

Российский химико–технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Наинг Мин Тун

**Сорбция циркония и железа оксидами графена и
получение графеновых оболочек для
электросорбции**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Э. Г. Раков

Москва – 2014

Содержание

Содержание	2
Некоторые термины, принятые в научной литературе и использованные в тексте диссертации	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1. Строение, свойства и получение оксидов графена	7
Строение оксидов графена	7
Устойчивость оксидов графена	10
«Растворимость» оксидов графена	12
Получение оксидов графена	14
1.2. Ионообменная сорбция оксидом графена	20
1.3. Химическое поведение гидроксихлорида циркония в водных растворах	23
1.4. Особенности электросорбции и возможности применения для нее электродов из графена	26
1.5. Заключение по обзору литературы	29
Глава 2. Экспериментальная часть	31
2.1. Методика экспериментов	31
Получение графенов	31
Получение оксидов графена	31
Микроволновое окисление	31
Определение диспергируемости оксидов графена	32
Методика ионообменной сорбции	33
Получение оксидов металлов методом «мокрого сжигания»	33
Покрытие оксидов металлов углеродом	33
Использованные реагенты	35
2.2. Методы измерений и анализов	36
Измерение удельной поверхности	36

Измерение удельного электрического сопротивления	36
Электронная микроскопия	37
Другие методы, приборы и оборудование	37
Глава 3. Исследование «растворимости» оксидов графена	38
Глава 4. Изучение взаимодействия гидроксихлорида циркония (ГХЦ) с оксидами графена	41
4.1. Исследование измерения рН растворов ГХЦ	41
4.2. Взаимодействие ГХЦ с оксидами графена	42
Глава 5. Получение магнитного сорбента	47
5.1. Ионообменная сорбция солей Fe^{2+} и Fe^{3+} оксидами графена	47
5.2. Получение магнитного сорбента из оксидов графена	55
Глава 6. Получение композитных частиц оксидов	57
6.1. Синтез оксидов металлов методом «мокрого сжигания»	57
6.2. Пиролиз метана на оксидах металлов	65
Глава 7. Получение углеродных наносфер и электросорбция NaCl	72
7.1. Получение и исследование полых углеродных наносфер	72
7.2. Дисперсии углеродных наносфер	84
7.3. Исследование электросорбции NaCl на углеродных наносферах	86
Глава 8. Исследование электросорбции ГХЦ графенами	88
Обсуждение результатов	95
Выводы	98
Список литературы	100

**Некоторые термины, принятые в научной литературе и
использованные в тексте диссертации**

Графен – частица в форме плоской сетки с расположенными в углах сочлененных шестиугольников атомов углерода; по определению ИЮПАК имеет одноатомную толщину; чаще упоминается как частица, содержащая от одного до пяти параллельных друг другу слоев.

Графеновые оболочки – продукты пиролиза углеводородов на частицах катализаторов, в частном случае – пиролиза метана на оксиде магния.

Окисление (графена) – взаимодействие с сильными окислителями в среде концентрированных кислот, а также под действием разницы потенциалов с образованием оксида графена.

Оксид графена, ОГ – частица графена, содержащая гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные и другие функциональные группы, молекулы воды, свободные от функциональных групп участки и состоящая из одного или двух – девяти параллельных слоев.

«Растворимость» – способность графена и оксида графена образовывать устойчивые коллоидные дисперсии в воде и органических растворителях; численное значение концентрации в дисперсии.

Введение

Графен и оксид графена – сравнительно новые углеродные материалы, которые в последние годы привлекают большое внимание исследователей благодаря их необычным свойствам и широким возможностям практического применения в различных отраслях техники. Эти материалы родственны друг другу, но по некоторым свойствам резко различаются.

Графен плохо смачивается жидкостями, нерастворим в воде и органических растворителях и способен образовывать лишь очень разбавленные растворы за счет слабых взаимодействий с растворителями. Он хорошо электропроводен и может участвовать в процессе электросорбции (емкостной деионизации) – безреагентном варианте сорбции ионов на поляризованных электродах в условиях отсутствия электролиза. При снижении и снятии напряжения, а также при перемене знака заряда и одновременной перемене направления потоков жидкости электросорбция позволяет концентрировать соли без затрат реагентов.

Оксид графена, в отличие от графена, способен образовывать устойчивые дисперсии в воде и органических растворителях, поскольку содержит на поверхности различные функциональные группы (карбоксовые, гидроксильные, фенольные, эпоксидные и др.). Эти группы легко образуются при окислении графена в сильно кислой среде, а в водных растворах могут участвовать в процессах ионного обмена. Поскольку концентрация способных к ионному обмену групп на поверхности оксида графена может быть очень высокой, по сорбционной емкости оксид графена значительно превосходит обычные ионообменные смолы на полимерной основе.

Основной целью диссертации являлось изучение оксида графена как ионообменного сорбента и графена как электросорбента. В работе решалось несколько задач:

- получение водных дисперсий оксида графена и изучение влияния величины рН на «растворимость» оксида графена;

- исследование взаимодействия гидроксихлорида циркония (ГХЦ) с оксидами графена;
- создание магнитных сорбентов на основе оксида графена и наночастиц магнетита для упрощения разделения фаз при ионообменной сорбции;
- создание методов получения графенов путем пиролиза наиболее доступного углеводородного сырья – метана (городского газа) – на оксидах с развитой поверхностью;
- получение полых углеродных наносфер и испытание созданных из них электродов для электросорбции хлорида натрия;
- изучение электросорбции растворов гидроксихлорида циркония на электродах из графена.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Структура, свойства и получение оксидов графена

Структура оксидов графена

Оксид графита – родственный оксиду графена (ОГ) материал, часто считающийся аналогом ОГ, – был получен впервые более 150 лет назад [1, 2], а первое сообщение о нем было сделано двадцатью годами раньше [3]. Синтез был основан на окислении графита; впоследствии окисление стало основой всех химических (ковалентных) разновидностей метода получения коллоидных дисперсий графита. Отношение С:О у оксида графита составляет 1.62–2.57 [4]. Для ОГ приведены несколько иные значения: 2–4, что соответствует формулам $C_8O_4H_5 - C_8O_2H_3$ [5]. Различие оксида графита и ОГ состоит главным образом в том, что первый содержит большое число слоев, в то время как второй является однослойным или состоит из ограниченного числа слоев. Значения отношения С:О, равно как и отношения С:Н, определяются выбором исходного материала и характером процесса окисления (состав и относительное количество окислителя, температура и длительность процесса, наличие и характер активирующего воздействия). Структура оксида графита (точнее, интеркаляционных соединений графита) было описано, например, в [6].

Принято разделять графит, графен, ОГ, частично восстановленный ОГ (чвОГ) и оксид графита. Сложившуюся терминологию иллюстрирует рис.1 [7].

Оксид графена – сложная химическая система, состоящая из графеновых листочков, ковалентно связанных с кислородсодержащими группами. Эпоксидные и гидроксильные группы располагаются на базальной плоскости, а карбонильные, карбоксильные и лактонные – на краях [8]. Механизм образования ОГ весьма сложен и раскрыт не до конца (см. [9]). Авторы [10] полагают, что структура и свойства оксида графита во многом зависят от способов его выделения и очистки.

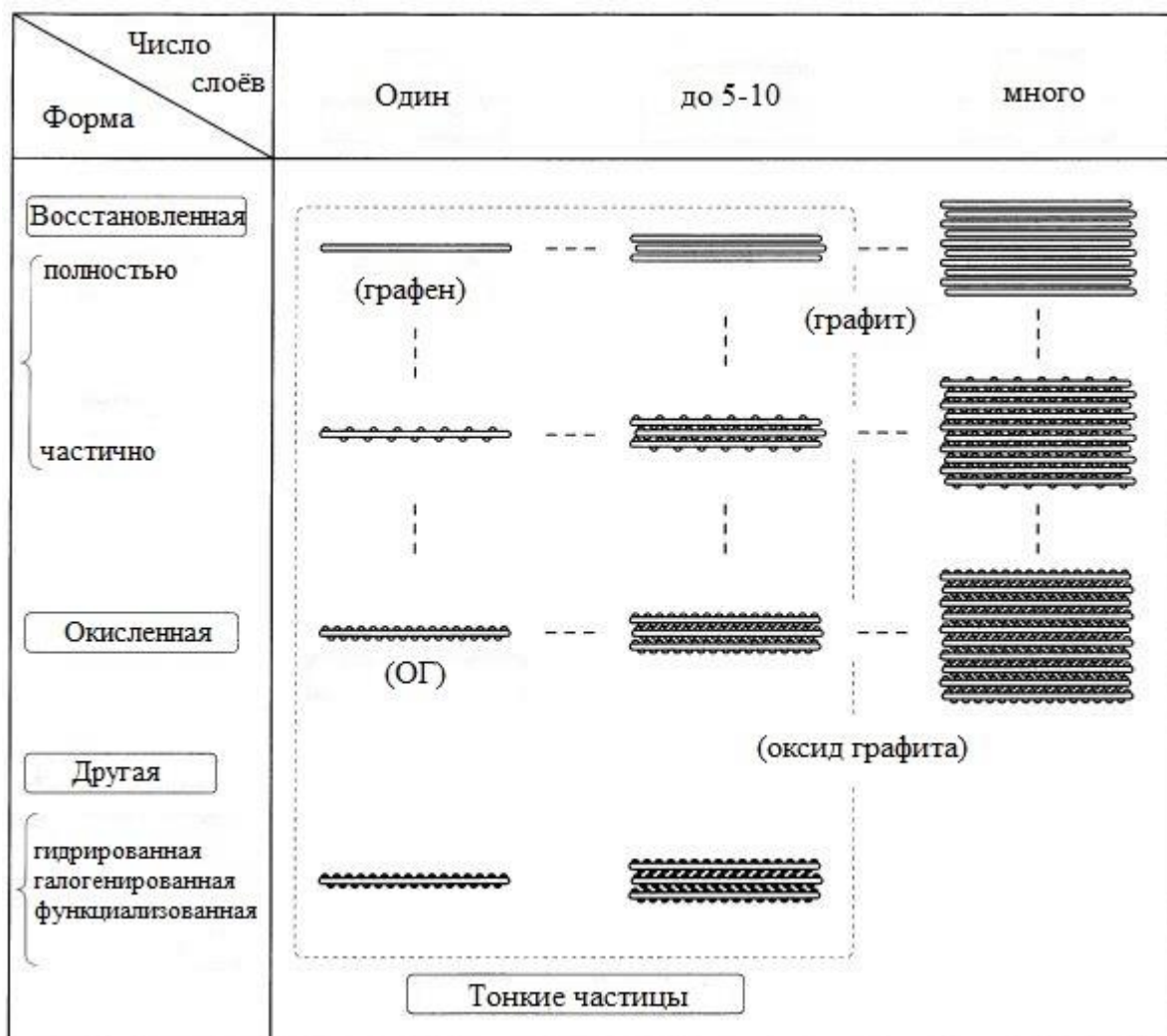


Рис. 1. Классификация графитовых-графеновых частиц

За простыми формулами скрываются сложные соотношения различных кислородсодержащих функциональных групп. Результаты детального ИК-спектроскопического анализа и расчетов см. в [11].

Обзор данных по структуре ОГ и теоретические построения приведены в [9].

По данным [12] ОГ сохраняет текстуру графита с чередованием гексагональных групп атомов С типа АВ, хотя межслоевое расстояние при окислении увеличивается до 0.7 нм. Гидроксильные и эпоксидные функциональные группы располагаются хаотично на базальных плоскостях, в то время как карбоксильные и алкильные группы – на кромках графеновых

частиц. При увеличении продолжительности окисления гидроксильные группы переходят в эпоксидные. Нагревание до 200 °С со скоростью повышения температуры 50 К/мин и последующее охлаждение с той же скоростью снижения температуры, как видно из табл. 1, уменьшило содержание кислорода.

Таблица 1. Состав ОГ

Образец	С/О	Н/О	Вода, масс. %	Химическая формула
пирографит	-	-	не определ.	С
ОГ1	2.64	0.94	7.4	$C_8O_{0.79}(OH)_{1.64}(H_2O)_{0.61}$
ОГ 2	2.47	0.92	9.6	$C_8O_{1.06}(OH)_{1.37}(H_2O)_{0.80}$
ОГ 1-200 °С	3.19	0.95	6.5	$C_8O_{0.63}(OH)_{1.38}(H_2O)_{0.50}$

Более детальное исследование продукта проведено в [13]. Результаты показали, что выдержка в инертной среде при 200 °С даже в течение 6 ч не приводит к установлению постоянного состава ОГ (табл. 2).

Таблица 2. Влияние нагревания на состав ОГ

Образец	О/С	Н/С	Вода*	Химическая формула
ОГ	0.39	0.32	0.18	$C_{5.18}H_{1.32}O_{1.87}(H_2O)_{0.18}$
нагрев 2 ч	0.34	0.24	0.16	$C_{5.40}H_{0.97}O_{1.67}(H_2O)_{0.16}$
нагрев 5 ч	0.12	0.09	0.07	$C_{6.57}H_{0.43}O_{0.74}(H_2O)_{0.07}$
нагрев 6 ч	0.10	0.07	0.02	$C_{6.80}H_{0.44}O_{0.66}(H_2O)_{0.02}$
нагрев 10 ч	0.10	0.07	0.08	$C_{6.82}H_{0.32}O_{0.57}(H_2O)_{0.08}$

По рентгенометрическим данным в продуктах разложения присутствуют три фазы: начальная с межслоевым расстоянием 0.6 нм сохраняется после 10-

часового отжига, но одновременно появляется фаза с межслоевым расстоянием 0.4 нм и небольшое количество фазы с расстоянием 0.5 нм. Около 15 % функциональных групп сохраняются после отжига при 200 °С.

Основные пути получения и восстановления ОГ, влияние методов получения и восстановления на электрохимическое поведение продуктов рассмотрены в [14]. Строение графеновых частиц с типичными функциональными группами рассмотрено также в работе [15].

Структура и электронные свойства ОГ исследованы методом плотности функционала [16].

Исследование с помощью ПЭМ [17] подтвердило модель строения ОГ, предложенную Лерфом [18], но с некоторыми уточнениями. Размер графитовых и окисленных участков оказался больше, чем предполагал Лерф. Кроме того, в образцах обнаружены «дыры».

Устойчивость оксидов графена

Сложность строения ОГ определяет и его необычные свойства. Даже при комнатной температуре содержание кислорода в ОГ постепенно снижается (что было отмечено выше), причем процесс с замедлением продолжается в течение 370 сут. [19]. Расчеты авторов показали, что структурные и химические изменения связаны с наличием водорода, который способствует восстановлению эпоксидных групп, повышению концентрации гидроксильных групп и образованию молекул воды.

Частицы химически модифицированного ОГ проявляют тенденцию к агрегированию, во избежание которого требуется применение специальных приемов, например сохранение определенной влажности при фильтрации и исключение сушки [20] или применение ПАВ.

В случае графита соотношение различных кислородсодержащих групп зависит от степени окисления: при низких степенях преобладают эпоксидные группы, которые термически наименее устойчивы и удаляются при 370 К [21].

При более высоких степенях окисления появляются связи C=O; удаление газообразных CO и CO₂ происходит при температурах между ~400 и 470 К.

Толщина оксида графита составляет 1.1 ± 0.2 нм [22, 23], но это значение нельзя считать постоянным, т. к. оно зависит от степени окисления и набора функциональных групп.

На поверхности оксида графита присутствуют преимущественно группы –O–, –ОН и =C=O [24].

Изучение строения ОГ, полученного из меченого ¹³C графита, методом твердофазного ЯМР [25] позволило отдать предпочтение модели строения, предложенной в работе [26].

При окислении происходит частичное измельчение исходного графита, что обуславливает полидисперсный характер ОГ [27]. После ультразвуковой обработки окисленного HNO₃ графита получаются полиароматические молекулы с молекулярной массой 174 – 254. Эти значения отвечают гидроксильрованным аналогам нафталина, антрацена и пирена [28].

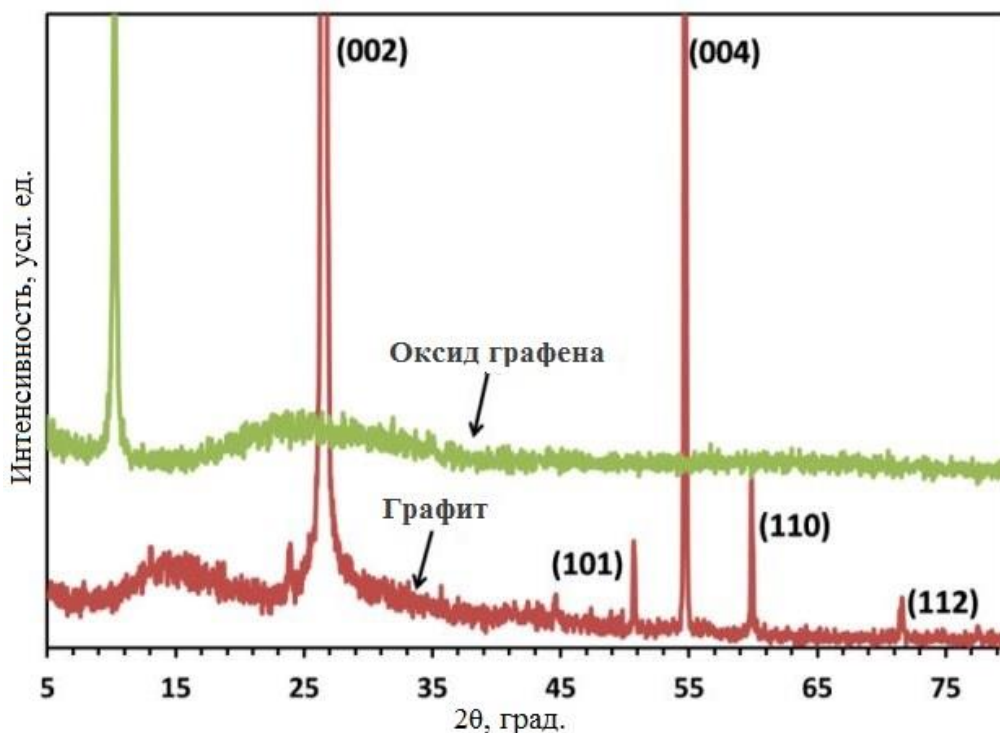


Рис. 2. Рентгенограммы графита и ОГ.

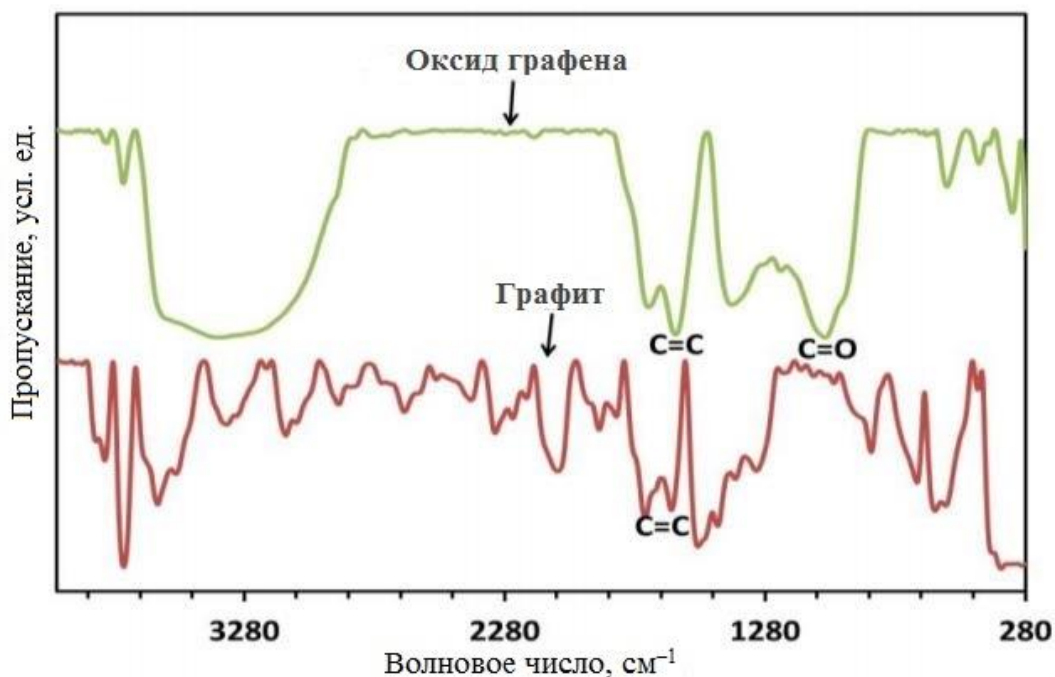


Рис. 3. Фурье-ИКС графита и ОГ.

Окисление приводит к изменению рентгенограммы графита и исчезновению наиболее интенсивных отражений (002) и (004) (рис.2 [29]). Сильно изменяется ИК-спектр (рис.3 [29]).

Отражение $2\theta \sim 9.9$ град. у ОГ соответствует межслоевому расстоянию ~ 0.9 нм, что значительно больше характерного для графита (0.335 нм) и восстановленного ОГ (~ 0.35 нм).

В работах [30–34] отмечено обратное изменение рентгенограмм при восстановлении ОГ (величина 2θ уменьшается от 25.2° до 10.9°).

Моделирование структуры ОГ проведено в работе [35].

«Растворимость» оксидов графена

«Растворимость» ОГ зависит от кислотности водных растворов и плавно повышается при увеличении рН. Причиной изменения «растворимости» является разрыв водородных связей между карбоксильными группами разных частиц и поведение окисленных фрагментов. Характер зависимостей связан с

различной геометрией наночастиц и разным распределением карбоксильных групп на поверхности этих частиц.

Сравнительное экспериментальное и молекулярно-динамическое модельное изучение поведения при изменении рН показало, что ОГ при низких рН протонирован и образует агрегаты [36]. При высоких рН депротонированные карбоксильные группы делают листки ОГ гидрофильными и способными образовывать коллоидные растворы в воде. Установлено также, что однослойные ОГ при сушке образуют плотные агрегаты со сложной структурой и пористостью и низкой удельной поверхностью по БЭТ [37].

Согласно [38], кислотность ОГ определяется главным образом группами с pK 4.3 и в меньшей степени с бóльшими значениями pK (6.6 и 9.0). Наличие фенольных и гидроксильных групп вблизи от карбоксильных групп понижает значение pK путем стабилизации карбоксилатных анионов, приводя к повышенной «растворимости». При этом ОГ образует стабильные дисперсии только при рН выше 4.

Природа «растворимости» ОГ, получаемого кислотным окислением, была интерпретирована в работе [39]. Согласно предложенной «динамической структурной модели», ОГ не содержит значительных количеств постоянно присутствующих кислотных функциональных групп, а постоянно генерирует их при взаимодействии с водой. Авторы считают механизм деоксидирования [40] (или «восстановления» [5, 41]) в сильно щелочной среде неясным.

В то же время имеются надежные данные, что при кислотном окислении образуются небольшие полициклические ароматические частицы – окисленные фрагменты (ОФ, их называют «окисленными обломками» [42, 43], «карбоксилированными углеродными фрагментами» [44] и фульвеновыми кислотами [45]). О наличии ОФ на поверхности ОГ сообщалось в работе [46]. Необработанный ОГ содержит функционализированные графитоподобные листки, к которым прочно привязаны ОФ. Большие

по размеру листки основной части материала окислены в значительно меньшей степени, чем упомянутые фрагменты. Предполагается, что ОФ действуют как ПАВ, стабилизируя ОГ в водных дисперсиях.

Как было установлено Гарднером с сотр. [47], углеродные примеси, образованные при окислении углеродных волокон азотной кислотой (как можно предположить, и ОФ), могут быть удалены кипячением с обратным холодильником в водном растворе NaOH.

При $\text{pH} > 10$ «растворимость» УНТ начинает снижаться [48], а зета-потенциал ОГ увеличиваться [38], что может быть связано с удалением ОФ.

Получение оксидов графена

Существует несколько методов получения ОГ путем окисления графита. Этим методам посвящены обзоры [49, 50].

Наибольшее содержание кислорода в ОГ и оксиде графита достигается при использовании метода Штауденмайера (отношение C:O = 2.9:1.0), наименьшее – метода Броди [4]. Следует, однако, иметь в виду, что на отношение C:O помимо метода влияет длительность окисления. Правда, этот вывод противоречит результатам исследований [24, 51], в которых установлено, что степень окисления не зависит от длительности процесса.

Изменение условий окисления позволяет регулировать средний размер частиц ОГ [52].

Окисление сопровождается увеличением межслоевого пространства от 0.34 до ~0.6 – 1.2 нм в зависимости от степени окисления [53]. Столь большая величина ван-дер-ваальсовой щели позволяет интеркалироваться молекулам воды [54], что в определенной степени влияет на диспергируемость ОГ в воде.

Выход ОГ во многом определяется кристалличностью исходного графита [55]. Микрористаллический графит содержит структурные дефекты и при окислении превращается в CO_2 и CO с низким выходом ОГ. С другой

стороны, выход ОГ при окислении макрокристаллического графита гораздо выше и может достигать 95 %.

