М.	239
Беларева М.А.	282	Жинкина О.А.	166
Беликова Д.Е.	96	Загидуллин К.А.	291
Беломестных И.А.	37	Иванов С.А.	293
Беттельс Е.К.	224	Иванцов А.И.	241
Блинникова Д.А.	226	Игнатов Е.К.	295
Богданова А.П.	98	Ильина Е.В.	297
Болотько А.Е.	227	Исламов М.М.	243
Буздыган А.А.	155	Кабанов Р.В.	299
Булгаков М.И.	157	Казакова К.А.	108
Бурцев Б.С.	229	Кан А.С.	53
Буторлин О.С.	231	Каниболоцкий А.В.	168
Быков А.В.	233	Карпич Ф.А.	110
Быцкевич Ю.М.	235	Кендин М.П.	245
Вайтиева Ю.А.	284	Киреев В.Е.	301
Вакшин А.И.	159	Клыкова А.П.	247
Васильева Д.Н.	286	Копылова Ю.О.	302
Васюта Е.А.	39	Коржова А.Н.	249
Витковский В.В.	160	Котцов С.Ю.	170
Волкова С.И.	41	Кретов Е.А.	172
Воробьева А.А.	288	Крот А.Д.	55
Гиппиус А.А.	289	Крюков П.П.	251
Голикова М.В.	100	Кубрин Г.Е.	56
Гордеев А.А.	162	Кузнецов К.М.	112
Гребенкина А.А.	102	Куликова О.М.	58
Гу Жосюань	164	Кульгаева А.Р.	174
Гурьянов К.Е.	43	Куприянов А.В.	114
Давиденко Н.К.	104	Кутуков П.С.	116
Дербенев В.А.	106	Лаптин П.Д.	60
Дивицкая Д.А.	45	Лебедев В.Н.	176

Леденев М.М.	304	Полухин М.С.	261
Леонтьев Н.В.	178	Полякова Д.С.	263
Лесных А.А.	62	Рассолова Ю.Р.	196
Листова А.Л.	64	Рахманов Е.О.	318
Лишова-Дворецкая С.Д.	253	Рашитова К.И.	130
Лопатин М.Ю.	66	Родригес Пинеда Р.А.	265
Лскавян Д.Н.	68	Рябчикова М.Н.	198
Лукачева С.М.	306	Самофалов П.С.	200
Львов А.П.	255	Сафиуллина А.Р.	202
Лю Чжипэн	180	Селиверстов Е.С.	81
Малинин Н.М.	118	Семешкина Д.Д.	267
Маркарян А.А.	70, 182	Семина А.А.	132
Марченко А.А.	72	Сердюков И.С.	134
Маханёва А.Ю.	308	Скрипкин Е.В.	83
Медведев А.С.	310	Скрыпник М.Ю.	136
Метленков Н.А.	74	Скурихина Д.Д.	138
Мешина К.И.	76	Соломатов И.А.	140
Мещерякова Е.А.	257	Сорокин А.А.	268
Мигулина Е.Е.	184	Спасская С.А.	85
Мисютин В.А.	186	Сюнякова С.М.	87
Михайлов Г.С.	120	Ся Цзытянь	142
Можаров Я.М.	122	Тетерин Ю.А.	320
Морозова П.А.	188	Ткаченко Д.С.	89
Мурашко А.М.	190	Устюжанинов А.Н.	270
Никандров Н.М.	124	Фролов С.В.	322
Новиков А.П.	312	Фрундина В.С.	204
Одинаева А.Т.	192	Фэн Синьянь	206
Пашков Г.А.	314	Хафизов А.А.	208
Перминова О.И.	78	Хлопкина Е.В.	271
Петрова А.С.	259	Хуан Шуци	209
Пизин М.М.	194	Царькова Ю.И.	273
Плешаков Г.А.	126	Чегодин С.В.	324
Повага Е.С.	128	Чепрасова Д.С.	326
Полевик А.О.	316	Чжао Чжиюань	211
Полевой Л.А.	79	Чжу Чжилинь	213

Чувилева В.М.	91		
Шаврин И.О.	215		
Шаульская М.Д.	144		
Шашков А.В.	146		
Шварцберг М.А.	93		
Шерстобитов А.В.	148		
Ши Сяюй	217		
Шлыков М.А.	219		
Шокова М.А.	150		
Шуев Н.В.	328		
Эшмаков Р.С.	152		
Яковлева С.А.	275		

XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых
«Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»

проводится при финансовой поддержке

**МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

грант № 075-15-2021-1353 на реализацию отдельных мероприятий Федеральной
научно-технической программы развития синхротронных
и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры
на 2019-2027 годы

*“Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для
материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения
радиоактивных отходов”*



Наши спонсоры:

Центр НТИ “Центр технологий снижения антропогенного
воздействия”

ООО СЕРВИСЛАБ

АО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

**Техническую поддержку осуществляет
компания MESOL**

Дизайн обложки: Лиханов Максим Сергеевич

Верстка: Пушихина Ольга Сергеевна

Маханёва Анастасия Юрьевна