Метод Хаммерса и его разновидности. Метод предполагает использование сильной минеральной кислоты и KMnO_4 в качестве окислителя [56]. Классический рецепт предусматривает использование 100 г графита, 2.3 л концентрированной H_2SO_4 , 50 г NaNO_3 и 300 г KMnO_4 . Последний медленно добавляют к остальной смеси, охлажденной до 0 °С, и не позволяют температуре повыситься сверх 20 °С. Затем смесь выдерживают 30 мин при 35 °С и добавляют 4.6 л воды, что приводит к повышению температуры до 98 °С. Через 15 мин вновь добавляют воду, для восстановления Mn(VII) вводят H_2O_2 и отфильтровывают полученный осадок. Для очистки от остатков катионов и анионов осадок редиспергируют в воде и проводят катионообменную и анионообменную очистку. Атомное отношение С:О в продукте составляет 2.3:1.0.

Поскольку используют H_2SO_4 , получаемый ОГ наряду с другими содержит сульфоновые группы [57].

Классический метод Хаммерса и Оффемана дает продукт с удельной поверхностью 40–50 м²/г.

Модифицированный метод Хаммерса в работе [58] описан так. Порошкообразный природный графит (1.5 г) и NaNO_3 (1.5 г) вводили в концентрированную H_2SO_4 (98 %, 70 мл) в ледяной бане. При 10 °С и перемешивании медленно добавляли KMnO_4 (9 г), смесь нагревали до 30 °С и выдерживали при этой температуре 10 ч. Затем по каплям вводили 100 мл деионизованной воды и 2 ч выдерживали смесь при 90 °С. После разбавления водой добавляли 30 мл 30%-ного H_2O_2 , центрифугировали и промывали, доводя рН с помощью HCl до 7. Удаление воды производили под вакуумом при 50 °С.

Модифицированный метод Хаммерса был использован в работе [59].

Отношение массы KMnO_4 к массе графита разными авторами применяется различное и обычно варьирует от 3:1 [56, 60, 61] до 9:1 [62]. Повышение этого отношения при равных условиях процесса увеличивает степень функционализации. Наименьшее соотношение KMnO_4 и графита (1:1 по массе) для мягкого окисления использовано в работе [63], при этом выход продукта составлял около 20 %, а «растворимость» в воде – 1 мг/мл.

В то же время для получения однослойного ОГ, по мнению авторов [64], глубокого окисления графита, как рекомендовано Хаммерсом, не требуется.

Модифицированный метод Хаммерса описан в [7, 61].

Для повышения производительности, сдерживаемой малой скоростью фильтрации первоначально полученной дисперсии, которую разбавляют водой с добавками HCl , предложено действовать иначе. Сначала разбавленную дисперсию сушат, вновь диспергируют и лишь затем фильтруют [65].

Двухстадийный метод Хаммерса может использоваться для получения ОГ из многослойных УНТ [66].

Первой стадией может быть озвучивание в концентрированной H_2SO_4 с последующим окислением смесью $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ при комнатной температуре [67]. При этом размер получаемых частиц ОГ зависит от длительности озвучивания. Чем оно длительней, тем размер меньше.

Модифицированный метод Хаммерса использован в работах [68–70]. Так, авторы [71] исключили NaNO_3 , увеличили относительное количество KMnO_4 и вместо H_2SO_4 использовали ее смесь с H_3PO_4 в отношении 9:1. Это позволяет увеличить количество присоединяемых групп, исключить образование токсичных продуктов и более четко контролировать температуру процесса.

В работе [72] введена операция предварительного окисления с помощью $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и P_2O_5 .

Влияние последующего механического перемешивания [73]. Окисление, активируемое ультразвуком [74].

Метод Хаммерса использован для окисления терморасширенного графита, причем расширение осуществлялось кратковременным (2 с) воздействием микроволнового облучения [75].

Неожиданностью явилось обнаружение факта перехода в ОГ одних кислородсодержащих групп в другие и медленного установления равновесного состава этих групп [19]. Авторы исследования обратили внимание на то, что через 35 дней после окисления методом Хаммерса концентрация эпоксидных групп уменьшилась, а концентрация гидроксильных групп увеличилась. Лишь через три месяца выдерживания ОГ при комнатной температуре установилось своеобразное равновесие между этими группами.

Метод Броди. Английский химик Броди, пытаясь определить молекулярную массу графита, производил его окисление, используя сильные кислоты (HNO_3 и H_2SO_4) и KClO_3 [1, 2, 76]. Метод сопряжен с выделением газообразного ClO_2 и опасностью взрыва. Удельная поверхность получаемого продукта составляет около $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Метод был использован в работе [12] для исследования строения получаемого ОГ, а также авторами [77].

Метод Штауденмайера. Метод является развитием метода Броди и состоит в добавлении KClO_3 к дисперсии графита в смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 с объемным отношением 1:2 [78]. Операции окисления проводят при порционном добавлении KClO_3 . Синтез может занимать до 10 сут. и требует тщательного контроля температуры, поскольку ее повышение сверх $50 \text{ }^\circ\text{C}$ может вызвать взрыв. Для более полного окисления на заключительной стадии применяют раствор KMnO_4 в H_2SO_4 . Получаемый продукт имеет первоначально бледный лимонный цвет, который темнеет при сушке и хранении. Удельная поверхность продукта $75\text{--}110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Метод развит в работе [79], использован авторами [22] и др.

Влияние длительности окисления по методам Броди и Штауденмайера на характеристики оксида графита (окисление повторяли дважды в неделю на протяжении времени от 3 до 10 недель) было исследовано в работе [51]. Авторы установили, что оба метода дают близкие результаты по изменению отношения sp^2 -связанных атомов С к sp^3 -связанным атомам, а изменение этого отношения описывается уравнением $y = 0.3 + 27.6 \exp(-1.50x)$, где x – длительность окисления, недели. Величина y , характеризующая степень разупорядочения графеновой сетки, асимптотически приближается к 0.3.

Эти же авторы установили, что во влажной атмосфере оксид графита гидратируется и набухает, межслоевые расстояния увеличиваются до 9.7 \AA [80]. При этом в структуре увеличивается число фенольных групп.

Метод Тура. Авторы [71] исключили NaNO_3 , увеличили относительное количество KMnO_4 и вместо H_2SO_4 использовали ее смесь с H_3PO_4 в отношении 9:1. Это позволяет увеличить количество присоединяемых групп, исключить образование токсичных продуктов и более четко контролировать температуру процесса.

Метод получения ОГ действием на графит смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 в объемном отношении 9:1 и KMnO_4 описан в [81, 82].

Другие химические методы и варианты. Даи с сотр. окисляли чешуйчатый графит смесью H_2SO_4 и HNO_3 , затем быстро (60 с) нагревали полученный ОГ до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в смеси H_2 -Ar и получали графеновые частицы до 10 нм толщиной [83].

В работе [84] для получения крупных частиц графена дисперсию графита в смеси H_2SO_4 и HNO_3 перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, промывали водой, высушивали при $60 \text{ }^\circ\text{C}$, затем быстро нагревали до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученный продукт окисляли в среде H_2SO_4 при постепенном добавлении KMnO_4 и охлаждении.

Быстрый способ получения ОГ состоит в нагревании смеси графита с бензоилпероксидом при 110 °С в течение 10 мин [85]. Механизм этого процесса рассмотрен в [86].

Окислению с помощью KMnO_4 и H_2SO_4 можно подвергать терморасширенный графит [84]. При этом сравнительно большие листочки ОГ образуют жидкие кристаллы.

УНТ также можно превращать в ОГ [87]. Таким путем получали нанополоски длиной до 4 мкм, шириной 100–500 нм и толщиной от 1 до 30 графеновых слоев.

Для ускорения процесса окисления можно применять микроволновое нагревание [88]. Оптимальное массовое соотношение графита, HNO_3 и KMnO_4 составляет 1:2:1, мощность излучения 700 Вт и длительность облучения 1 мин. После облучения удельный объем увеличился до 312 мл/г, а плотность упала до $5.4 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

Авторы [89] использованный ими метод также назвали модифицированным методом Хаммерса, хотя вместо KMnO_4 использовали $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а вместо $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$.

В качестве окислителей для получения ОГ были испытаны такие сильные окислители, как смесь перхлорной и азотной кислот с хроматом калия [90].

Электрохимическое окисление. Окисление может производиться электрохимически, причем электрохимический метод, как и в случае получения терморасширенного графита, имеет ряд существенных преимуществ: простота контроля процесса, меньший расход реагентов, меньший объем отходов и незначительное загрязнение получаемых продуктов [91]. Метод требует значительно меньших затрат времени.

Обзор методов электрохимического окисления проведен в работе [92]. Описано, в частности, электрохимическое расщепление графита в разбавленном растворе H_2SO_4 [93]. Разбавленная H_2SO_4 оказалась лучшим реагентом, чем HBr , HCl и HNO_3 .

1.2 Ионообменная сорбция оксидом графена

Являясь аналогом природных фульвеновых кислот, которые в природе выполняют роль переносчика ионов металлов (см., например, [94]), ОГ также проявляет свойства ионообменника.

Опубликован обзор по сорбционным свойствам графеновых материалов в области защиты природы [95].

Основными активными центрами при сорбции катионов являются карбоксильные группы и карбоксильные анионы; это показано на углеродном материале, обработанном на воздухе 5 ч при 300 °С, при сорбции урана(VI) [96]. Благодаря большой концентрации карбоксильных групп (100 г ОГ содержат 500–800 ммоль кислотных центров [97, 98]) ОГ считается хорошим ионообменником. Было показано, что ОГ способен эффективно извлекать Cu(II) [99, 100], Pb(II) [101, 102], Co(II) и Cd(II) [103], Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) [104], Eu(III) [105], Fe(II) и Co(II), арсенаты [106, 107], Cr(VI) [108], актиноиды Th(IV), U(VI), Np(V), Pu(IV), Am(III), а также продукты деления урана – Sr(II), Eu(III) и Tc(VII) [109]. Правда, согласно выводам авторов [39], кислотные группы образуются при взаимодействии с водой, а их концентрация существенно ниже.

Максимальная емкость по Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) достигается соответственно при pH 3–7, 5–8, 4–8 и 3–7, при pH = 5 она составляет 294, 345, 530 и 1119 мг/г [104]. При конкурентной сорбции сорбция уменьшается в последовательности Pb(II) > Cu(II) ~ Cd(II) > Zn(II).

Сорбция катионов с зарядом 2+ и более приводит к агрегированию частиц ОГ и образованию осадка, если они находились в диспергированном состоянии. Это показано на примере сорбции Cu(II), причем максимальная емкость составляла более 45 мг/г при концентрации в растворе 21.8 мг/л и выше [99]. Аналогичная дестабилизация дисперсий ОГ наблюдалась под действием ионов Mg(II), Ca(II) и Zn(II). Тенденция к снижению растворимости при сорбции отмечена также в работе [104].

Необходимо отметить, что ОГ является бифункциональным ионообменником, поскольку содержит кислотные (карбоксильные) и щелочные (гидроксильные) группы, и способен сорбировать и катионы, и анионы. Примером является сорбция ионов F^- [110], ClO_4^- [111].

Эффективны композиты с оксидом графена. Так, для сорбции Au(III) и Pd(II) созданы композиты с хитозаном, причем максимальная емкость по Au(III) достигала более 1 г/г [112]. Для сорбции Pb(II) также удобен композит с хитозаном (максимальная емкость ~77 мг/г) [113]; кроме него синтезирован композит с поли-*N*-винилкарбазолом [114], композит с β -циклодекстрином для удаления Co(II) [115] и композит с SiO_2 [116]. Описан композит с полидопамином для очистки воды [117].

Определенную нишу среди сорбентов могут занять материалы с магнитными свойствами, которые содержат ОГ и наночастицы Fe_3O_4 и легко могут быть выделены из растворов. Композит ОГ/ Fe_3O_4 использован для сорбции Cu(II) и фульвеновых кислот, причем эти кислоты значительно повышают сорбцию меди [118]. Композит ОГ/ $Fe(Mn)_2O_3$ эффективно удаляет As(III) [119]. Магнитный композит с хитозаном проявил селективность по отношению к ионам Pb(II) [113]. Магнитный сорбент использован для извлечения Cr(VI) [108]. Для удаления мышьяка из природных вод эффективен чв-ОГ, декорированный наночастицами магнетита и обладающий суперпарамагнитными свойствами [120].

Для удаления арсенат- и арсенит-ионов успешно испытаны композиты ОГ и $Fe(OH)_2$ [106], ОГ и $FeOOH$ [121], графена, декорированного наночастицами ядро-оболочка Fe- Fe_2O_3 [122], а также графена с Fe_3O_4 [107]. В последнем случае при использовании композита в качестве электрода максимальная емкость по арсенату и арсениту составила соответственно 172.1 и 180.3 мг/г, что значительно превышает характеристики других сорбентов.

Создан композит ОГ с MnO_2 для сорбции Ni(II) [123]. Композит ОГ на сепиолите испытан для сорбции урана [124]. Декорированный особым белком ОГ может сорбировать кадмий из ультраразбавленных растворов [125].

К графену можно привязывать другие функциональные группы, что расширяет возможности его применения в качестве сорбента. Так, электролизом в растворе KPF_6 получен материал с высокой сорбционной емкостью по Pb(II) – 406.6 мг/г – и Cd(II) – 73.4 мг/г [126].

Сорбцию можно использовать в аналитической практике для концентрирования определяемых элементов, например урана [127].

Следует иметь в виду, что сорбционная емкость ОГ зависит не только от концентрации ионов в растворе, соотношения фаз (Т:Ж) и величины рН, но и от удельной концентрации активных функциональных групп (степени окисления, или степени функционализации ОГ). Поэтому приведенные выше величины емкости в значительной степени условны, поскольку «не привязаны» к степени окисления сорбента.

Мембраны из ГО обладают способностью селективно поглощать те или иные ионы [128]. Так, соли натрия легко проходят через эти мембраны, в то время как соли тяжелых металлов проходят гораздо медленнее, а соли Cu(II) и органические примеси не проходят вообще.

Катионы двухвалентных металлов могут вызвать гелирование ОГ [129].

В то же время некоторые особенности ОГ отличают их от обычных ионообменников и ограничивают возможности применения ОГ. К этим особенностям относится «растворимость» ОГ (способность образовывать устойчивые дисперсии) в воде и органических растворителях, а также зависимость величины «растворимости» от кислотности водного раствора [130].

1.3. Химическое поведение гидроксихлорида циркония в водных растворах

Одной из распространенных солей циркония является оксихлорид (ОХЦ), состав которого выражают эмпирической формулой $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Растворы ОХЦ часто выбирают для получения ZrO_2 . В действительности ОХЦ является гидроксихлоридом циркония (ГХЦ). Истинный состав ГХЦ отвечает формуле $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8 \cdot 12H_2O$ [131, С. 332–384]. В основе структуры ГХЦ и в растворе, и в кристаллах, лежит циклический тетрамер, в котором атомы Zr соединены двойными оловыми мостиками [132].

Наряду с октагидратом существуют гекса, пента и тетрагидраты ГХЦ со структурой тетрамера [133] (рис. 4).

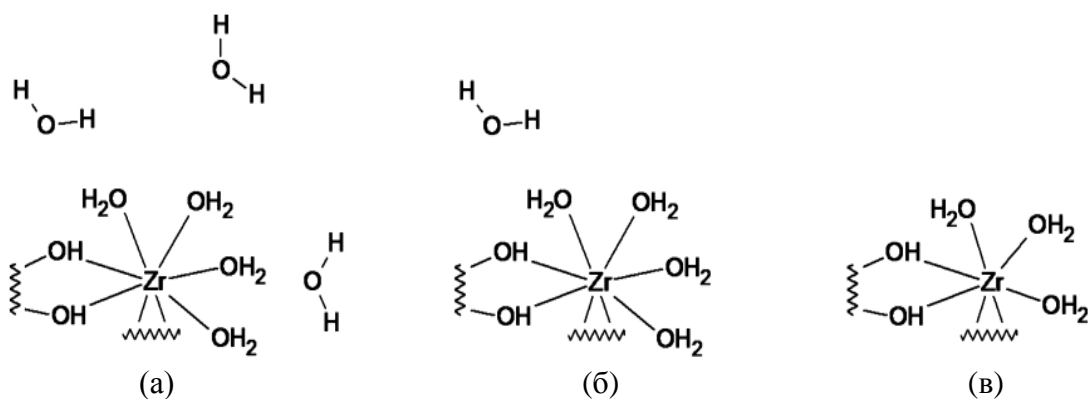


Рис. 4. Схематическое изображение окружения фрагмента тетрамера циркония в $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 8H_2O$ (а), $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 6H_2O$ (б) и $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 4H_2O$ (в)

Поведение ГХЦ в водных растворах имеет некоторые характерные особенности [131, 134].

Следствием процессов гидролиза и гидролитической полимеризации (которую можно связать с оляцией – образованием оловых соединений из гидроксоосоединений) является присутствие в растворах полиядерных комплексов, разрастающихся до размеров коллоидных частиц, и осадков гидроксидов. Гидролиз солей циркония в растворах подчиняется общим

закономерностям: возрастает во времени, углубляется при повышении температуры и понижении концентрации элемента.

Порог гидролитической полимеризации комплексов циркония в зависимости от природы аниона составляет 10^{-3} – 10^{-5} М Zr.

Авторы работы [132] изучая структуру ГХЦ, установили наличие тетрамерной ячейки, в которой четыре иона циркония располагаются в вершинах квадрата, каждый из них связан со своими ближайшими соседями двумя оловыми группами, одна из которых находится выше плоскости расположения ионов циркония, а вторая – ниже. Остальные четыре связи иона циркония насыщаются молекулами воды (конфигурация квадратной антипризмы). На рис. 5 изображена проекция на плоскость (001) элементарной ячейки ГХЦ, содержащей восемь таких групп.

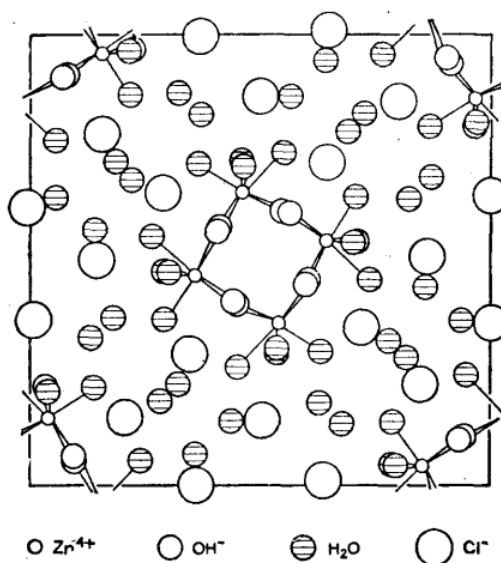


Рис. 5. Проекция элементарной ячейки ГХЦ на плоскость (001).

Видно, что тетрамерные комплексы окружены молекулами воды и ионами хлора. Связей Zr–Cl в структуре нет [132].

В работе [134] показано, что в водном растворе присутствует тот же тетрамерный комплекс, что и в твёрдой соли. Присутствие тетрамерных катионов в водных растворах свидетельствует о том, что эта конфигурация, очевидно, стабильна как в водных растворах, так и в концентрированных

растворах кислоты. В то же время в [131] отмечается, что имеются сведения о наличии в растворах ГХЦ более крупных частиц, образующихся в результате гидролиза и полимеризации.

В работе [135] исследована кислотность растворов ГХЦ. В табл. 3 представлены активности H^+ и HCl в растворах, выдержанных 24 ч при 25 °С.

Таблица 3. Активности H^+ и HCl в растворах $Zr(OH)_2Cl_2$ [135]

Концентрация $Zr(OH)_2Cl_2$, моль/л	a_{H^+}	a_{\pm}
0.00617	0.00595	0.00642
0.01239	0.01127	0.01191
0.02474	0.02171	0.02284
0.2161	0.1737	0.264
0.3868	0.2806	0.273

Увеличение молекулярной массы частиц в растворе при уменьшении его кислотности указывает на полимеризацию тетрамеров [135].

Определение заряда цирконийсодержащих частиц в растворе путем обмена ионов на катионообменнике показало, что ионит часто блокируется крупными частицами, имеющими положительный заряд [136]. В работе [137] установлено, что цирконийсодержащие частицы обладают зарядом 4+.

Группы OH , связывающие ионы циркония, обладают конфигурацией, сходной с конфигурацией аналогичных групп, уже присутствующих в тетрамерном комплексе. По мнению автора [138], эти группы существуют в нейтральных растворах ГХЦ, тогда как автор [131] считает, что OH -группы, связывающие ионы циркония в двух тетрамерных комплексах, устойчивы к действию сильноокислых растворов.

Согласно [135], уменьшение кислотности раствора повышает степень полимеризации. При растворении $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 8H_2O$ в воде на один моль соли образуется, по крайней мере, один моль HCl . Нейтрализация этой кислоты

добавлением NaOH приводит к увеличению степени полимеризации (при pH 3 начинает выпадать осадок, а в эквивалентной точке (pH 9) осаждение завершается). Гелеобразный осадок представляет собой гидратированный диоксид циркония $Zr(OH)_4$. Согласно [131], в процессе нейтрализации растворов ГХЦ идет непрерывная полимеризация. В работе [139] гидратированный ZrO_2 получен с помощью нагревания частично нейтрализованного раствора ГХЦ при $100^\circ C$ с обратным холодильником.

1.4. Особенности электросорбции и возможности применения для нее электродов из графена

Емкостная деионизация (электрохимическая деминерализация) – процесс электросорбции ионов из водных растворов на поляризованных пористых электродах в условиях отсутствия электролиза, т. е. при разнице потенциалов ΔU не выше 1.6–2.0 В, при обычном давлении и без применения каких-либо химических реагентов, кроме исходного раствора и воды. Ведется из исходного раствора относительно большого объема, при перемене знака заряда электродов и прекращении подачи исходного раствора позволяет вести десорбцию в меньший объем воды (промывной раствор) и таким образом решать две задачи: очистки исходного раствора путем извлечения из него соли, и перевода соли в концентрированный раствор (концентрат) [140, 141]. Процессы подобны происходящим в суперконденсаторах.

Как утверждается в небольшой обзорной статье [142], на первый взгляд процесс электросорбции выглядит простым. В действительности он довольно сложен из-за ограничения проницаемости электродов: наложение потенциала ведет к одновременной сорбции противоионов и десорбции коионов. Последнее значительно снижает эффективность процесса. При этом характер процесса зависит от структуры электродов, приложенного потенциала, наличия и концентрации примесей в растворе и функциональных групп на поверхности электродов.

Единичная электросорбционная ячейка состоит из двух электродов, двух коллекторов тока, а часто – и разделяющей электроды инертной мембраны.

Толщина ДЭС – облака с высокой концентрацией противоионов и низкой концентрацией коионов вблизи заряженной поверхности – обычно составляет несколько нанометров [143].

В случае параллельного расположения плоских непористых электродов электрическая емкость прямо пропорциональна площади электродов и обратно пропорциональна расстоянию между электродами:

$$Q = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{D}$$

где Q – емкость, Ф; S – площадь электродов, м²; ε_r – относительная статическая проницаемость межэлектродной среды (диэлектрическая постоянная); ε_0 – проницаемость вакуума; D – расстояние между пластинами, м.

При отключении электрического тока, короткого замыкания электродов [144], снижении напряжения между электродами или силы тока, а также при перемене полярности электродов первоначальный двойной электрический слой разрушается, происходит обратный процесс – десорбция, которую ведут промывным раствором малого объема после прекращения подачи исходного раствора. После десорбции потоки растворов и полярность электродов вновь переключают на сорбцию, причем число циклов сорбции–десорбции может быть очень большим.

Круговая эффективность процесса (произведение эффективности заряда на эффективность разряда) может достигать 90–95 %.

При крупномасштабной очистке водных растворов целесообразно использовать большое число электрохимических ячеек с довольно короткими циклами сорбции и десорбции [145–147]. Правда, авторы [148] со ссылкой на [144–147] отметили, что влияние длительности циклов на эффективность

процесса не изучено, а критерий для выбора оптимальной длительности отсутствует.

Электроды могут соединяться параллельно или последовательно. При параллельном соединении $Q = \Sigma Q_n$, при последовательном $1/Q = \Sigma (1/Q_n)$. Запасаемая энергия $E = QU^2/2$, где E – энергия, Дж; Q – емкость, Ф; U – разность потенциалов, В.

Основными характеристиками, определяющими эффективность методов обессоливания воды, являются отношение объемов обессоленного и исходного потока, а также удельные затраты энергии. По первому показателю емкостная деионизация (обычный показатель 0.5–0.6 [145, 149]) сильно уступает обратному осмосу (0.85–0.94) [150], по второму превосходит все другие методы [151].

Электроды могут быть не только плоскими, но и пористыми. Именно в порах электрически заряженных материалов возникает ДЭС, что обуславливает постепенное насыщение этих материалов катионами или анионами. Пористые электроды имеют значительно большую поверхность, которая вызывает образование ДЭС, и значительно большую емкость.

Высокая удельная поверхность электродов является поэтому необходимым условием достижения больших емкостей при электросорбции. Однако ситуация является более сложной, поскольку ионы в водном растворе гидратированы в различной степени и доступная поверхность электрода определяется не столько величиной удельной поверхности, сколько размером сорбируемых ионов и диаметром пор материала электрода [152]. Определенное значение имеет скорость диффузии ионов в порах и смачиваемость поверхности электрода.

Электроды могут быть асимметричными, т. е. с разной массой катода и анода [153–156]. В работе [156] описаны электроды, покрытые наноразмерными оксидами, для умягчения воды и удаления из нее нитратов.

Электросорбция может проводиться в потенциостатическом или гальваностатическом режиме. Десорбция в первом случае производится при нулевом напряжении, во втором случае – при обращении тока.

Для удаления вредных веществ при их очень малых концентрациях в раствор вводят нетоксичные соли, повышающие электропроводность.

1.5. Заключение по обзору литературы

Оксиды графена (ОГ) – большой класс разнообразных по составу материалов, частицы которых содержат от одной до нескольких графеновых плоскостей с ковалентно привязанными к ним различными кислородсодержащими группами. Их получают из графита с использованием сильных окислителей в среде концентрированных кислот, а также менее развитым электрохимическим методом.

Основные пути использования ОГ – восстановление до графенов или частично восстановленных ОГ (чвОГ). Однако в последние несколько лет развивается применение собственно ОГ и чвОГ. Одной из перспективных областей применения ОГ является описанная в разделе 1.2 ионообменная сорбция. В этом процессе ОГ может выступать как катионообменник и как анионообменник, причем в том и другом случае ионообменная емкость по катионам и анионам может существенно превышать емкость известных синтетических ионообменных смол.

Как ионообменник ОГ имеет и недостаток: высокую «растворимость» в воде, которая зависит от кислотности среды (описана в разделе 1.1). Поскольку количественные характеристики «растворимости» ОГ в зависимости от величины рН ранее не были получены, а они необходимы для правильной организации сорбции, их отсутствие следовало восполнить, что явилось одной из задач работы.

Проблему высокой «растворимости» ОГ в области средних значений рН можно решить путем придания сорбентам магнитных свойств. Это позволяет

обеспечить разделение фаз сорбента и раствора путем создания магнитного поля. Подобный прием уже описан в литературе, однако состав и свойства исходных ОГ, полученных разными путями, могут отличаться, поэтому требуется испытать доступные материалы и создать собственный вариант реализации этого приема, что также послужило задачей исследования.

Анализ опубликованной литературы показывает, что ОГ в качестве сорбента может применяться для водоочистки и концентрирования многих веществ. Для проверки возможностей ОГ как катионообменника и исследования его емкости был выбран ГХЦ, который в водном растворе при средних концентрациях существует в виде олигомерных катионов. Подобный процесс ранее не был описан. Практического значения сорбция этого соединения в технологии циркония не имеет, однако при достижении высоких значениях емкости продукт сорбции можно было бы использовать для создания композитов на основе ZrO_2 и графена. Поэтому среди задач работы было поставлено исследование ионообменной сорбции соединений циркония на ОГ.

Еще одна новая область применения графенов, кратко описанная в разделе 1.4 литературного обзора, – емкостная деионизация растворов (электросорбция). Этот безреагентный процесс концентрирования электропроводных растворов, содержащих ионы, уже широко исследуется как с теоретической стороны, так и с целью практического применения.

Можно предположить, что отказ от дорогих углеродных материалов и создание более доступных позволит значительно расширить области применения электросорбции. Здесь можно идти путем пиролиза дешевых углеводородов – городского газа – на оксидах металлов с последующим растворением этих оксидов и созданием электродов из электропроводных графенов с развитой поверхностью. Предлагается использовать графены, получаемые в опытном порядке ООО Глобал СО, а также углеродные оболочки, полученные в настоящей работе.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Методика экспериментов

Получение графенов. В работе использовали образцы графена, которые были получены на установках ООО Глобал СО. Образцы графена имели $S_{уд}$ 1003 м²/г; 1406 м²/г, 1660 м²/г и 1906 м²/г . Кроме того, были использованы графеновые оболочки, которые были получены пиролизом CH₄ на SiO₂ при температуре 600 °С и длительности 30 мин. Очистку от катализатора проводили фтористоводородной кислотой (48 мас. %).

Получение оксида графена. Использовали несколько образцов графена с различной удельной поверхностью $S_{уд} = 1003 \text{ м}^2/\text{г}$, 1406 м²/г, 1660 м²/г и 1906 м²/г смешивали с раствором H₂SO₄ и HNO₃ (объемное отношение кислот 3:1) при УЗ-воздействии с помощью рожкового диспергатора УЗГ 13–01/22 в течение 2 мин, после чего окисляли в бытовой микроволновой печи фирмы Samsung M171MR при разном времени при мощности 100–200 Вт. Смесь после охлаждения центрифугировали, осадок разбавляли дистиллированной водой и вновь центрифугировали 3–4 раза, пока дисперсия не переставала разделяться. После этого добавляли 5 мл 38 %-ной HCl, подвергали УЗ-обработке и центрифугировали. Эти операции также повторяли несколько раз, добиваясь получения бесцветного верхнего слива. Осадок высушивали при 60 °С.

Микроволновое окисление. Навески графена и смесь концентрированных серной и азотной кислот, взятых в отношении 3:1 помещали в течение 2 мин при УЗ-воздействии с помощью рожкового диспергатора УЗГ 13–01/22, после чего окисляли в микроволновой печи Samsung M1712NR, которая была несколько переделана на (рис. 6).

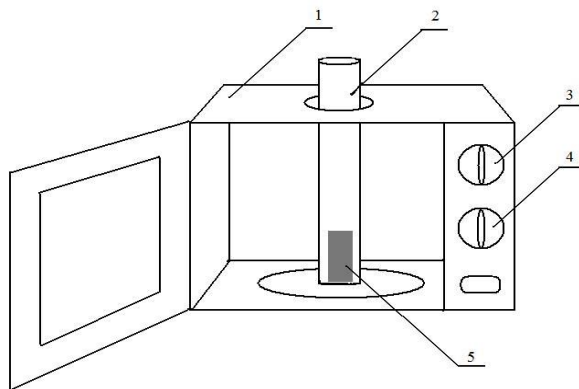


Рис. 6. Схема микроволновой установки: 1 – микроволновая печь; 2 – стеклянный цилиндр; 3 – регулятор мощности; 4 – регулятор времени; 5 – стакан с реакционной смесью.

В качестве емкости для реакционной смеси использовали кварцевые и стеклянные стаканы. Эксперименты проводили на воздухе. Изменяли мощность излучения и время обработки. После проведения экспериментов ОГ промывали, центрифугировали и сушили.

Определение диспергируемости оксида графена. Навеску очищенных и высушенных ОГ (50 – 200 мг) вводили в 20 мл воды. Дисперсию озвучивали с помощью рожкового диспергатора УЗГ 13-0.1/22 в течение 1 мин. и центрифугировали в течение 15 мин. (центрифуга РС-6, 1100 г, диаметр ротора 37.5 см). Полученную дисперсию отделяли от осадка и высушивали.

Растворимость определяли по формуле:

$$P = m_d / V, \text{ где}$$

P – «растворимость» ОГ в воде, г/л H_2O ;

m_d – масса высушенной дисперсии, г;

V – объём воды, использованной для растворения, л.

Выход ОГ рассчитывали следующим образом:

$$\omega = (m_{\text{функ}} / m_{\text{исх}}) \cdot 100 \%, \text{ где}$$

ω – выход продукта, %;

$m_{\text{функ}}$ – масса ОГ, г;

$m_{\text{исх}}$ – масса исходных ОГ, г.

Методика ионообменной сорбции. Взвешенное количество ОГ диспергировали в определенном объеме воды, добавляли растворы ГХЦ, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и смесь $\text{FeSO}_4 + \text{FeCl}_3$ заданной концентрации, перемешивали с помощью рожкового УЗ-диспергатора определенное время, после перемешивания ожидали 1–2 ч, раствор Zr подкисляли и отфильтровывали осадок на бумаге «синяя лента», высушивали на воздухе, а затем прокаливали при 800°C в течение 3 ч, охлаждали и взвешивали оставшийся ZrO_2 или Fe_2O_3 . Значения pH измеряли с помощью pH-метра Martini pH-56.

Получение оксидов металлов методом «мокрого сжигания». Для приготовления оксидов брали навески нитратов различных металлов [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, смесь $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ с 6 мол. % $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] и восстановителя (глицин, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды и помещали на 15 мин в нагретую до 80°C магнитной мешалкой. После размешивания нагревали раствор в муфельной печи при 400°C . Твердый продукт, получаемый после интенсивного упаривания раствора и воспламенения смеси, прокаливали на воздухе при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 3 ч до белого состояния. Для определения плотности оксидов металлов измеряли насыпную плотность. Затем проводили измерения удельной поверхности получаемых оксидов.

Покрывание оксидов металлов углеродом. Нанесение покрытия на оксиды осуществляли путем пиролиза. Пиролиз проводили в трубчатом кварцевом реакторе с использованием городского (бытового) газа, содержащего 99 % CH_4 . Реактор диаметром 55 мм имел две зоны – горячую, обогреваемую электропечью, и холодную, между которыми находился газовый затвор. Длина трубы составляла 96 см, объем лодочки – 90 см^3 . Кварцевую лодочку с навеской исходных частиц (250 мг) с помощью штока быстро вводили в нагретую горячую зону до заданной температуры при подаче в нее метана ($50\text{--}660\text{ см}^3/\text{мин}$), выдерживали в ней необходимое время (20–60 мин) и затем так же быстро перемещали в холодную зону. Массу осадка определяли

взвешиванием продукта до и после его выдерживания 3 ч на воздухе при 750–800 °С, среднюю толщину полученных углеродных оболочек вычисляли по электронным микроснимкам после растворения кварцевых матриц во фтористоводородной кислоте, а также по среднему диаметру частиц и увеличению массы при пиролизе.

Пиролиз проводили в трубчатом кварцевом реакторе, показанном на рис. 7.

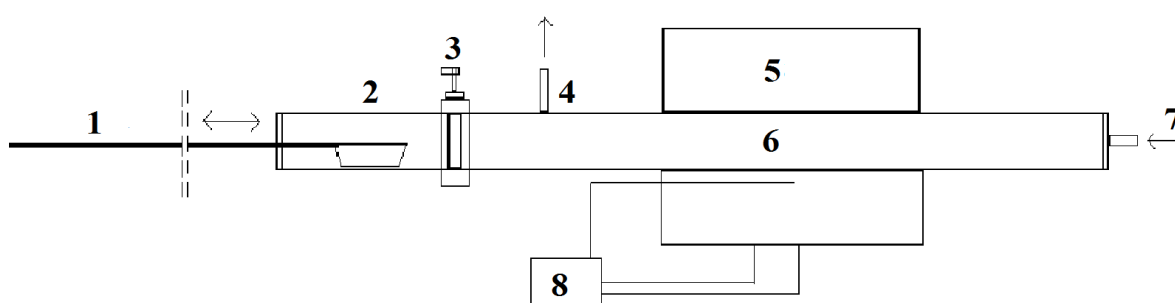


Рис. 7. Схема пиролитической установки: 1 – шток для введения лодочки в реакционную зону; 2 – лодочка с веществом; 3 – газовый затвор; 4 – патрубок для вывода реакционных газов; 5 – электропечь; 6 – кварцевая труба; 7 – патрубок для ввода газа; 8 – устройство для измерения и регулирования температуры.

Использованные реагенты

Марки использованных в работе реагентов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Характеристика использованных веществ.

Вещество	Химическая формула	Марка	ГОСТ
Оксидхлорид циркония*	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	х.ч	ТУ 6-09-3677-76
Оксинитрат циркония	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	ч	ТУ 6-09-1406-76
Нитрат иттрия(III)	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ч	ТУ 6-09-4676-85
Нитрат железа(III)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	чда	ГОСТ 4111-65
Сульфат железа(II)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	х.ч	ГОСТ 4148-78
Хлорид железа(III)	$FeCl_3$	ч	ГОСТ 4147-74
Нитрат алюминия (III)	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ч	ГОСТ 3757-75
Хлорид натрия	$NaCl$	х.ч	ГОСТ 4233 - 77
Оксид титана	TiO_2	осч	ТУ 6-09-3811-79
Оксид кремния	SiO_2	–	–
Оксид магния	MgO	–	–
Гидроксид натрия	$NaOH$	х.ч	ГОСТ 4328-77
Гидроксид аммония	NH_4OH	чда	ГОСТ 3760-79
Плавиковая кислота	HF	осч	ТУ 6-09-4015-78
Азотная кислота	HNO_3	х.ч	ГОСТ 4461-77
Серная кислота	H_2SO_4	х.ч	ГОСТ 4204-77
Соляная кислота	HCl	х.ч	ГОСТ 3118-77
Аминоуксусная кислота	NH_2CH_2COOH	ч	ГОСТ 5342-72
Ацетон	C_3H_6O	техн.	ГОСТ 2768-84
Triton X-100 (ООО «Иреа2000»)	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH,$ $n \sim 9.5$		техн

*промышленное название

2.2. Методы измерений и анализов

Измерение удельной поверхности производили с использованием приборов AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrom) и SORBI-MS по объему адсорбированного N₂.

Прибор SORBI-MS измеряет полную удельную поверхность, внешнюю удельную поверхность, средний размер наночастиц; объем мезопор, объем микропор, полный объем пор, распределение пор по размерам путем построения изотерм адсорбции и десорбции в диапазоне парциальных давлений 0.06 – 0.95 P/P₀. В качестве газа-адсорбата в данной модификации используются азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99.999 %). В качестве газа-носителя – газообразный гелий ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 6.0, объемная доля не менее 99.9999 %). Для работы с прибором используется специализированное программное обеспечение SoftSorbi-II. Градуировка прибора производится по государственным стандартным образцам удельной поверхности и по заданному объему газа.

Измерение удельного электрического сопротивления производили в соответствии с ГОСТ 4668-75 для сыпучих материалов. Из предварительно высушенных образцов формировали цилиндрический проводник длиной около 5 мм и площадью 50 мм² в специальной пресс-форме. Устойство представляло собой микропресс, состоящий из двух медных стержней, которые перемещаются внутри цилиндра из электроизоляционного материала. Сжатие осуществлялось с помощью ручного гидравлического пресса ПГР-10 с усилием от 10 кг до 200 кг. Величину нагрузки определяли с помощью тензодатчика на весовом индикаторе CAS BI-100 RB. Сначала измеряли удельное сопротивление при усилении 10 кг, а затем нагрузку повышали до 200 кг. Длину проводящего слоя определяли с учетом сжатия материала по разнице расположения нижней опорной плиты в начальный момент без

нагрузки и после нагрузки. Данную величину фиксировали с помощью микрометра с точностью 0,01 мм.

Измерение электрического сопротивления осуществляли с помощью цифрового микроомметра МН-10 с использованием 4-проводной схемы включения, позволяющей исключить сопротивление подводящих проводов. Два провода подключали к одному подвижному медному стержню, два других – к другому. Измеряли падение напряжения на участке столбика образца при прохождении постоянного тока. Удельное электрическое сопротивление ρ [Ом.см] полученного стержня определяли по формуле:

$$\rho_{\text{уд}} = P \frac{S}{l},$$

Где P – сопротивление образца, Ом; S – площадь цилиндрического проводника, см²; l – длина цилиндрического проводника, см.

Электронные микроснимки получали с помощью сканирующего (Chem JEOL, JSM-6510LV, Oxford instruments X-Max 20 mm², ЦКП им. Д.И. Менделеева) и просвечивающих (FEI Tecnaï G² 30 ST, Институт кристаллографии РАН) микроскопов.

Другие приборы и оборудование. Для выполнения измерения и приготовления дисперсий по точной навеске использовали аналитические весы марки ВР-120 (ГОСТ 24104-2001), класс точности 1, максимальный предел взвешивания 120.0 г, цена деления 0.1 мг.

Для определения величины рН использовали рН-метр марки MARTINI рН-56, диапазон измерений от –2 до 16, цена деления 0.01 рН, точность (при 25 °С) ± 0.05 рН.

Для получения дисперсий и определения их концентрации использованы ультразвуковой диспергатор УЗГ 13-0.1/22 (22 МГц, 100 Вт) и центрифугу РС-6 (1100 г, диаметр ротора 37.5 см, 2000 об./мин.).

Для измерения электропроводности раствора использовали анализатор TDS-3 марки HM digital, диапазон измерения от 0 до 9999 ppm (мг/л), диапазон температур от 0 до 80 °C и точность ± 2 %.

Глава 3. Исследование «растворимости» оксидов графена

Синтез графена был проведен в ООО Глобал СО пиролизом CH_4 на MgO [157], величина $S_{\text{уд}}$ образцов составляла 1906 м²/г, синтез материала из УНТ и графена – в ООО Глобал СО пиролизом CH_4 с H_2 на катализаторе Co,Mo/MgO (1 мас. % $\text{Co} + \text{Mo}$) [158], $S_{\text{уд}}$ составляла 1003 м²/г. Окисление графена и смеси УНТ с графенами проводили смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 , взятых в объемном отношении 3:1.

В табл. 5. приведены ОГ с разными растворимостями, использованными в исследовании.

Таблица 5. Использованные образцы ОГ

Образец	Растворимость ОГ, мг/мл	pH	Растворимость ОГ, мг/мл	pH
ОГ-1	3.27	2.69	10.6	7.13
ОГ-2	4.06	2.90	11.6	7.01
ОГ-3	6.10	2.77	14.3	7.05
ОГ-4	0.60	2.90	3.90	7.04
ОГ-5	2.70	3.02	8.30	7.01
ОГ-6	6.00	3.13	9.70	7.02
ОГ-7	7.10	2.84	10.0	6.98
ОГ-8	0.30	3.60	1.90	7.01
ОГ-9	0.57	2.82	2.10	7.05
ОГ-10	1.47	2.85	5.20	7.16
ОГ-11	1.70	2.48	6.40	7.08
ОГ-12	4.70	3.67	6.10	7.03
ОГ-13	5.40	3.74	7.50	7.02
ОГ-14	6.82	2.82	14.8	7.10
ОГ-15	7.30	3.62	7.70	7.06
ОГ-16	9.22	2.84	-	-

Нагревание производили с использованием внешнего нагревателя и с помощью микроволновой печи. Продукты окисления отделяли от раствора центрифугированием, промывали для удаления остатков кислоты водой и слабым раствором HCl. Затем сушили в течение 24 ч при температуре 60 °С.

В серии экспериментов с более глубоким окислением ОГ были получены материалы с относительно более высокой «растворимостью» и изучено влияние величины рН на «растворимость». Результаты представлены на рис. 8¹.

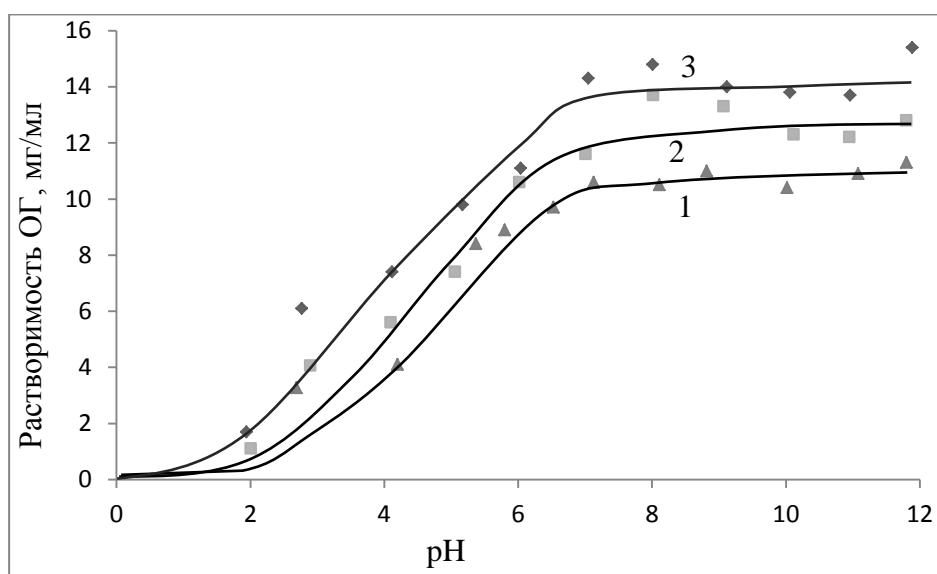


Рис. 8. Зависимость «растворимости» трех образцов ОГ с различной степенью окисления от величины рН: 1 – ОГ-1; 2 – ОГ-2; 3 – ОГ-3.

«Растворимость» при низких значениях рН (в сильно кислой среде), близка к нулевой. С ростом значения рН от 2–3 до 6–8 она медленно повышается, достигая 11 и даже 15 г/л, но после рН 8–9 несколько падает и затем вновь растет.

¹ Опубликовано в статье: Нгуен Хыу Ван., Наинг Мин Тун., Крюков А.Ю., Извольский И.М., Раков Э.Г. Зависимость «растворимости» окисленных углеродных наноматериалов от кислотности водных растворов // Ж. физич. химии. 2014. Т. 88. С. 1396–1400.

Почти такой же вид имеют зависимости «растворимости» смеси тонких УНТ с графенами (рис. 9)². Можно было предполагать, что УНТ будут вести себя отлично от графенов и на кривых «растворимости» проявятся два участка ее повышения. Однако полученные результаты говорят, скорее, о коллективном поведении наночастиц разной геометрии. Здесь чем выше «растворимость», тем сильнее увеличение рН сказывается на ее повышении.

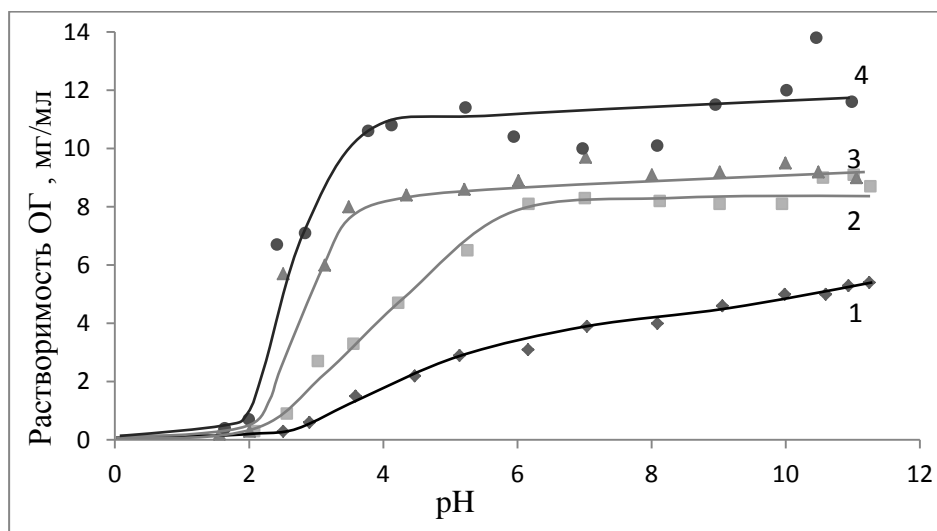


Рис. 9. Зависимость «растворимости» образцов смеси ф-УНТ и ОГ с различной степенью окисления от величины рН: 1 – ОГ-4; 2 – ОГ-5; 3 – ОГ-6; 4 – ОГ-7.

Странный, нетипичный характер зависимости «растворимости» от величины рН может быть связан с формой частиц. Эта форма определяет число связей между карбоксилированными частицами и, следовательно, объем раствора щелочи, необходимый для разрыва этих связей при повышении концентрации щелочи.

На кромках частиц ОГ относительное число карбоксильных групп $[-C(O)OH]/C_{\text{графен}}$ больше, чем у УНТ и УНВ, поскольку периметр частиц ОГ значительно больше окружности сечения кончиков трубок и волокон.

² См. Сноску 1.

Водородных связей между карбоксильными группами соседних частиц ОГ относительно больше. Поэтому для разрыва водородных связей требуется большее количество щелочи, и кривые зависимости «растворимости» от величины рН имеют пологий характер.

Это предположение подтверждается работой [159], в которой показано, что «растворимость» ОГ зависит от размера частиц, который определяет относительное количество гидрофильных групп.

Возможно, что процесс удаления окисленных фрагментов протекает медленно, поэтому полученные при высоких значениях рН результаты измерений «растворимости» ОГ и смесь тонких УНТ с графенами нельзя считать равновесными.

Глава 4. Изучение взаимодействия ГХЦ с оксидами графена

4.1. Исследование измерения рН растворов ГХЦ

Влияние концентрации ГХЦ на величину рН при длительности выдерживания растворов в закрытых емкостях до 244 сут. показано на рис. 10.

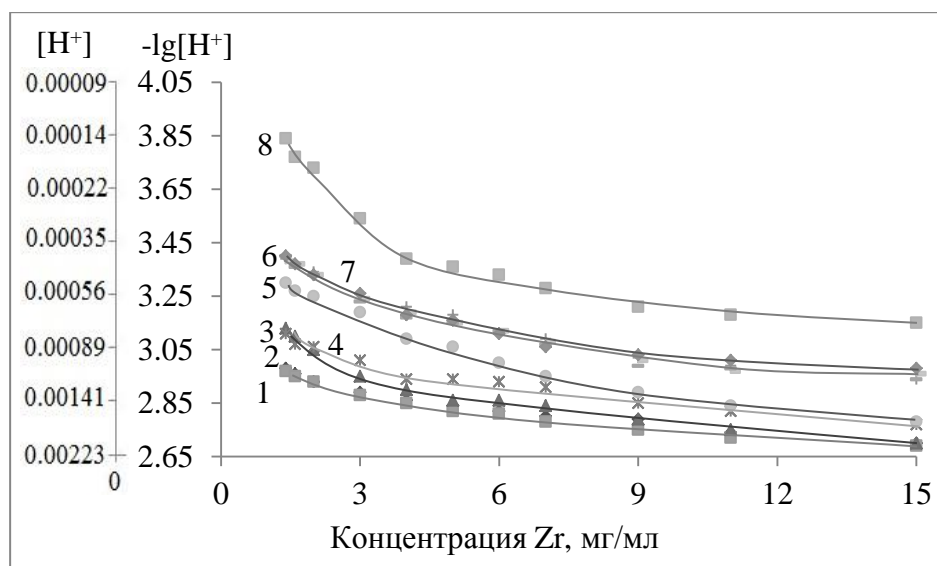


Рис. 10. Влияние длительности выдерживания растворов ГХЦ на величину рН: 1 – 2 ч.; 2 – 12 сут.; 3 – 16 сут.; 4 – 33 сут.; 5 – 41 сут.; 6 – 70 сут.; 7 – 85 сут.; 8 – 224 сут.

Видно, что с увеличением концентрации соли величина рН снижается, а значения $[H^+]$ уменьшаются во времени, причем изменения продолжаются в течение 224 сут.

4.2. Взаимодействие ГХЦ с оксидами графена

Композиты графена с ZrO_2 обладают необычным сочетанием свойств и могут быть, в частности, электропроводными, что расширяет области их применения. Описаны различные методы получения таких композитов [160,161]: смешение ОГ с нанопорошком ZrO_2 и последующее спекание, разложение ГХЦ (которому безосновательно приписывают формулу $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) в смеси воды и изопропанола в присутствии ОГ и Na_2S , а также электрохимическое осаждение [160], соосаждение в обычных [162] и гидротермальных условиях [163], атомно-слоевое осаждение с использованием тетраакис(диметиламида) циркония (VI) [161]. Все эти методы либо не позволяют добиться однородного распределения графена и ZrO_2 , либо излишне сложны.

Сорбция циркония из водных растворов его солей с помощью ОГ ранее не изучалась, хотя такой путь мог быть перспективным для получения композитов и весьма простым. Одной из широко распространенных циркониевых солей является упомянутый выше ГХЦ, свойства которого наиболее интенсивно изучались в период с 1950-х до начала 1970-х годов, но до настоящего времени не раскрыты в полной мере.

В работе исследованы взаимодействия водных растворов ГХЦ и образцов ОГ с различной степенью окисления и определены возможности последующего синтеза композитов с ZrO_2 . Были использованы образцы ОГ с различной «растворимостью» в воде (концентрацией в стабильном коллоидном растворе). Основные исследования были проведены с образцами, ОГ-8, ОГ-10, ОГ-13, ОГ-15 и ОГ-16. Эти образцы были получены из графена с удельной поверхностью $S_{уд} = 1660 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1906 \text{ м}^2/\text{г}$.

Растворы ГХЦ готовили из реактива квалификации хч ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ТУ-6-09-3677-76) и, не добиваясь полного установления равновесия, выдерживали перед проведением сорбции в течение 4 – 7 сут.

Взвешенное количество ОГ диспергировали в определенном объеме воды, добавляли раствор ГХЦ заданной концентрации, перемешивали с помощью УЗ-диспергатора 30 с, контактировали 2 ч без перемешивания, подкисляли небольшим количеством раствора HCl , отфильтровывали осадок на бумаге «синяя лента», высушивали на воздухе, а затем прокаливали при $750-800^\circ C$ в течение 3 ч, охлаждали и взвешивали оставшийся ZrO_2 .

Приведенные на рис. 11 данные показывают, что предельные величины достигаются очень быстро, в течение 10–20 мин. Эти значения нельзя считать равновесными из-за поведения растворов ГХЦ, описанного в предыдущем разделе.

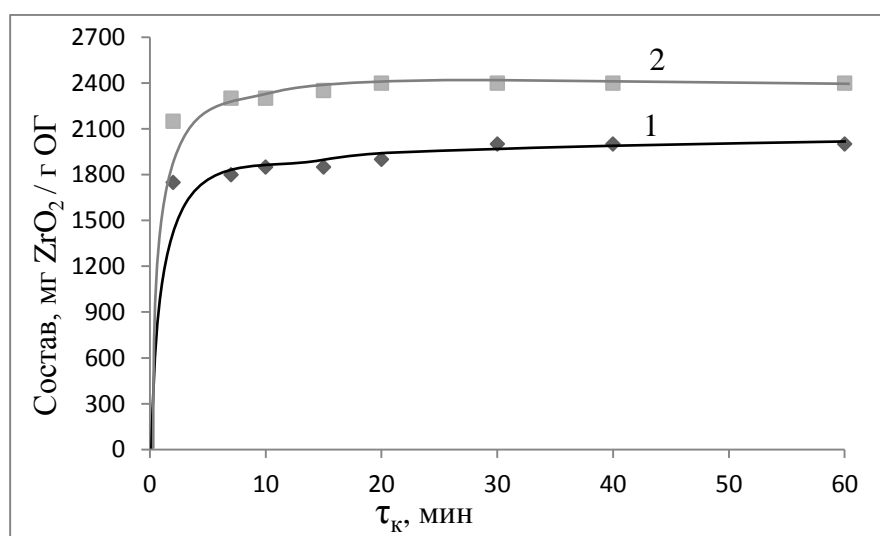


Рис. 11 . Влияние длительности контактирования на состав продукта взаимодействия ГХЦ и ОГ-10 (1); ОГ-16 (2), при концентрации Zr 1.75 г/л и отношении масса ОГ:объем раствора $Zr = 1:10$.

На состав продуктов сильное влияние оказывает соотношение реагентов, особенно при его величине менее 0.5 (рис. 12).

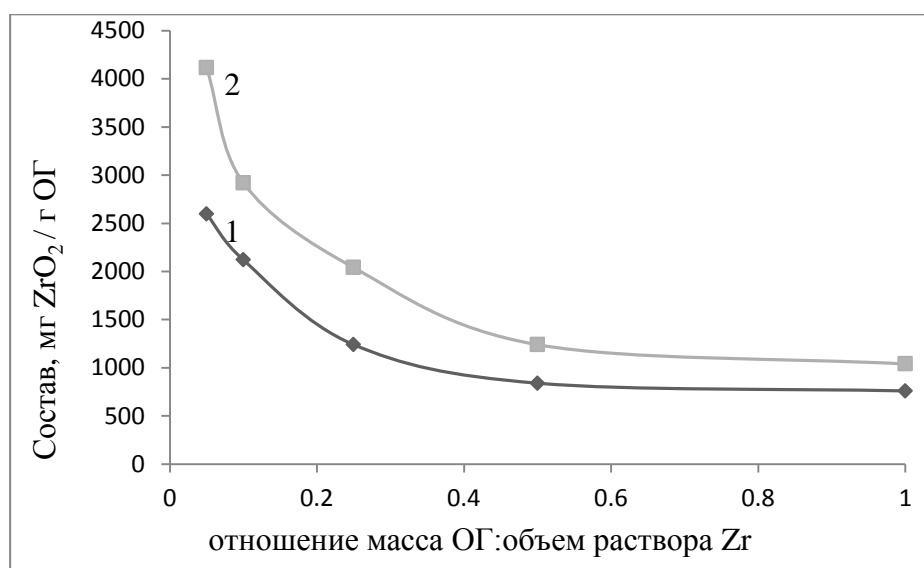


Рис. 12. Зависимость состава продуктов взаимодействия ОГ-16 от величины отношения реагентов при концентрации Zr 1.75 г/л (1) и 2.625 г/л (2), и $\tau_k = 60$ мин.

Все последующие эксперименты проводили при длительности контактирования фаз 120 мин и при отношении масса ОГ:объем раствора Zr1:10 (0.1).

Наиболее характерная кривая зависимости состава от концентрации раствора ГХЦ была получена для образца ОГ-8, ОГ-13, ОГ-15 (рис. 13).

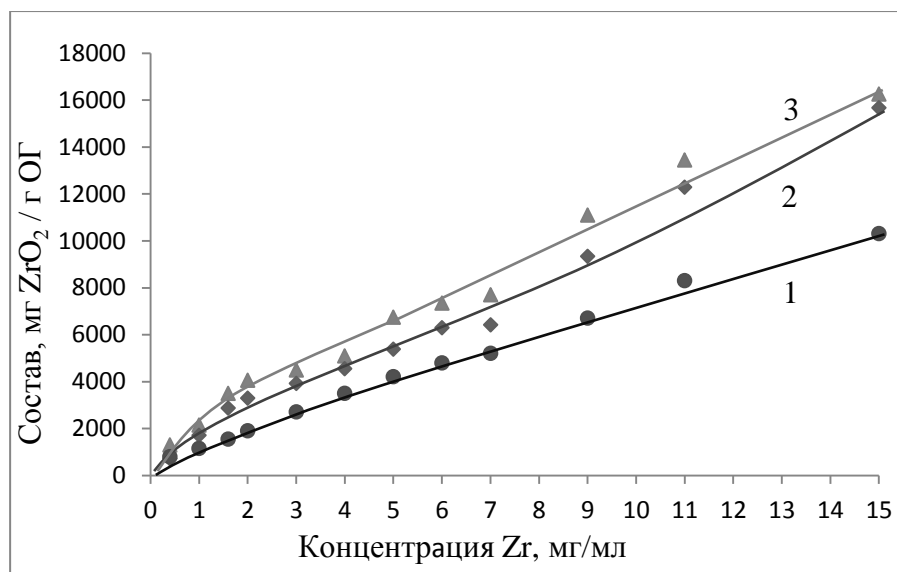


Рис. 13. Зависимость состава продукта взаимодействия ОГ-8 (1); ОГ-13 (2); ОГ-15 (3) от концентрации Zr , при отношении масса ОГ:объем раствора $Zr = 1:10$, и $\tau_k = 120$ мин.

Подобные зависимости были получены и при других значениях рН. Логично предположить, что при изменении концентрации ГХЦ меняется ионный состав раствора, что приводит к взаимодействию ионов с различной степенью полимеризации и, следовательно, отличающихся по величине заряда и массе.

Наиболее подробные сводки ионного состава растворов ГХЦ даны в фундаментальном обзоре [164] и диссертации [165]. Большинство исследователей согласны с тем, что помимо тетрамерного восьмизарядного иона $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ в растворе могут присутствовать продукты его гидролиза, сохраняющие тетрамерную структуру, а каждый из четырех ионов циркония может гидролизироваться независимо с уменьшением заряда до 4+, 3+ и образованием в конечном счете $Zr_4(OH)_{16}(H_2O)_8$. Зависимость ионного состава водных растворов ГХЦ от концентрации детально не описана. Предполагается, что степень полимеризации с ростом концентрации и величины рН может повышаться, поэтому при определённых условиях происходит образование коллоидных частиц. По данным [166] в растворе с

концентрацией 10 мМ (около 1 г/л по Zr) при увеличении pH присутствуют частицы со степенью полимеризации 8 и 10, а в небольших количествах – даже 20. В некоторых работах указывается возможность достижения ещё более высоких степеней полимеризации. Наши визуальные наблюдения показывают, что растворы ГХЦ с концентрацией около 17.5 г/л по Zr опалесцируют, что может быть связано с наличием в системе сравнительно крупных коллоидных частиц. Видимо, очень высокое значение растворимости ГХЦ в воде (составляющее при 0 и 70 °С соответственно 62.01 и 109.80 масс. % в расчете на условный состав $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [167]) определяется именно этим.

Одновременное присутствие в растворе трех и более олигомерных форм, что отмечено, например, в работе [166], еще больше усложняет описание равновесия.

Уменьшение кислотности раствора должно повышать степень полимеризации и увеличивать содержание циркония в осадке.

Результаты показывают, что методом соосаждения можно достичь соотношений 10 – 16 г ZrO_2 /г ОГ. Эти значения существенно превышают емкость, достигаемую при сорбции на ф-УНВ [168] и тем более на ионообменных смолах, где ионы больших размеров часто блокируют взаимодействие (отмечено в [165]), и позволяют сделать вывод о возможности получения композитов ZrO_2 –ОГ и ZrO_2 –графен. Для этого можно использовать обычный прием – осаждение в кислой среде с последующей сушкой и прокаливанием, а при необходимости – восстановлением ОГ до графена. При этом достигается однородность распределения циркония в ОГ.

Глава 5. Получение магнитного сорбента

5.1. Ионнообменная сорбция Fe^{2+} и Fe^{3+} оксидами графена

В работе применяли образцы ОГ с различной «растворимостью» в воде (концентрацией в стабильном коллоидном растворе). Основные исследования были проведены с образцами ОГ-2, ОГ-9, ОГ-10, ОГ-11, ОГ-12 и ОГ-14. Эти образцы были получены из графена с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 1406 \text{ м}^2/\text{г}$, $1662 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1906 \text{ м}^2/\text{г}$ (описано в разделе 2.1).

Для определения количества сорбированного металла сухую навеску осадка прокаливали на воздухе при $750\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, охлаждали и взвешивали в виде оксида (за весовые формы принимали состав Fe_2O_3). Емкость сорбентов во всех случаях условно выражали массой Fe_2O_3 на 1 г сорбента.

При изучении влияния величины pH его изменяли добавлением определённых количеств HNO_3 , H_2SO_4 или NH_4OH .

Перед проведением сорбции измеряли величину pH, при которой происходило осаждение, и принимали в расчет только результаты, полученные в условиях отсутствия осаждения (при меньших значениях pH).

Зависимость емкости от времени (рис. 14) показывает, что равновесие устанавливается за 30–40 мин, поэтому, как и ранее, эксперименты проводили при длительности контактирования фаз 60 мин.

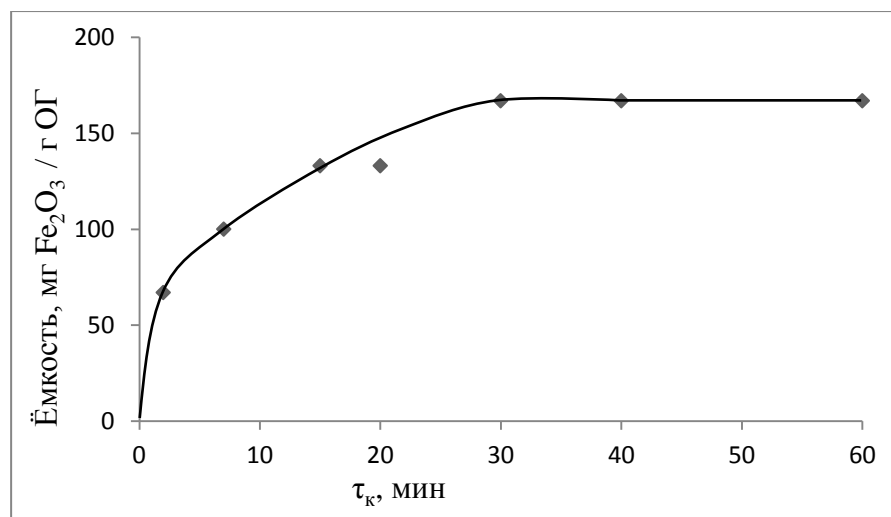


Рис. 14. Влияние длительности контактирования на ёмкость ОГ-10, при концентрации FeSO_4 0.167 г Fe/л при $\text{pH} = 2$ и $\text{T}:\text{Ж} = 0.58$.

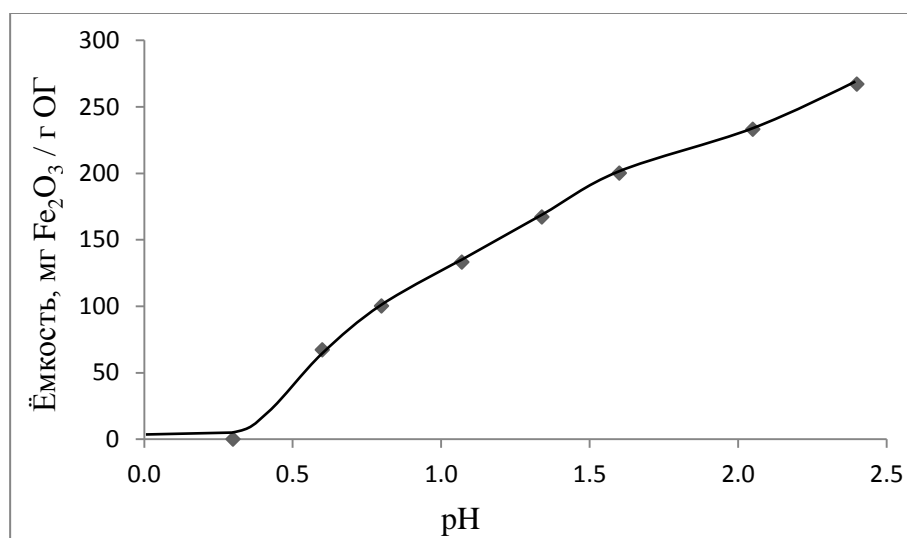


Рис. 15. Влияние кислотности раствора на ёмкость ОГ-11 при $\text{T}:\text{Ж} = 0.58$ и концентрации FeSO_4 0.167 г Fe/л.

На рис. 15 видно, что при увеличении pH раствора выше 0.3 сорбционная ёмкость плавно увеличивается.

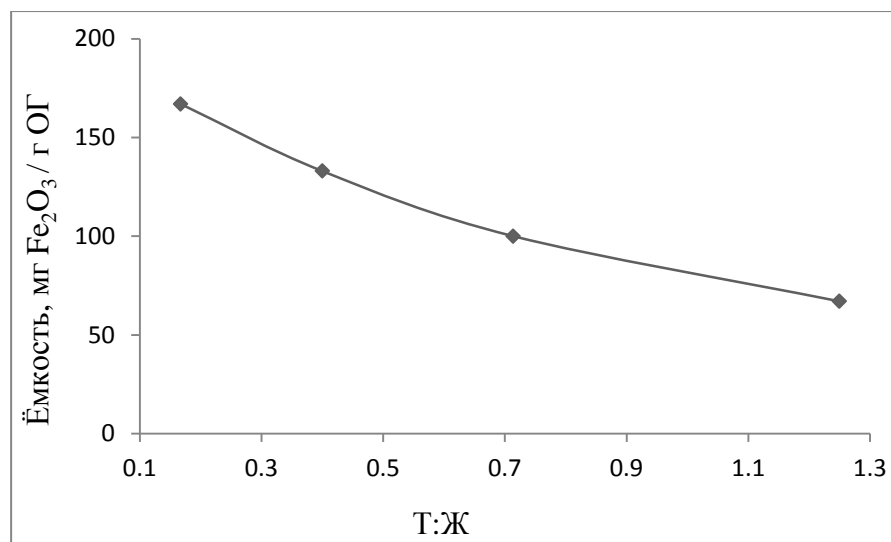


Рис. 16. Влияние отношения Т:Ж на равновесную емкость ОГ-10 при концентрации FeSO_4 0.167 г Fe/л, и pH = 2.

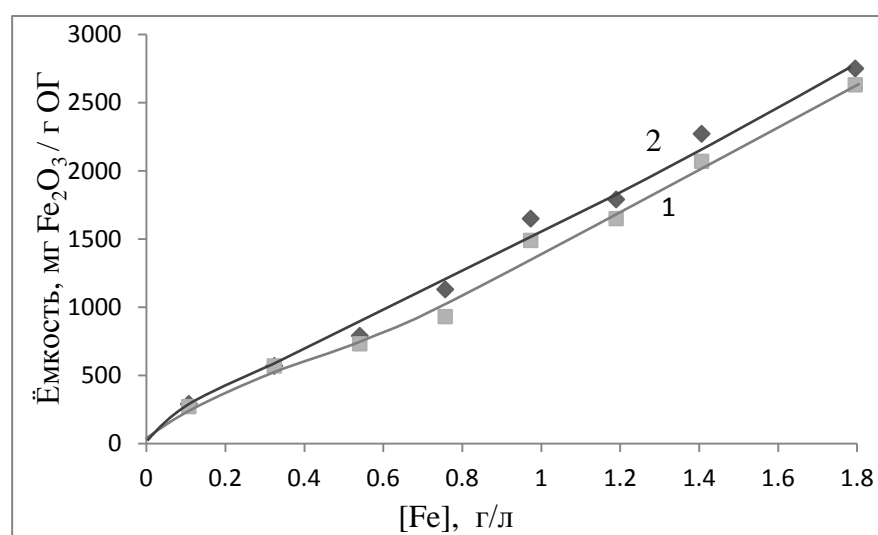


Рис. 17. Концентрационная зависимость емкости ОГ-9 (1) и ОГ-14 (2) при сорбции FeSO_4 , Т:Ж = 0.18, начальном значении pH раствора 3.68 (pH осаждения 3.79).

Увеличение концентрации Fe в растворе значительно повышает величину емкости сорбента. Приведенные на рис. 17 концентрационные зависимости в изученном интервале концентраций не выходят на насыщение. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 17 также говорит о близости приведенных данных. При

сорбции Fe^{2+} и Fe^{3+} , полученные изотермы были описаны по уравнению Фрейндлиха.

$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$, где q_e – величина сорбции на единицу веса сорбента, C_e – концентрация газа или растворённого вещества, K_F и $1/n$ – эмпирические константы.

Из рис. 17 полученные результаты преведены в табл. 6 при проведении сорбции $FeSO_4$ на двух образцах ОГ.

Таблица 6. Результаты обработки равновесных данных

Растворимость ОГ, г/л	Сорбционные характеристики по Фрейндлиху		
	n	K_F	R^2
0.57	1.2346	1437	0.9696
6.82	1.2165	1569	0.9780

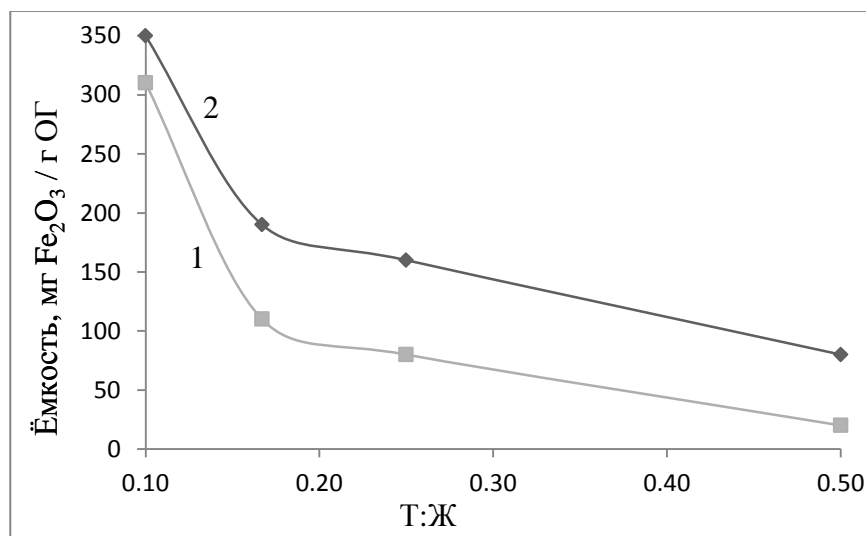


Рис. 18. Зависимость ёмкости ОГ-9 (1) и ОГ-14 (2) при концентрации $FeSO_4$ 0.108 г Fe/л, начальном значении рН раствора 4.31 (рН осаждения 4.36) от отношения Т:Ж.

Характер и положение кривой на рис. 18 близки к показанным на рис. 16.

Серия экспериментов была проведена с растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Приведенные на рис. 19 и 20 данные показывают, что равновесие устанавливается в течение 20–30 мин и что можно говорить о разной сорбционной ёмкости у образцов оксида графена с различной растворимостью.

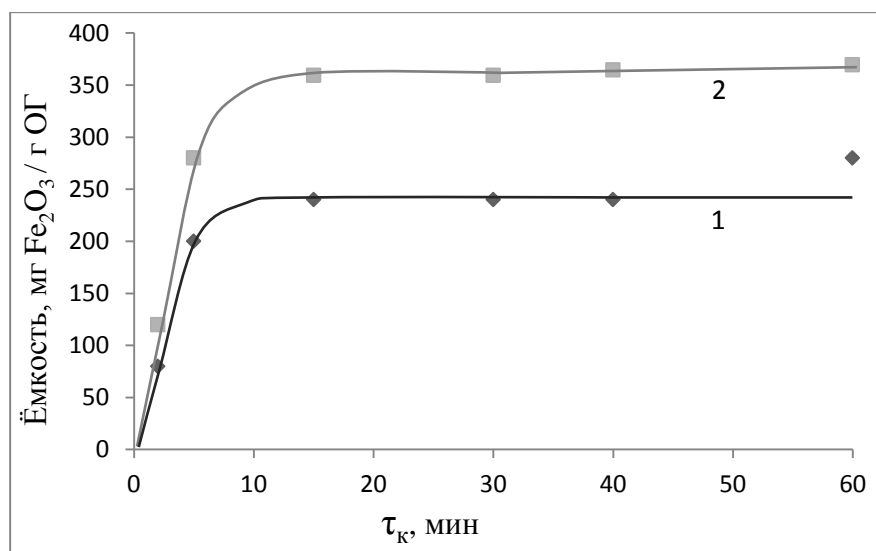


Рис. 19. Влияние длительности контактирования на емкость ОГ-2 при концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.167 г Fe/л, Т:Ж = 0.58 и pH = 1.6 (1) и pH = 2.0 (2).

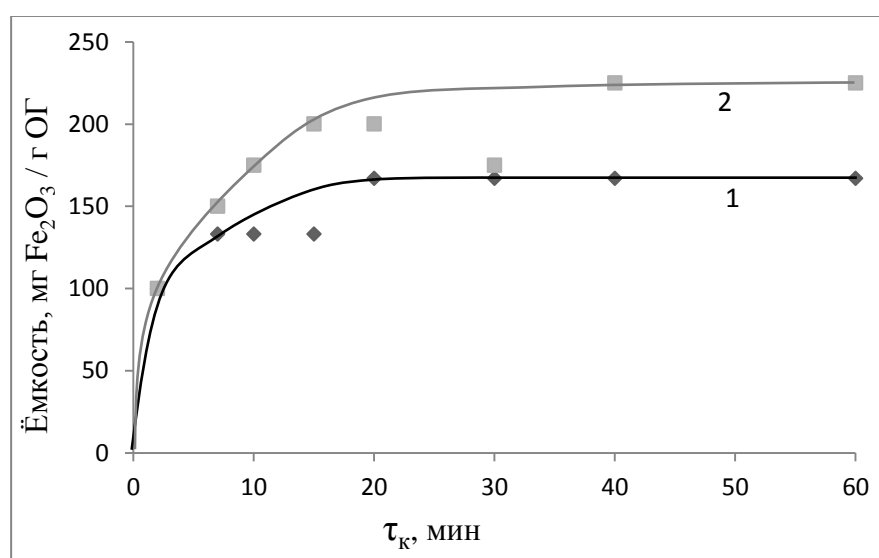


Рис. 20. Влияние длительности контактирования на емкость ОГ-11 при концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.167 г Fe/л, Т:Ж = 0.58 и pH = 1.6 (1) и pH = 2.0 (2).

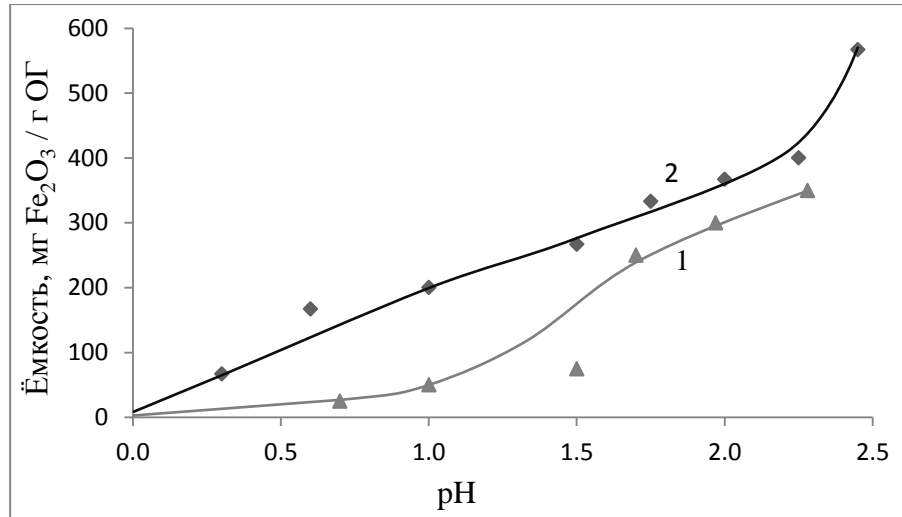


Рис. 21. Сравнение зависимостей емкости ОГ-11 (1) и ОГ-2 (2) от величины pH раствора при концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.167 г Fe/л и отношении Т:Ж = 0.58.

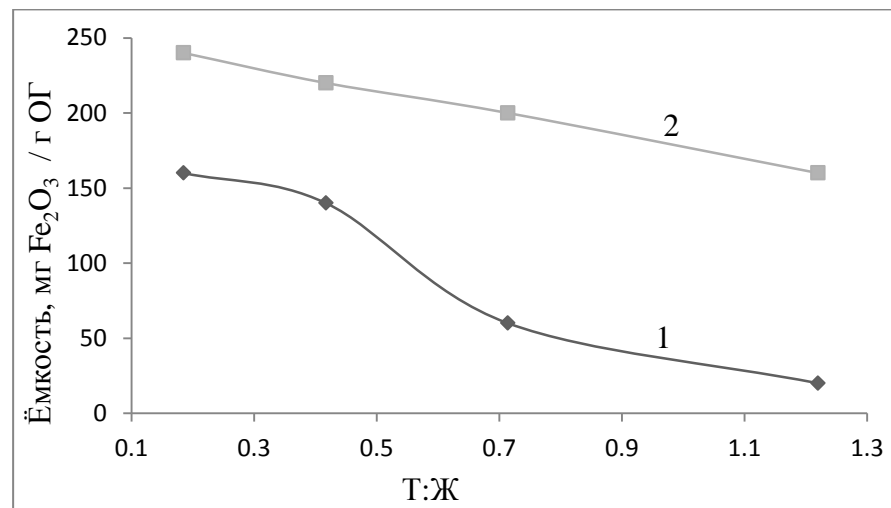


Рис. 22. Зависимость емкости ОГ-2 при концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.167 г Fe/л и pH = 1.6 (1) и 2.0 (2) от отношения Т:Ж.

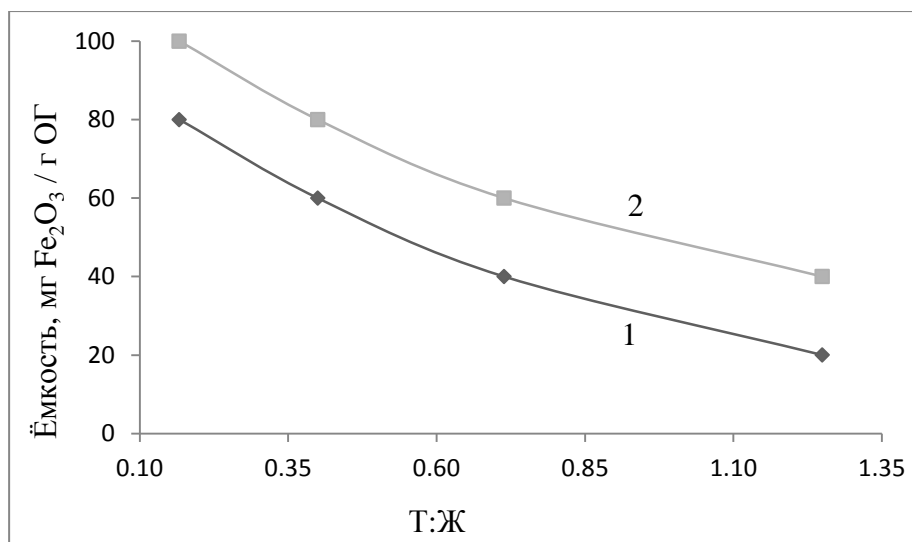


Рис. 23. Сравнение емкости ОГ-11, при концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.167 г Fe/л от отношения Т:Ж, при pH раствора 1.6 (1) и 2.0 (2).

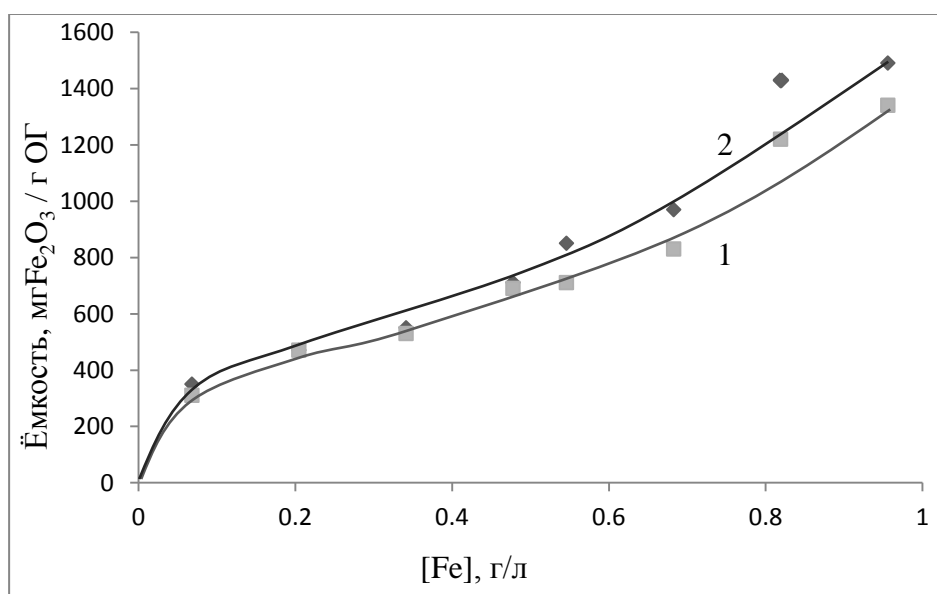


Рис. 24. Сравнение концентрационных зависимостей емкости ОГ-9 (1) и ОГ-14 (2) при Т:Ж 0.18, и начальном pH раствора 2.96 (pH осаждения 3.12) при сорбции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Из рис. 24 изотермы были рассчитаны по уравнению Фрейндлиха. Полученные результаты представлены в табл. 7 для проведения сорбции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на двух образцах ОГ.

Таблица 7. Результаты обработки равновесных данных

Растворимость ОГ, г/л	Сорбционные характеристики по Фрейндлиху		
	n	K_F	R^2
0.57	1.8835	1121	0.8997
6.82	1.7857	1259	0.8740

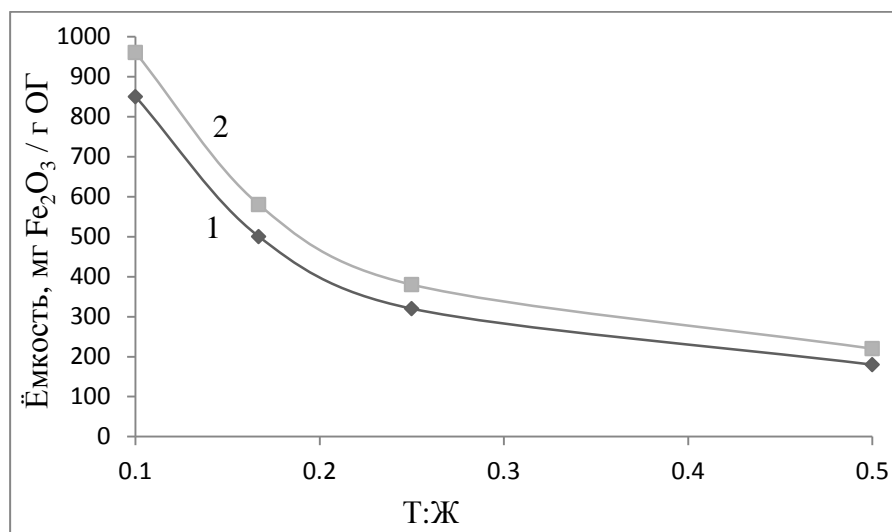


Рис. 25. Сравнение зависимостей емкости двух образцов: ОГ-9 (1) и ОГ-14 (2) при концентрации $Fe(NO_3)_3$ 0.0682г Fe/л, начальном pH раствора 3.48 (pH осаждения 3.65) от величины Т:Ж.

Представленные результаты позволяют сформулировать некоторые общие закономерности сорбции солей железа(II) и железа(III) на ОГ:

- повышение величины pH в условиях отсутствия гидролитического осаждения приводит к росту сорбционной емкости, которая при $pH > 3$ может достигать 2500–2700 мг Fe₂O₃/г ГО даже при небольших (менее 1.8 г/л) концентрациях солей по Fe;

- при концентрации $Fe(NO_3)_3$ 0.167 г Fe/л повышение емкости ОГ с ростом pH носит плавный характер (рис. 21),

- емкости образцов ОГ с различной степенью окисления (о которой можно судить по разной максимальной «растворимости» в нейтральной водной среде), а также зависимости емкости от отношения Т:Ж (рис. 16, 18,

22, 23 и 25) и концентрационные зависимости (рис. 17 и 24) при низких значения рН раствора примерно одинаковы.

5.2. Получение магнитного сорбента из оксидов графена

Для получения магнитного сорбента применяли образец ОГ-12. Сорбцию проводили следующим образом. Приготовили раствор смеси FeCl_3 (1 г) и FeSO_4 (0.5 г) в 1 л дистиллированной воды, при рН = 3.45 и Т:Ж = 0.1.

Навеску ОГ диспергировали в определенном объеме раствора смеси FeCl_3 и FeSO_4 заданной [1.5 г/л] концентрации, перемешивали с помощью УЗ-диспергатора 2 мин, контактировали 2 ч без перемешивания, отфильтровывали осадок на бумаге «синяя лента», высушивали осадки при 50 °С. После этого выдерживали в течение 1 ч при 350 °С в токе CH_4 при его расходе 588 мл/мин.

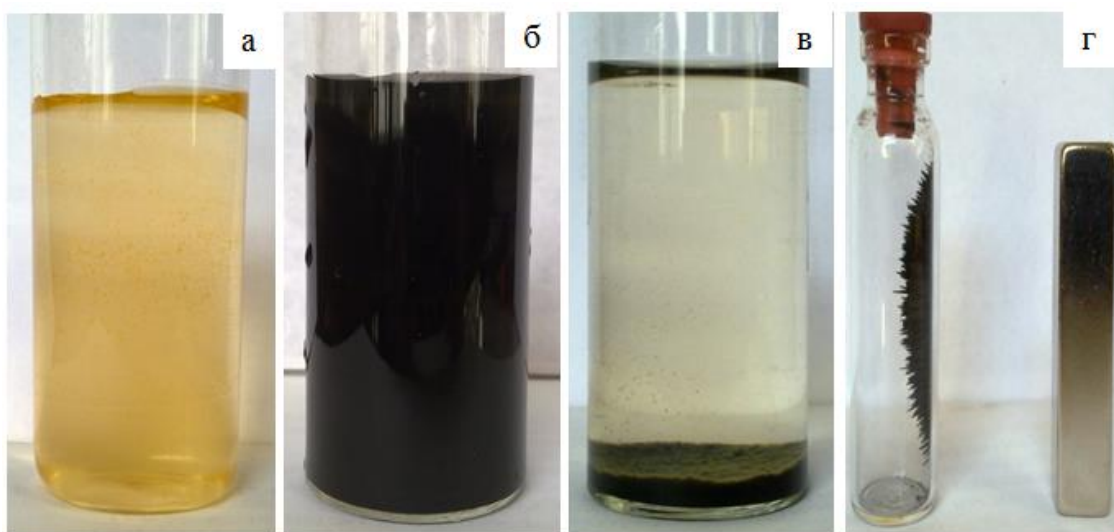


Рис. 26. Фотографии процесса получения магнитного сорбента (а) перед добавлением оксида графена; (б) дисперсия после добавления оксида графена; (в) дисперсия после отстаивания и (г) сорбент после термической обработки.

Результаты иллюстрируют рис. 26 и 27.

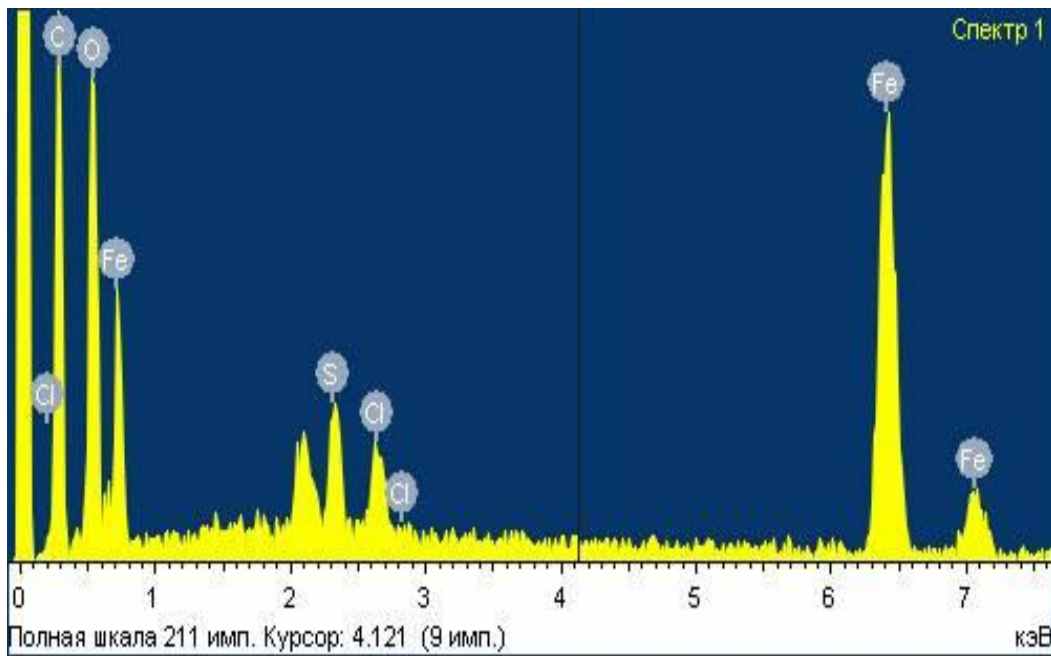
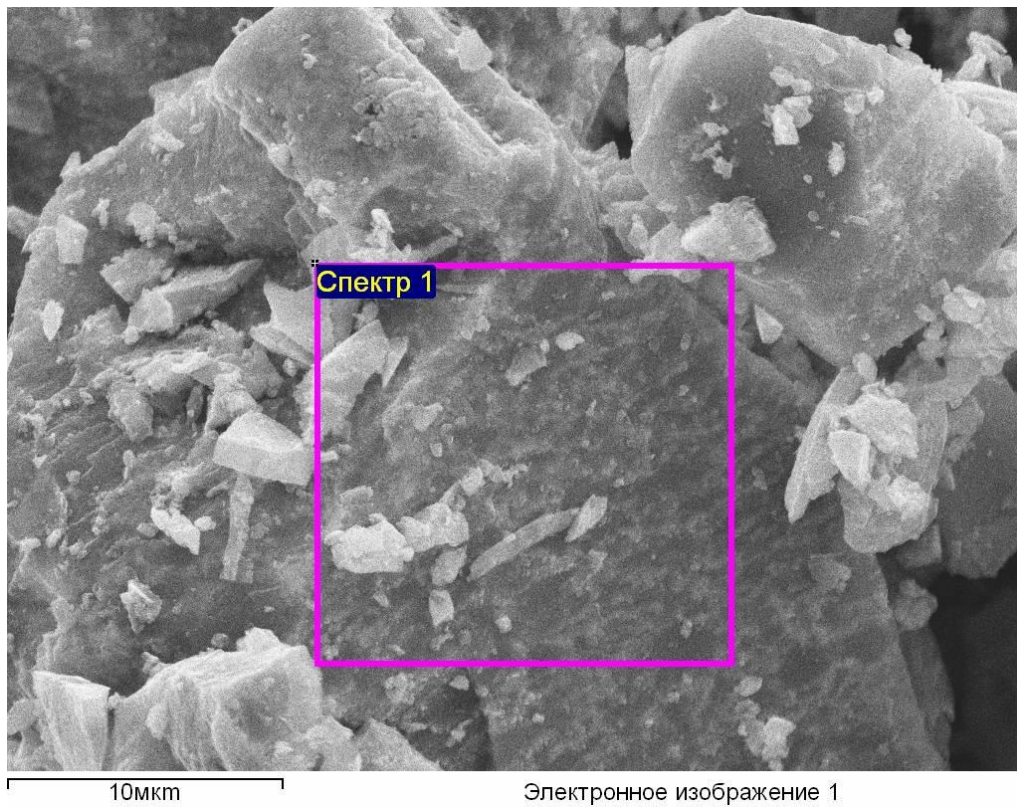


Рис. 27. Микроснимок частиц магнитного сорбента и его состав.

Таблица 8. Состав магнитного сорбента.

Элемент	Масс. %	Ат. %
C	32.87	57.23
O	17.79	23.25
S	2.42	1.58
Cl	1.73	1.02
Fe	45.18	16.92
Итого	99.99	100.00

Содержание элементов в магнитном сорбенте (табл. 8) показывает, что атомное отношение O : Fe составляет 1.36 и близко к рассчитанному для Fe₃O₄ (1.33). Наличие примесей серы и хлора объясняется их присутствием в исходных веществах.

Глава 6. Получение композитных частиц оксидов

6.1. Синтез оксидов металлов методом «мокрого сжигания»

Целью этого раздела работы явилось получение тонкодисперсных оксидов некоторых металлов для последующего пиролитического покрытия их углеродной оболочкой. Синтез проводили известным методом «мокрого сжигания», предусматривающим взаимодействие нитратов металлов (Ox) с активными восстановителями [169]. В качестве восстановителя использовали глицин (Red, аминокислота, NH₂CH₂COOH). Соотношения нитратов металлов и глицина (Red:Ox) меняли с целью выбора условий получения продуктов с наименьшим насыпным весом.

Для приготовления оксидов брали навески нитратов различных металлов (ZrO(NO₃)₂, Y(NO₃)₃, Al(NO₃)₃, смеси нитратов) и восстановителя (глицин, NH₂CH₂COOH), растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды и размешивали магнитной мешалкой. Затем слегка упаривали смесь в

течение 15 мин при 80 °С и помещали в нагретую до 400 °С печь. Твердый продукт, получаемый после интенсивного упаривания раствора и воспламенения смеси, прокаливали на воздухе при 750 °С в течение 3 ч до выгорания углерода. Для определения плотности оксидов металлов измеряли насыпную плотность (массу и объем). Затем проводили измерения насыпной плотности и удельной поверхности получаемых оксидов.

Результаты представлены в табл. 9 и на рис. 28–31.

Таблица 9. Влияние соотношения реагентов на насыпную плотность получаемых оксидов.

ZrO ₂		Y ₂ O ₃		ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	
Red:Ox	ρ, кг/м ³	Red:Ox	ρ, кг/м ³	Red:Ox	ρ, кг/м ³	Red:Ox	ρ, кг/м ³
1.117	335.0	1.656	81.60	1.112	222.5	1.600	296.5
1.802	171.1	4.140	75.30	1.416	201.6	4.800	331.5
3.002	166.3	6.272	67.30	2.401	193.6	12.90	169.0
3.275	135.2	7.666	58.00	2.574	189.4	16.10	92.20
4.003	147.7	8.625	56.60	2.772	129.9	17.70	80.60
4.504	159.7	11.49	42.25	3.003	154.3	19.40	74.10
5.147	261.8	13.80	71.20	3.276	218.6	22.60	86.70
6.551	295.8	17.25	68.33	4.004	313.0	24.20	110.2
8.007	408.4	23.00	61.16	4.505	266.0	27.40	115.6
9.008	417.0	27.60	77.56	5.149	423.8		
		34.50	97.33	6.006	413.8		
		46.00	110.4				

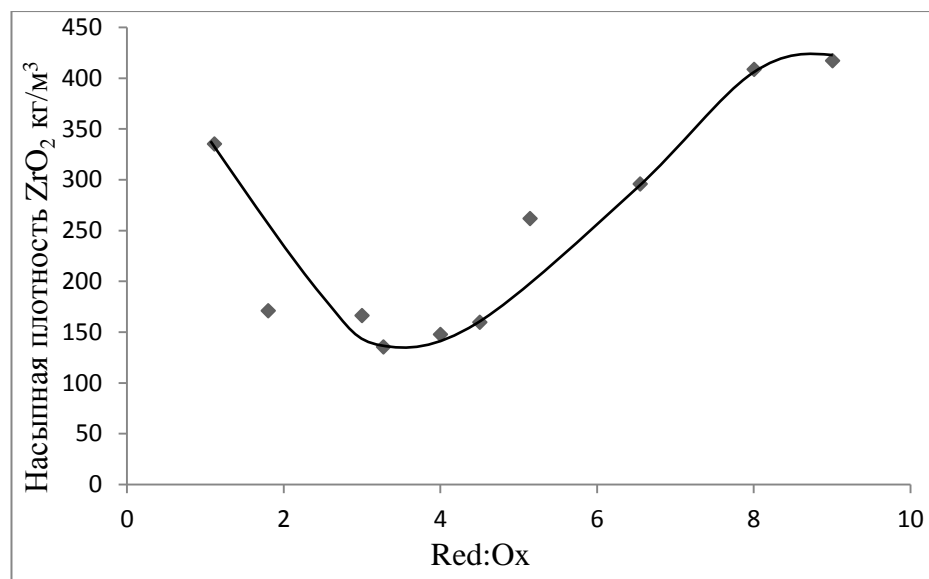


Рис. 28. Зависимость насыпной плотности ZrO_2 от соотношения глицина и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

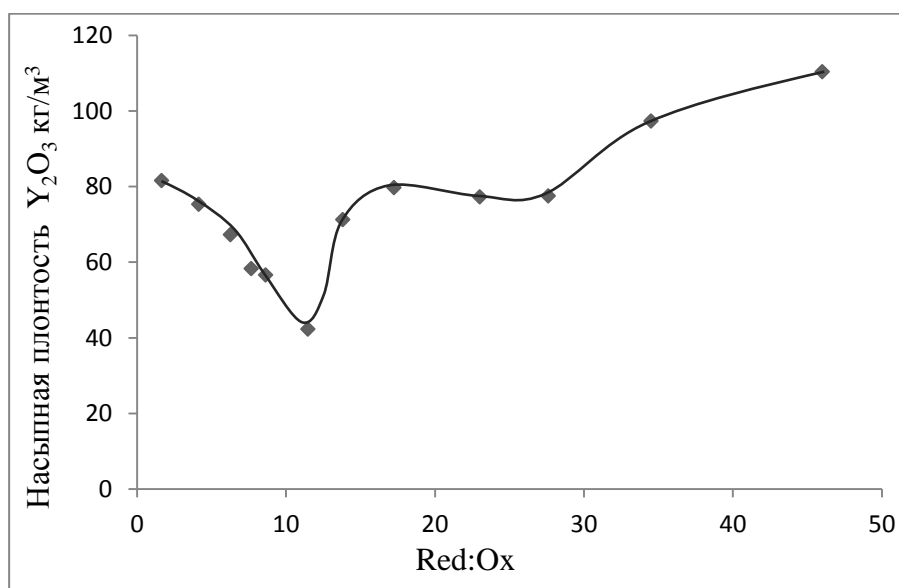


Рис. 29. Зависимость насыпной плотности Y_2O_3 от соотношения глицина и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

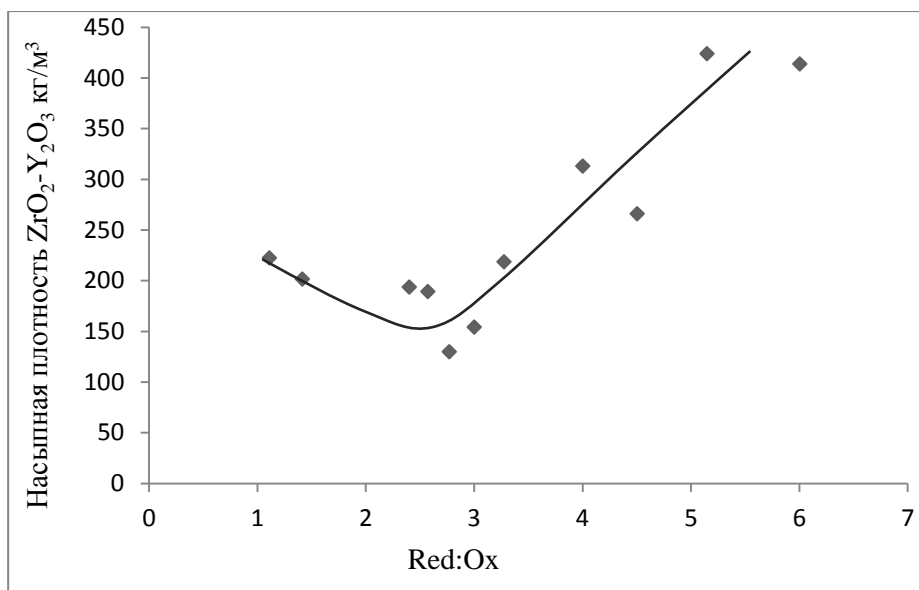


Рис. 30. Зависимость насыпной плотности твердого раствора ZrO_2 - Y_2O_3 (6мол. %) от соотношения глицина и смеси нитратов $[nZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$.

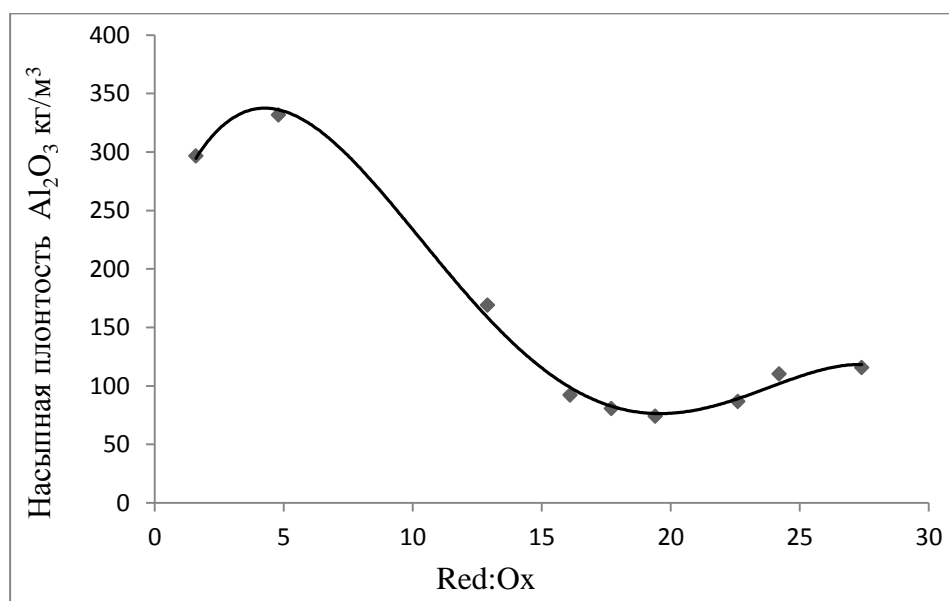


Рис. 31. Зависимость насыпной плотности Al_2O_3 от соотношения глицина и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Как видно из представленных результатов, наименьшая насыпная плотность в разных системах достигается при различных соотношениях реагентов и может колебаться от 42.2 (Y_2O_3) до 110 кг/м³ (твердый раствор).

Для последующих синтезов использовали оксиды и твердый раствор оксидов с наименьшей насыпной плотностью. В табл.10 приведены наименьшие значения насыпной плотности и величины удельной поверхности.

Таблица 10. Удельная поверхность и насыпная плотность полученных оксидов.

Образец	Red : Ox	Плотность, кг/м ³	S _{уд} , м ² /Г
ZrO ₂	2.50	417.0	19
Y ₂ O ₃	1.67	42.25	47
ZrO ₂ @Y ₂ O ₃	1.43	423.8	12
Al ₂ O ₃	2.80	115.6	41
SiO ₂	–	326.0	14
TiO ₂	–	1795	1
MgO	–	315.0	121

Некоторые электронные микроснимки полученных образцов приведены на рис. 32–36.

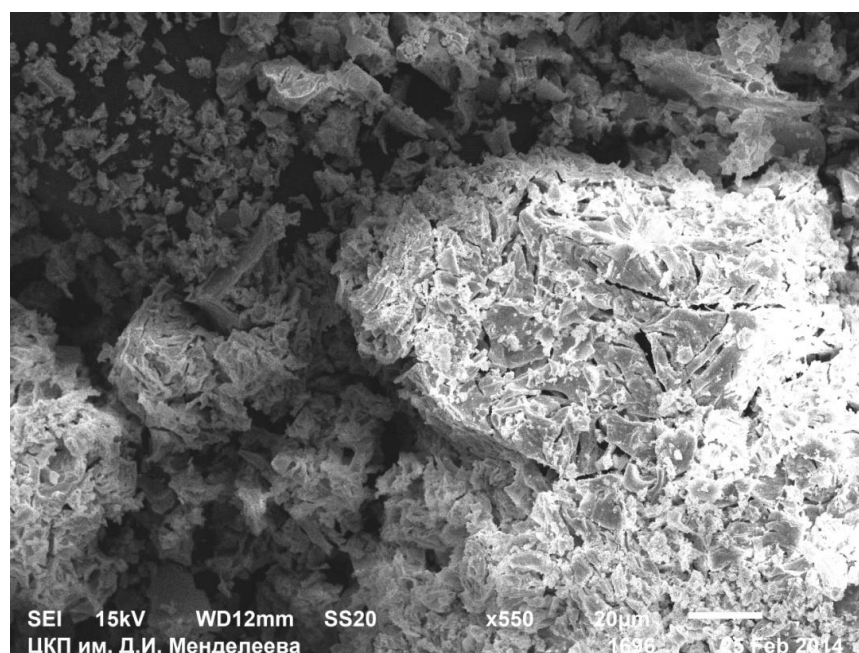


Рис. 32. Микроснимок частиц ZrO₂.

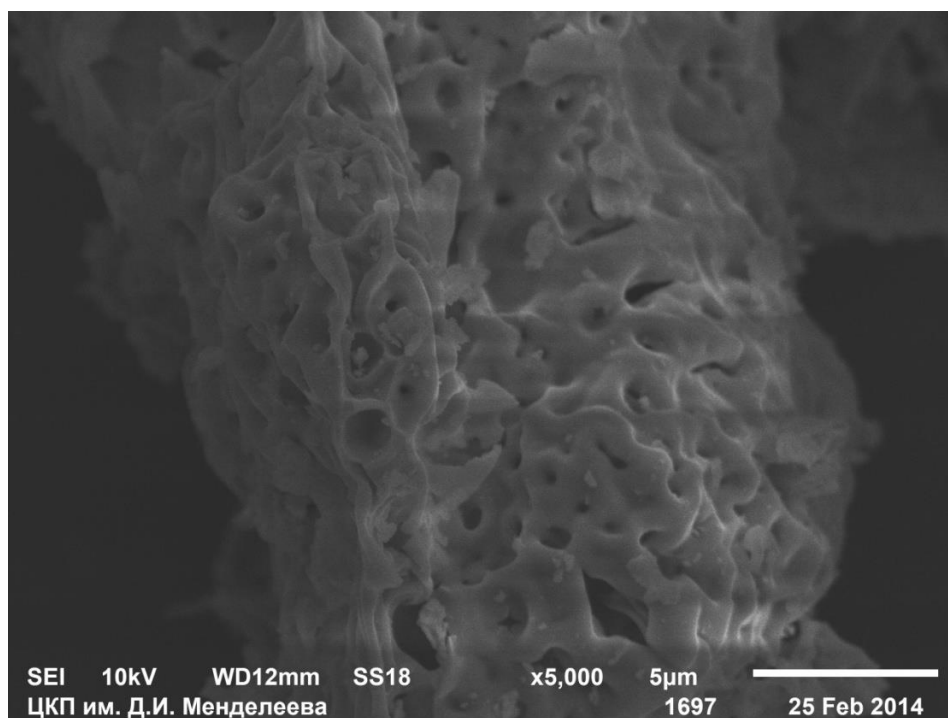


Рис. 33. Текстура частиц ZrO₂.

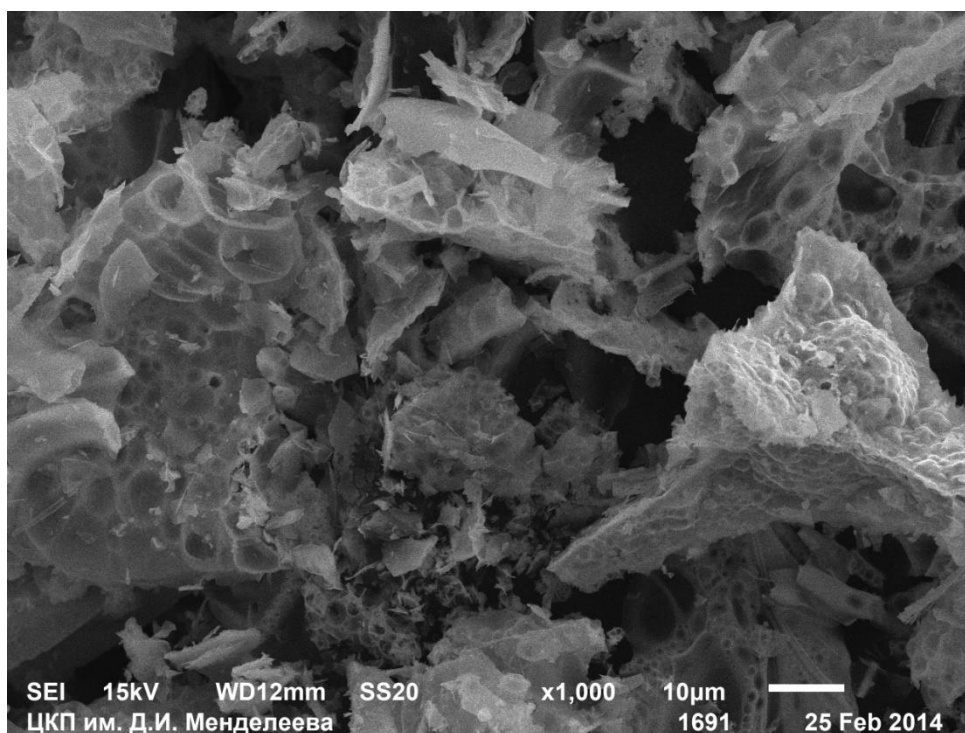


Рис. 34. Микроснимок частиц Y₂O₃.

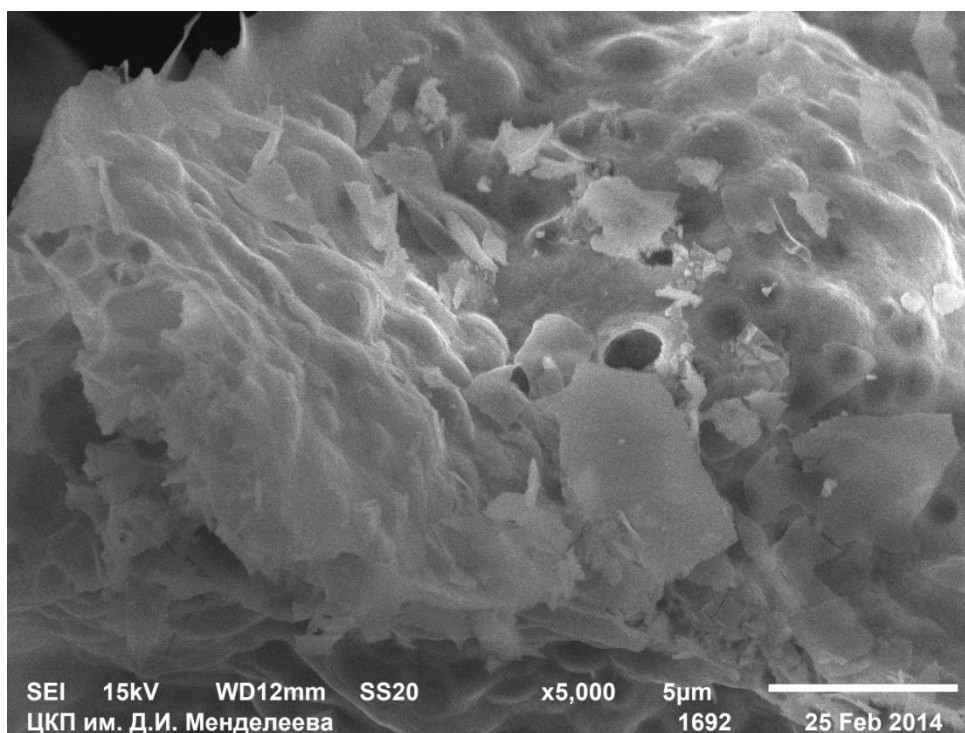


Рис. 35. Текстура частиц Y_2O_3 .

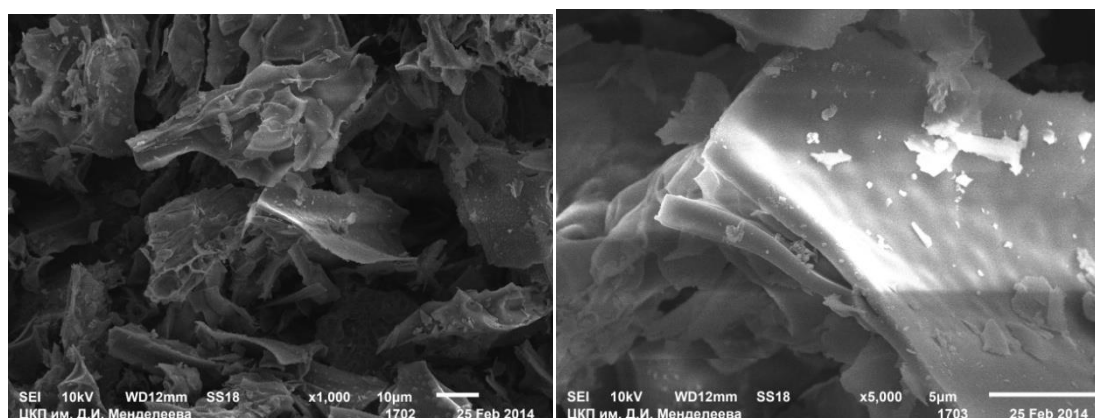


Рис. 36. Микроснимки частиц Al_2O_3 .

Кроме описанных выше оксидов использовали образцы SiO_2 , полученные пиролизом SiF_4 в плазме, имеющие форму наносфер и предоставленные одной из подмосковных компаний (описаны в разделе 2.1); а также порошки реактивного TiO_2 (ТУ 6-09-3811-79). Текстура последних оказалась очень своеобразной (рис. 37–39).

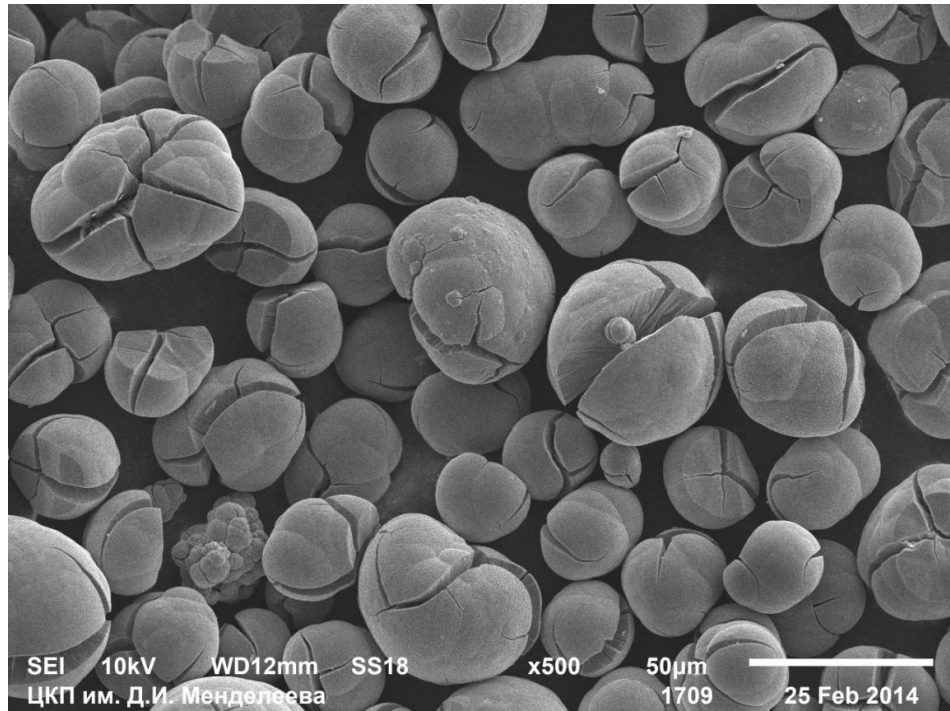


Рис. 37. Микроснимок частиц TiO₂.

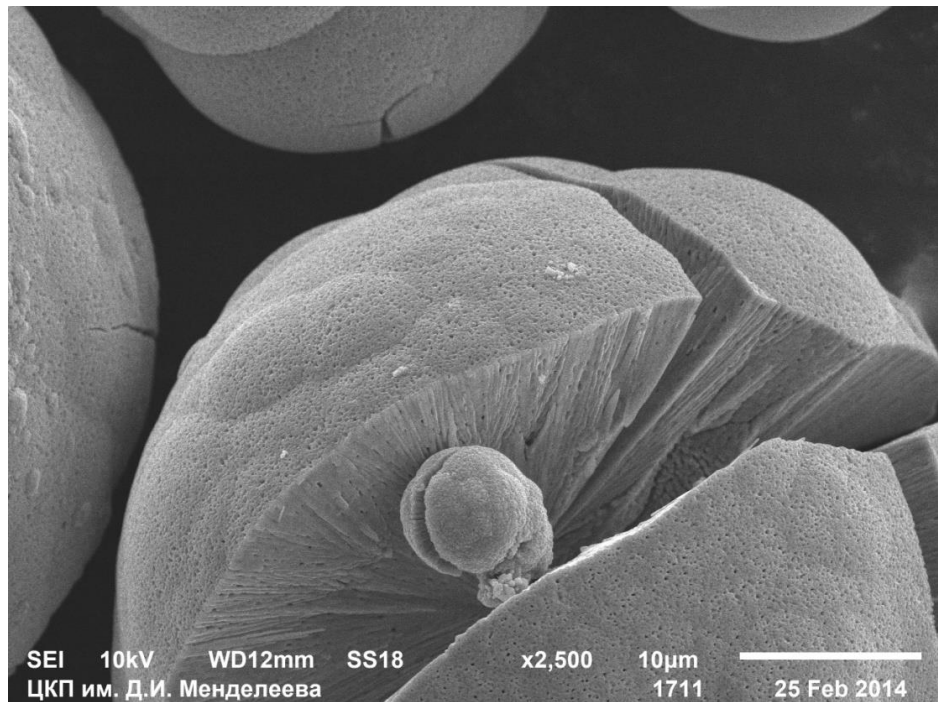


Рис. 38. Микроснимок частиц TiO₂.

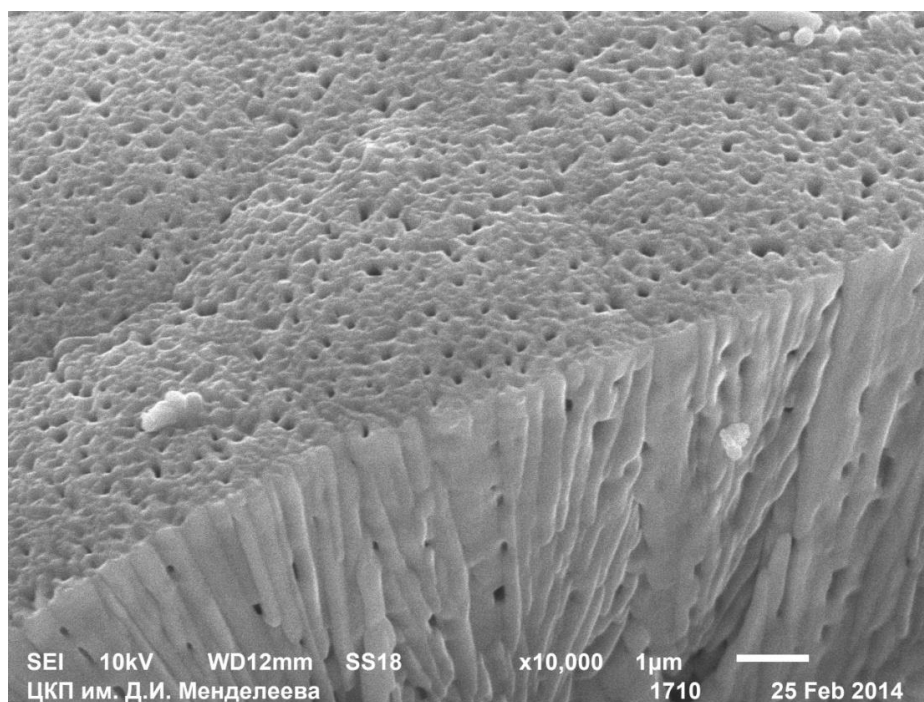


Рис. 39. Трубчатая текстура частиц TiO_2 .

Возможность TiO_2 формирования трубчатой структуры известна, однако ее существование у реактивов, выпускаемых в промышленных масштабах, представляется необычной.

6.2. Пиролиз метана на оксидах металлов

С целью получения композитных электродов для использования при электросорбции порошкообразные оксиды, описанные выше, были покрыты пиролитическим углеродом.

В случае SiO_2 среднюю толщину полученных углеродных оболочек вычисляли по электронным микроснимкам после растворения кварцевых матриц в разбавленной фтористоводородной кислоте, а также по среднему диаметру частиц и увеличению массы при пиролизе.

Влияние расхода газа на образование углеродной оболочки на частицах MgO показано на рис. 40.

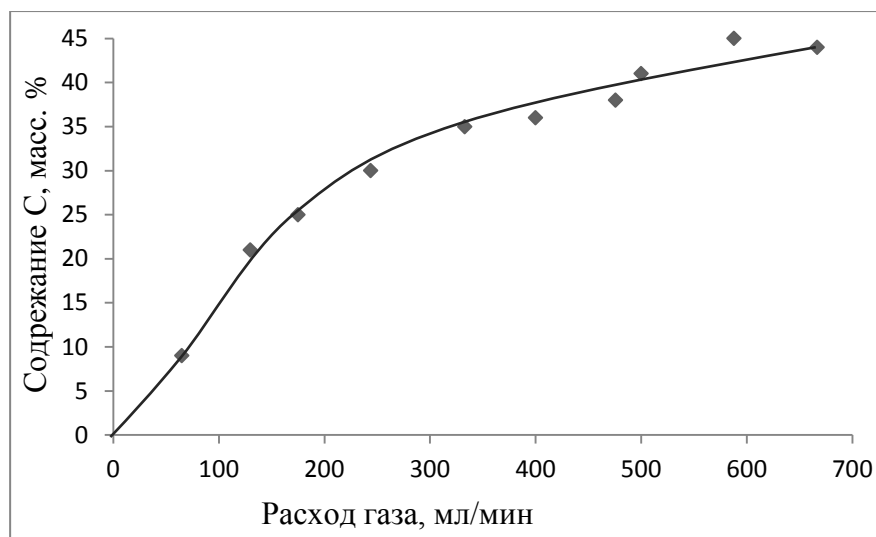


Рис. 40. Влияние расхода метана на содержание пиролитического углерода на MgO (навеска MgO 0.25 г, температура 700 °С, экспозиция в горячей зоне 40 мин).

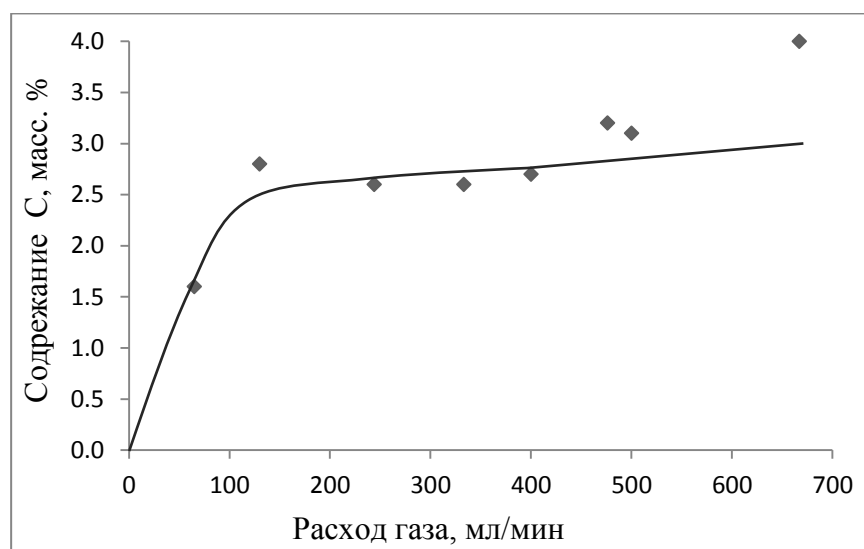


Рис. 41. Влияние расхода метана на содержание пиролитического углерода на TiO₂ (навеска TiO₂ 0.25 г, температура 700 °С, длительность экспозиции в горячей зоне 40 мин).

Видно, что прирост массы при больших расходах газа выходит на плато, что говорит о замедлении реакции вследствие образования на частицах непроницаемой для газа углеродной оболочки. Подобная картина

наблюдалась при пиролизе на частицах TiO_2 с той разницей, что относительное количество пиролитического углерода оказалось заметно меньше (рис. 41).

Можно предположить, что TiO_2 является более слабым катализатором пиролиза метана, чем MgO , или что удельная поверхность MgO ($121 \text{ м}^2/\text{г}$) значительно выше, чем TiO_2 ($1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Примерно такую же картину можно увидеть в случае пиролиза на Y_2O_3 , но прирост массы навески здесь выше, чем в случае TiO_2 (рис. 42).

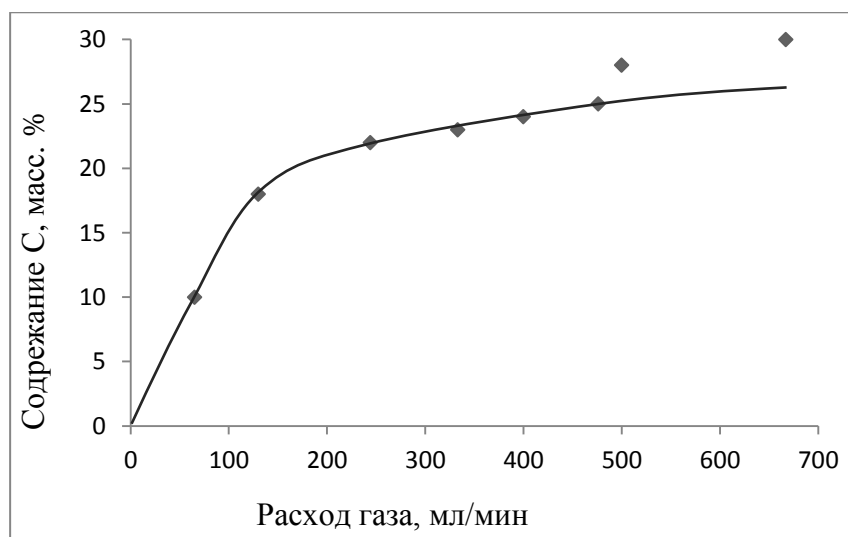


Рис. 42. Влияние расхода метана на содержание пиролитического углерода на Y_2O_3 (навеска 0.25 г, температура 700 °С, длительность экспозиции в горячей зоне 40 мин).

Температура пиролиза влияет на процессы также неоднозначно. Как видно из хода кривой на рис. 43, кажущаяся энергия активации реакции на MgO при температурах до ~ 600 °С невелика, в интервале 600–700 °С повышается до ~ 80 кДж/моль и затем падает до нуля.

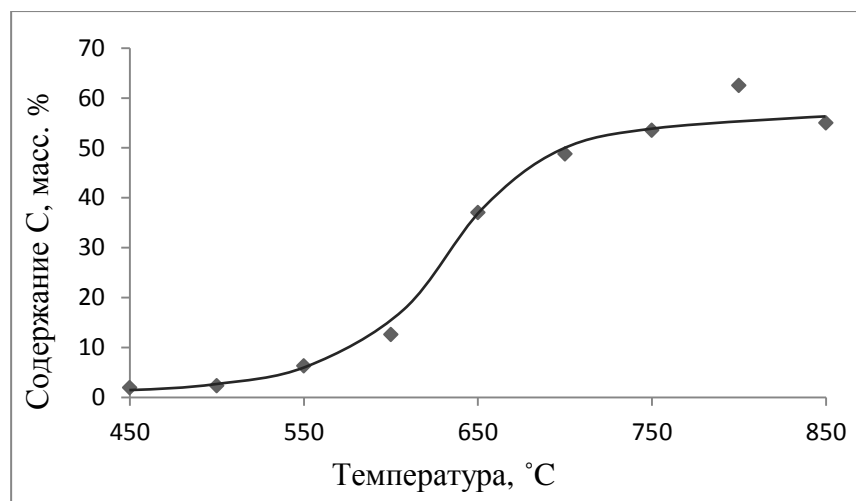


Рис. 43. Влияние температуры на пиролиз метана на частицах MgO (навеска 0.25 г, расход CH₄ 333 мл/мин, длительность экспозиции 60 мин).

Измерения прибыли массы MgO (рис. 44) и TiO₂ (рис. 45) во времени в изотермических условиях показали, что реакции пиролиза идут с замедлением, а кривые выходят на плато.

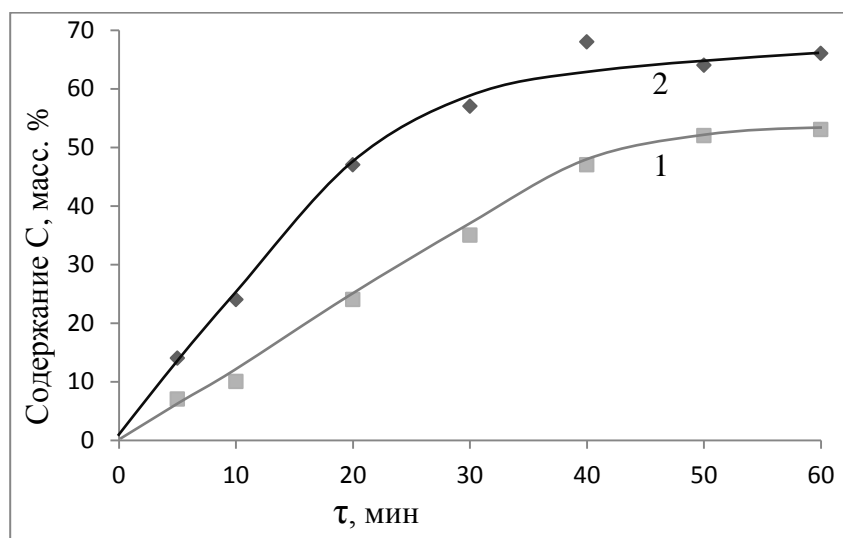


Рис. 44. Увеличение массы при пиролизе на MgO при 700 (1) и 800°C (2).

После пиролиза в течение 30 мин при 700 °C величина $S_{уд}$ уменьшалась от 121 для MgO до 108 м²/г для C@MgO. Снижение температуры до 600 °C при расходе метана 476 мл/мин. величина $S_{уд}$ C@MgO также уменьшалась до

92 м²/г. Однако после растворения матриц MgO в разбавленной серной кислоте (3 моль/л) получили продукт с большой S_{уд} (1369 м²/г).

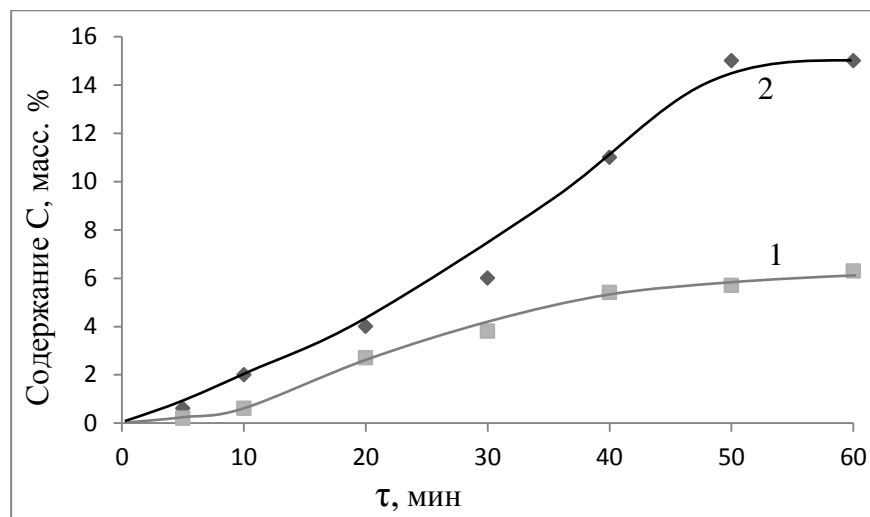


Рис. 45. Увеличение массы при пиролизе на TiO₂ при 700 (1) и 800 °C (2).

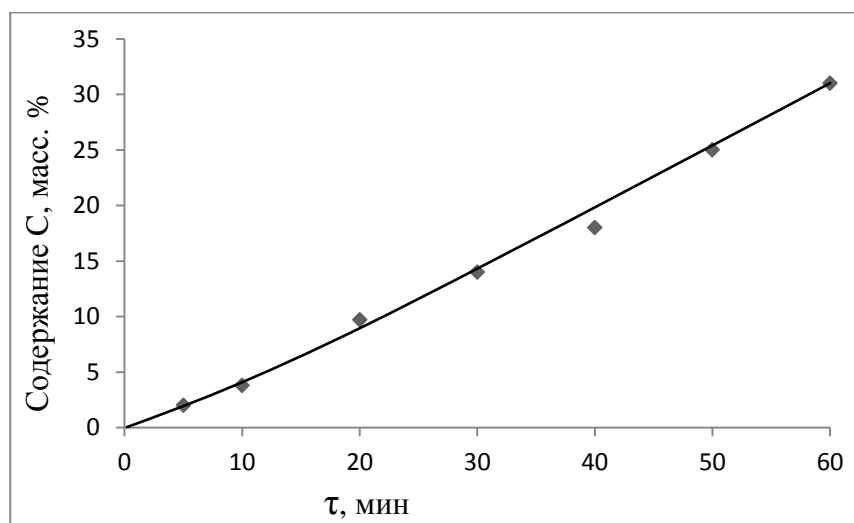


Рис. 46. Увеличение массы при пиролизе на Y₂O₃ при 700 °C.

После пиролиза в течение 40 мин при 700 °C величина S_{уд} уменьшалась от 47 до 9.6 м²/г.

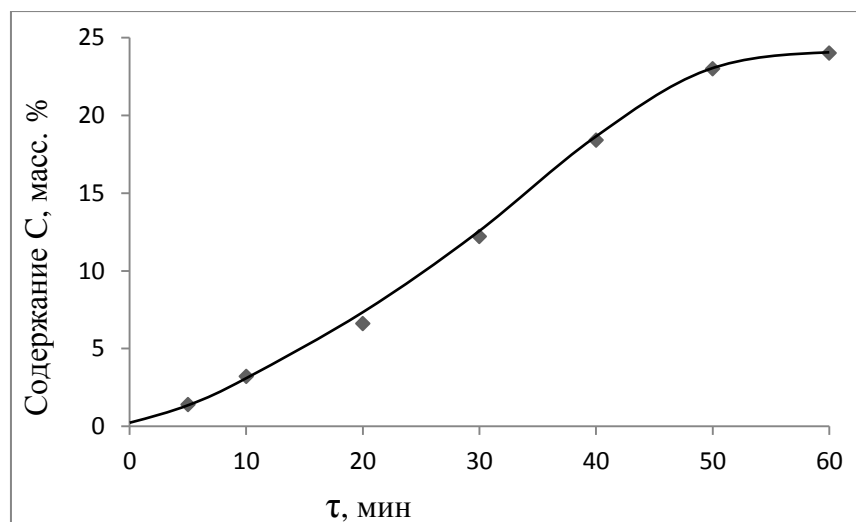


Рис. 47. Увеличение массы при пиролизе на Al_2O_3 при $700\text{ }^\circ\text{C}$.

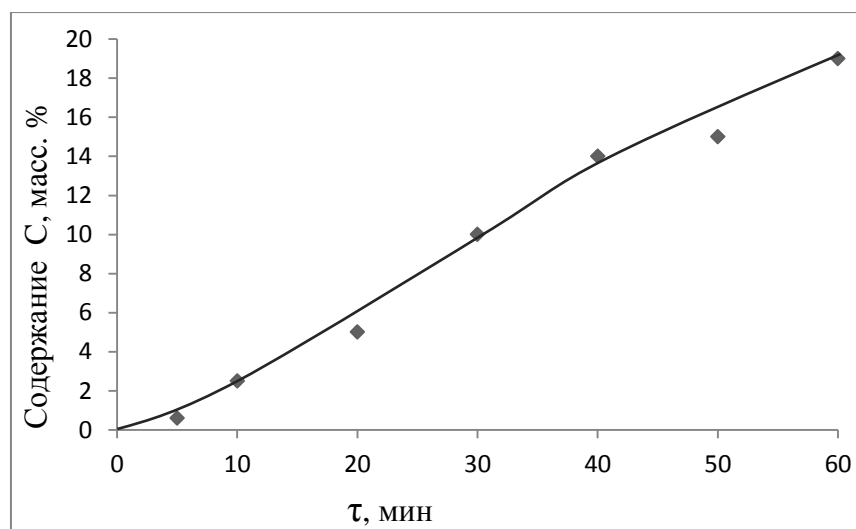


Рис. 48. Увеличение массы при пиролизе на ZrO_2 при $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Анализируя представленные выше результаты (рис. 44–48), можно отметить следующее. В условиях синтеза, использованных в работе, масса образующегося продукта пиролиза определяется несколькими параметрами: температурой, скоростью подачи газа, длительностью контакта в горячей зоне реактора, а также природой исходного оксида. Практически во всех случаях процесс пиролиза замедляется во времени и в конечном счете может полностью прекратиться. Наибольшее увеличение массы при пиролизе составляло ~ 68 масс. % и было достигнуто на MgO при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Изменение

температуры, расхода метана и длительности процесса позволяет регулировать увеличение массы в этом диапазоне.

Результаты измерения электросопротивления полученных образцов приведены в табл. 11.

Таблица 11. Результаты измерения электросопротивления порошко-образных оксидов с углеродным покрытием (Ом·см) при различных нагрузках.

Образец	Нагрузка, кг				
	10	50	100	150	200
C@ZrO ₂	1.22	0.82	0.77	0.71	0.76
C@Y ₂ O ₃	0.57	0.22	0.15	0.13	0.12
C@Al ₂ O ₃	2.97	1.91	1.64	1.67	1.76
C@MgO	0.99	0.44	0.31	0.25	0.22
C@TiO ₂	2.79	0.39	0.33	0.30	0.29

Результаты измерений показали, что на большинстве оксидов при пиролизе образуются покрытия с удовлетворительной электропроводностью. Несколько выпадает лишь покрытый углеродом Al₂O₃, сопротивление которого при всех значениях приложенного давления оказалось значительно выше, чем у других образцов, причем повышение нагрузки от 10 до 200 кг практически не снижало сопротивления. Во всех других случаях нагрузка более 100 кг также влияла на сопротивление слабо.

Глава 7. Получение углеродных наносфер и электросорбция NaCl

7.1. Получение и исследование полых углеродных наносфер

Полые углеродные микро- и наносферы могут применяться в катализе, электрокатализе, устройствах получения и аккумулирования энергии (солнечные батареи, литий-ионные и литий-серные аккумуляторы, суперконденсаторы), в качестве адсорбентов и оболочек лекарственных, магнитных или высокорекреационноспособных веществ, для изготовления чувствительных элементов химических сенсоров.

Одним из распространенных методов синтеза полых углеродных сфер является матричный метод с использованием сферических частиц кремнегеля (SiO_2). Такие частицы с размерами в диапазоне 50–2000 нм после пионерской работы [170] и ее развития [171–177] чаще всего получают методом золь-гель. Кроме того, сферические наночастицы SiO_2 синтезируют плазменным методом, причем их размер обычно заметно меньше выделяемых растворными методами [178, 179].

Матричный метод предполагает формирование на SiO_2 углеродных оболочек и последующее растворение исходных частиц во фтористоводородной кислоте. Для нанесения оболочек используют несколько методов: разложение и карбонизацию резорцинол-формальдегидной или меламин-формальдегидной смолы [180, 181], пиролиз и карбонизацию фталоцианина железа [182], полимерных прекурсоров [183, 184], глюкозы или моносахаридов в гидротермальных условиях с последующим пиролизом [185, 186], пиролиз углеводородов. Среди простейших углеводородов описан, в частности, пиролиз на частицах SiO_2 этилена [187, 188] и бензола [189].

В то же время наиболее простым и доступным источником углерода является метан в виде городского (бытового) газа. Матричный метод получения полых углеродных наночастиц шестиугольной формы путем пиролиза метана на MgO был описан ранее [190]. В нашей работе подобный

метод с применением метана и SiO_2 использован для пиролитического синтеза полых углеродных сферических наночастиц.

Пиролиз проводили с использованием городского (бытового) газа в трубчатом кварцевом реакторе, описанном ранее (рис. 7). Массу осадка определяли взвешиванием продукта до и после его выдерживания 3 ч на воздухе при 750–800 °С, среднюю толщину полученных углеродных оболочек вычисляли по электронным микроснимкам после растворения кварцевых матриц в фтористоводородной кислоте, а также по среднему диаметру частиц и увеличению массы при пиролизе.

Исходные частицы SiO_2 представляли собой правильные сферы с широким разбросом по диаметру (рис. 49)³.

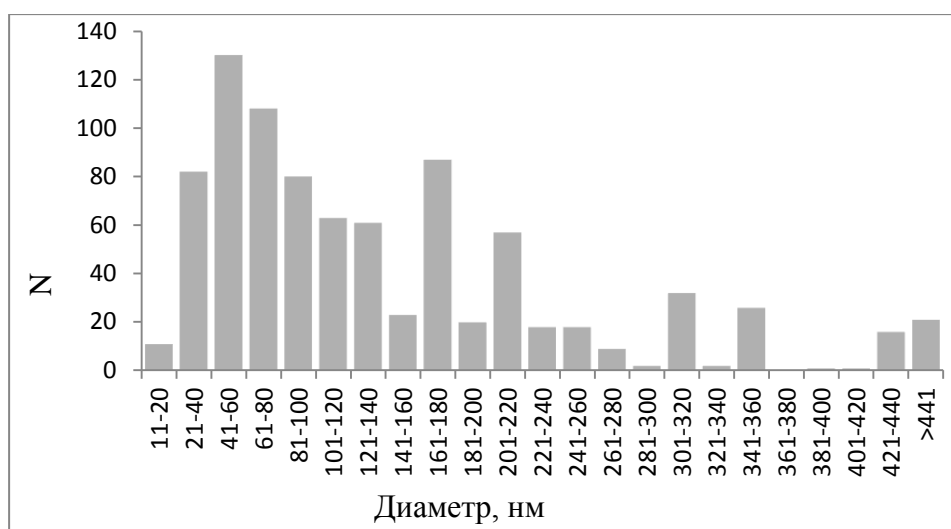


Рис. 49. Распределение сферических частиц SiO_2 по диаметру.

Величина N характеризует число частиц определенного диаметра на микроснимках.

Внешний вид сферических частиц SiO_2 при трех различных степенях увеличения представлен на рис. 50–52. Из микроснимков видно, что исходные

³ Naing Min Tun, Rakov E.G. Pyrolytic synthesis of spherical carbon nanoshells // J. Research in Nanotechnol. 2014. V. 2014. P. 9.

частицы SiO_2 имели строго сферическую форму, а средний диаметр большей их части составлял 50–70 нм. Правда, диапазон размеров находился в более широких пределах, а диаметр отдельных частиц составлял менее 10 нм и более 800 нм.

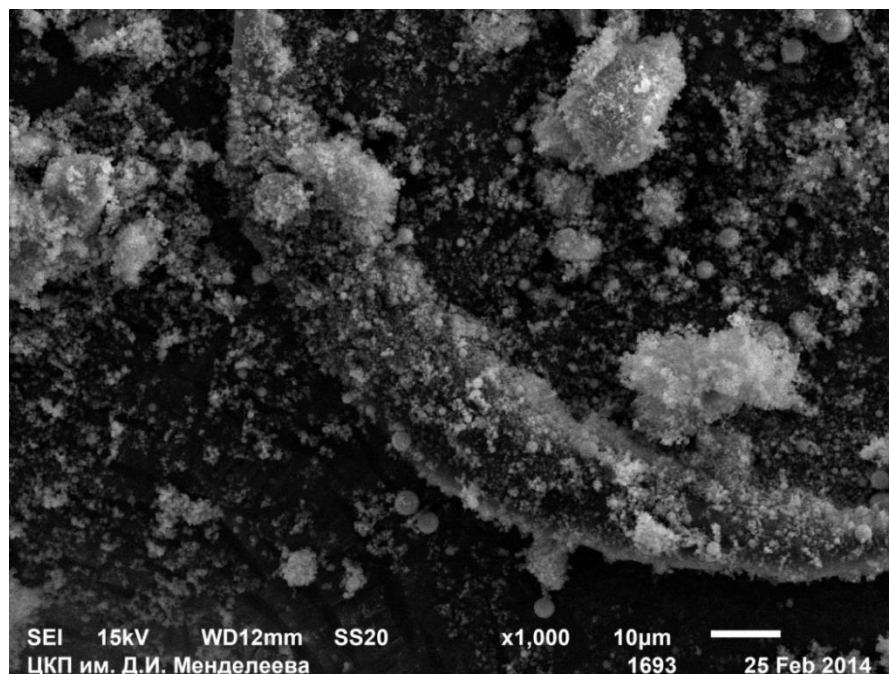


Рис. 50. Исходные частицы SiO_2 .

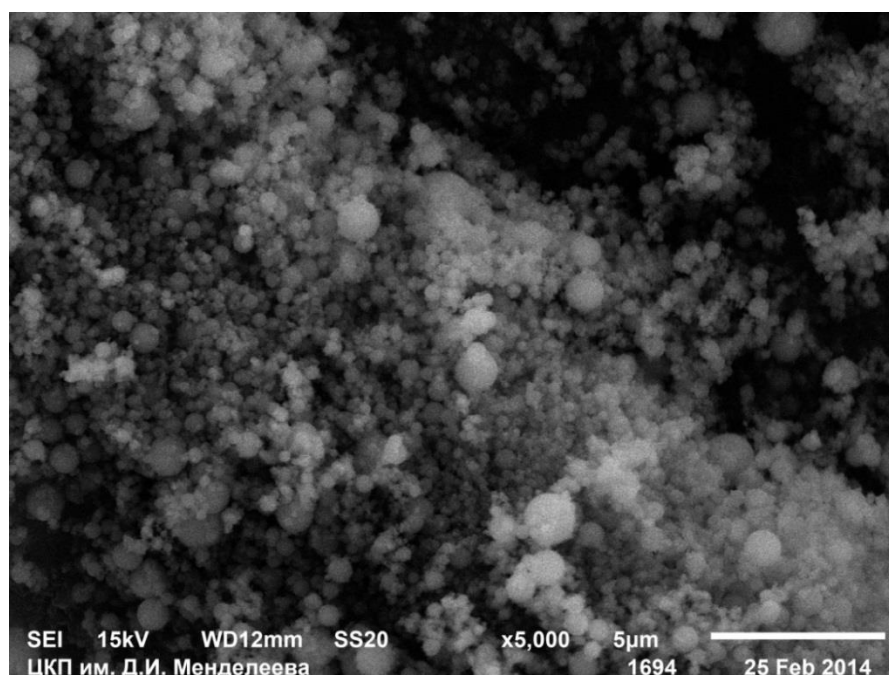


Рис. 51. Исходные частицы SiO_2 .

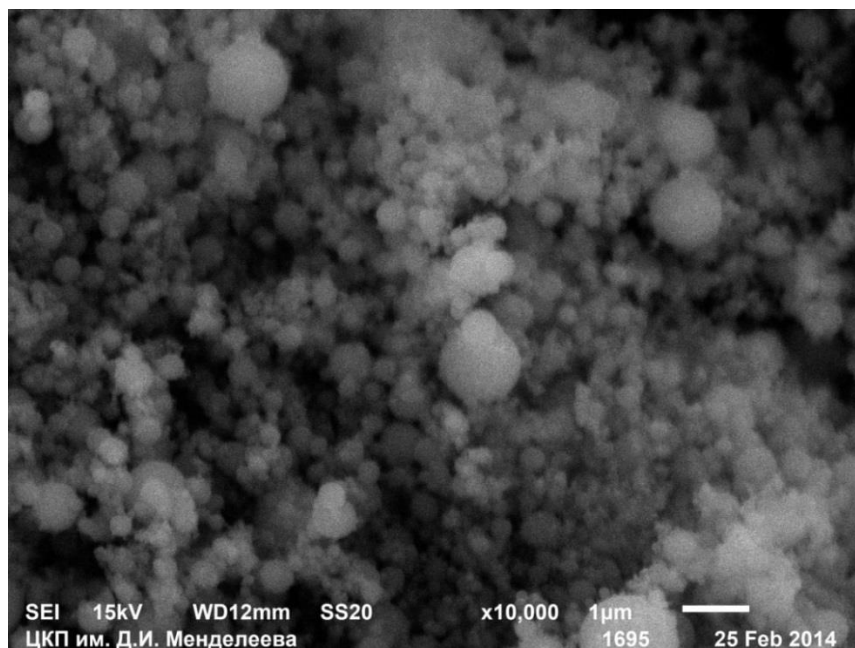


Рис. 52. Исходные частицы SiO_2 ⁴.

Пиролиз CH_4 проводили при 500–900 °С. Типичная зависимость увеличения массы во времени при двух температурах показана на рис. 53, а влияние скорости подачи газа – на рис. 54⁵.

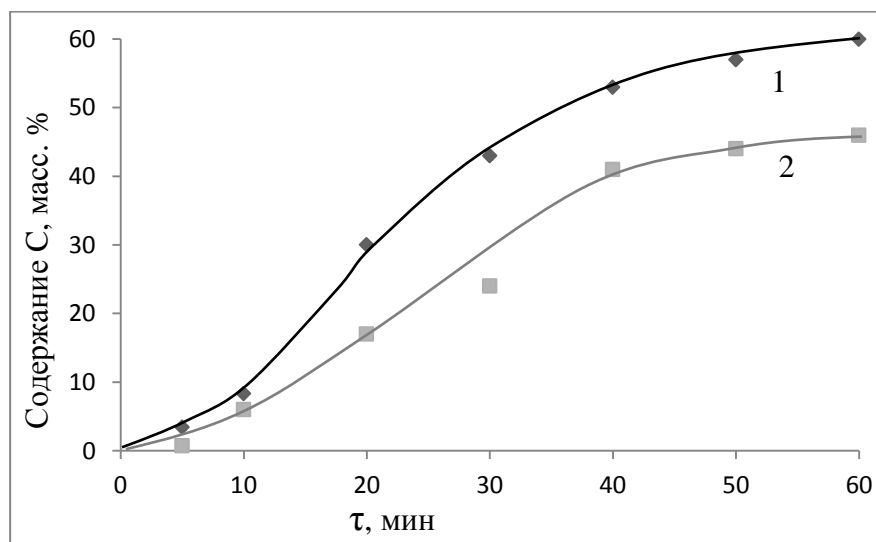


Рис. 53. Увеличение массы при температурах пиролиза 800 (1) и 700 °С (2).

⁴ См. Сноску 3.

⁵ См. Сноску 3.

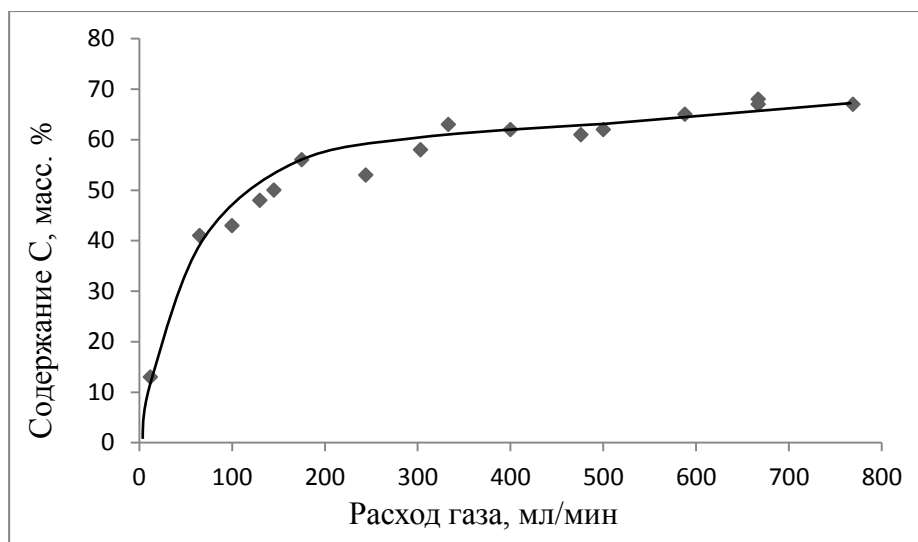


Рис. 54⁵. Влияние скорости подачи газа на увеличение массы при температуре пиролиза 850 °С и длительности процесса 60 мин.

Видно, что скорость реакции имеет тенденцию к замедлению, а кинетические кривые – к выходу на плато. Увеличение скорости подачи газа выше 200–250 мл/мин сказывается на количестве осажденного углерода (и, следовательно, скорости пиролиза) слабо. Максимальное увеличение массы при 850–900 °С достигало 72 масс. %. Такое поведение свидетельствует о каталитическом действии частиц SiO₂, которое ослабевает по мере увеличения толщины слоя углеродного осадка на частицах. Способность керамических материалов оказывать каталитическое действие на пиролиз CH₄ была отмечена ранее, например в работе [191], причем оно может быть сопоставимо с каталитическим действием металлических Cu и Ni, довольно широко применяемых для пиролитического синтеза графена. Следует добавить, что пиролиз во время экспериментов протекал и на поверхности кварцевой трубы, служившей корпусом реактора. Выделяющийся при этом H₂, как можно полагать, несколько замедлял реакцию на исследуемых образцах и влиял на получаемые результаты.

⁵ См. Сноску 3.

Поэтому кажущаяся энергия активации процесса (рис. 55)⁶ оказалась близкой к 100 кДж/моль, что ниже величин, приведенных в [191] (186 кДж/моль) и [192] (446 кДж/моль).

Величина удельной поверхности частиц SiO₂ до и после пиролиза оставалась в пределах 11–14 м²/г. Правда, это относится к пиролизу при наиболее высоких температурах.

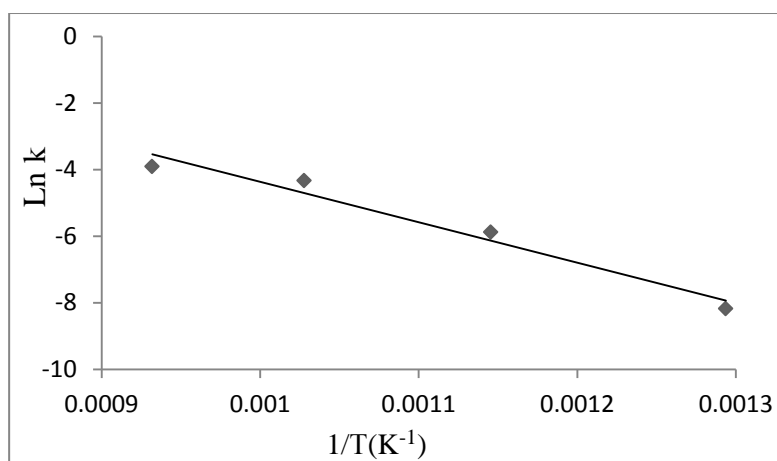


Рис. 55. Аррениусовская зависимость скорости пиролиза.

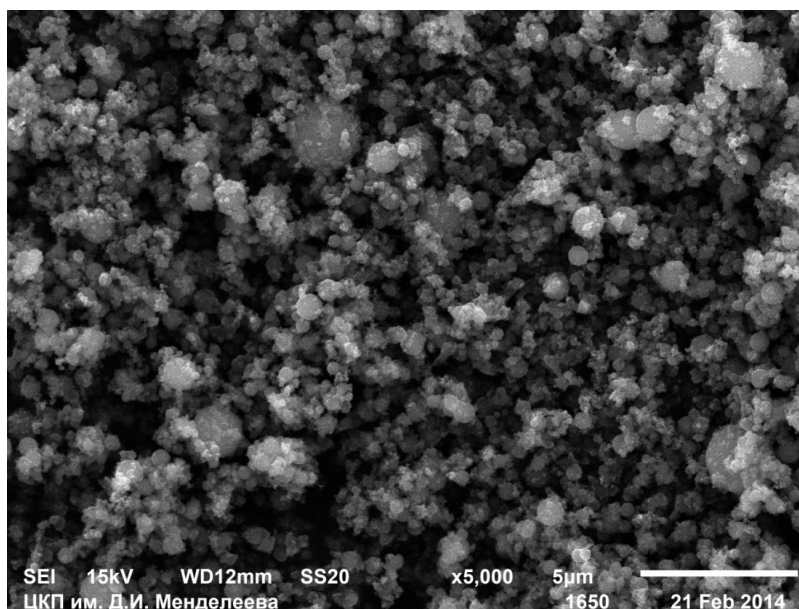


Рис. 56. Частицы SiO₂, покрытые углеродными оболочками.

⁶ См. сноску 3.

Результаты электронной микроскопии при трех различных увеличениях представлены на рис. (56–58)⁷.

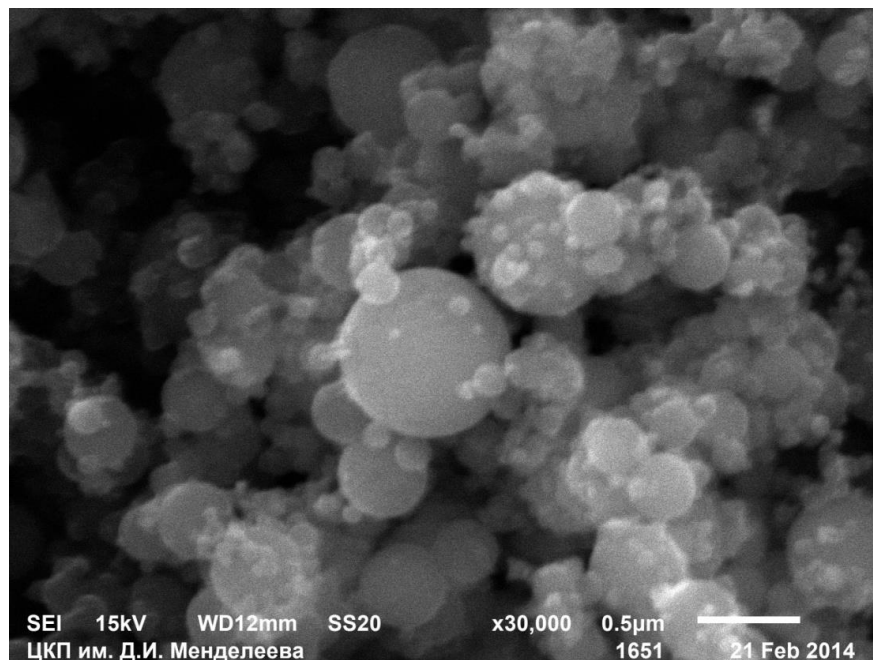


Рис. 57. Частицы SiO₂, покрытые углеродными оболочками.

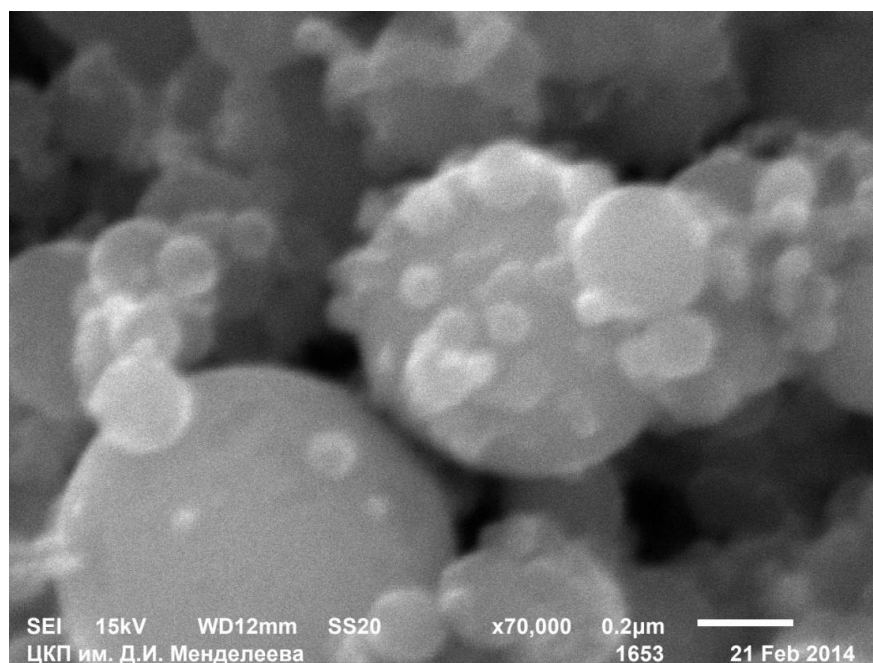


Рис. 58. Частицы SiO₂, покрытые углеродными оболочками.

⁷ См. Сноску 3.

По представленным микрофотографиям можно судить, что сферическая форма частиц сохранилась. Об этом же свидетельствуют микрофотографии полых углеродных сфер, полученных путем растворения SiO_2 в разбавленной фтористоводородной кислоте и последующей сушке (рис. 59–61)⁸.

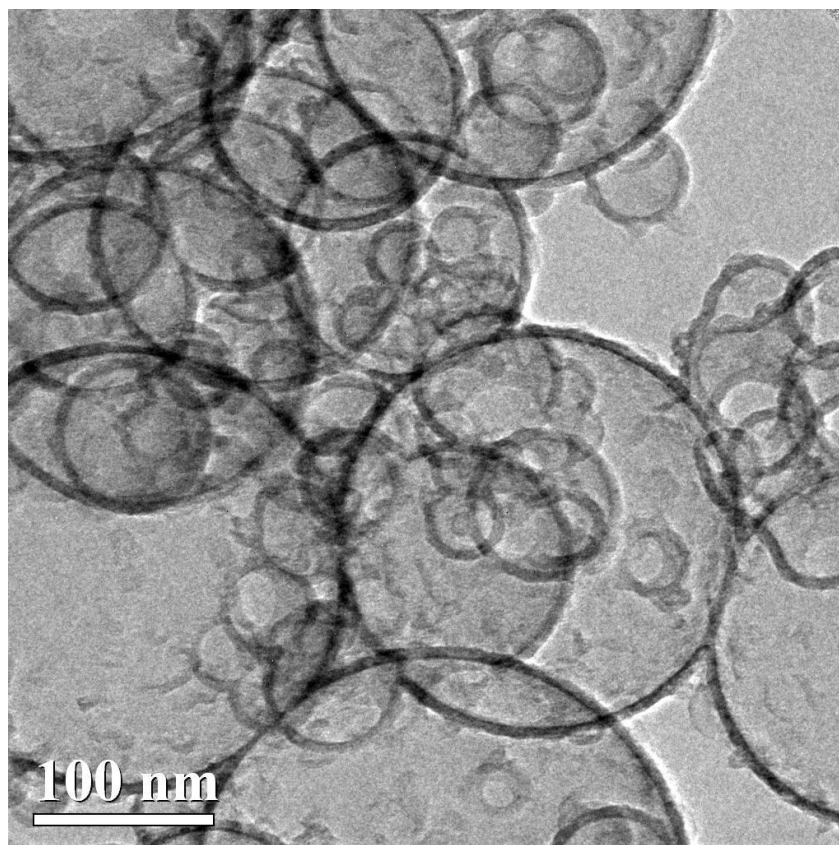


Рис. 59. Полые сферические углеродные оболочки.

⁸ См. сноску 3.

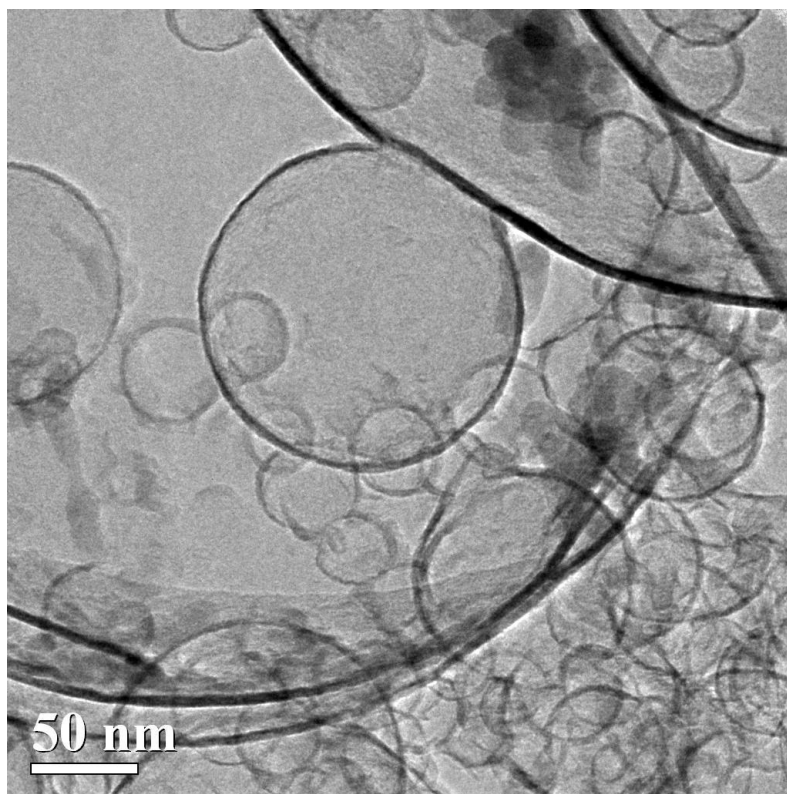


Рис. 60. Полые сферические углеродные оболочки.

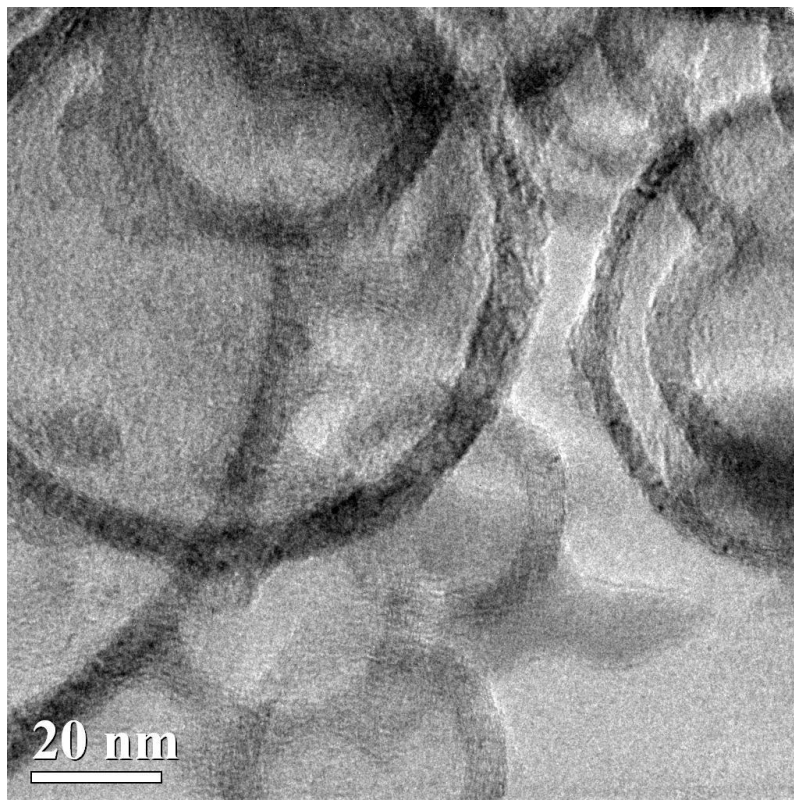


Рис. 61. Полые сферические углеродные оболочки.

К сожалению, более четкого изображения строения оболочек получить не удалось. Тем не менее электронограмма, представленная на рис. 62⁹, свидетельствует о том, что оболочки построены из графитовых слоев.

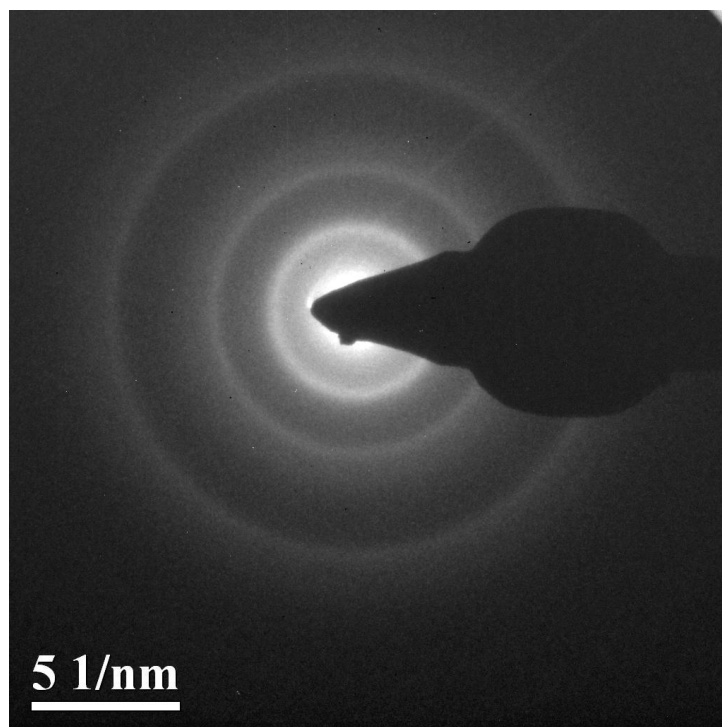


Рис. 62. Электронограмма полученных графитовых оболочек.

В табл. 12⁹ приведены рассчитанные величины толщины углеродных оболочек, полученных пиролизом при различных температурах и допущении, что средний диаметр частиц SiO_2 составляет 60 нм. Сравнение этих данных с рис. 61, на котором толщина оболочек равна 6–8 нм, показывает близость рассчитанных и измеренных величин.

⁹ См. сноску 3.

Таблица 12. Содержание углерода на частицах SiO₂, полученных при различных температурах, и рассчитанная толщина углеродных оболочек.

Температура, °С	Длительность, мин	Содержание С, масс. %	Толщина оболочки, нм, при диаметре частиц SiO ₂ , нм			
			50	60	70	80
550	60	5.0	0.5	0.6	0.7	0.8
600	30*	7.5*	0.6	0.9	1.0	1.2
600	60	10	0.8	1.2	1.4	1.6
650	60	34	3.0	3.6	4.2	4.8
700	60	47	3.5	4.2	4.9	5.6
750	60	65	5.5	6.6	7.7	8.8
800	60	72	5.6	6.7	7.8	8.9

* Скорость газа 466 мл/мин, в остальных случаях 333 мл/мин.

Отметим, что при такой и даже меньшей толщине оболочек сферические наночастицы оказались довольно прочными. Визуальное исследование примерно 50 электронных микроснимков показало, что лишь очень малая часть наносфер оказалась фрагментированной, несмотря на то, что матрицы SiO₂ подвергались растворению при довольно активном перемешивании, а полученные углеродные наносферы – промывке водой и сушке. О сохранении сферической формы наночастиц свидетельствуют рис. 59–61.

Еще в 1959 г., за несколько десятилетий до открытия и синтеза графена, было показано, что тонкий углеродный осадок на поверхности SiO₂ при пиролизе CH₄ имеет структуру графита [193]. Полученные нами углеродные наносферы также состоят из тонких графитовых (графеновых) частиц, о чем свидетельствует дифракционная картина на рис. 62. При этом, судя по величинам удельной поверхности $S_{уд}$, которые уменьшаются при росте температуры пиролиза, плотность оболочек с ростом температуры пиролиза увеличивается. Полученные при 600 °С углеродные наносферы имеют $S_{уд}$ 175 м²/г и кажущуюся плотность 0.029 г/см³, а полученные при 850–900 °С – около

12–13 м²/г (что близко к $S_{уд}$ SiO₂) и более высокую плотность. Тем не менее наносферы оказались легко проницаемыми растворителями.

Зависимость электрической проводимости ρ наночастиц SiO₂ с углеродной оболочкой имеет необычный характер. У керамических частиц с углеродной оболочкой рост давления обычно приводит к уменьшению сопротивления, что было показано для C@ZrO₂, C@Y₂O₃, C@MgO, C@Al₂O₃ и C@TiO₂ (Табл. 11). Измерения для частиц SiO₂, покрытых оболочками, и пустых оболочек оказались следующими (Табл. 13):

Таблица 13. Результаты измерения электросопротивления частиц SiO₂, покрытых оболочками, и пустых оболочек при различных нагрузках.

Нагрузка, кг	10	50	100	150	200
$\rho_{\text{обол. на частицах}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	0.43	0.54	0.52	0.59	0.92
$\rho_{\text{обол. пустых}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	0.12	0.07	0.05	0.04	0.04

Видно, что сопротивление пустых оболочек, как и следовало ожидать, с ростом давления падает, а оболочек на частицах SiO₂ растет. Причину такого поведения оболочек на частицах SiO₂ еще предстоит выяснить. Предположительно она связана с уменьшением площади контактов оболочек за счет отталкивания углерода от места контакта более твердых частиц SiO₂ и образования на периферии области контакта рыхлого плохо электропроводного углеродного слоя.

Полые углеродные сферы могут служить материалом электродов суперконденсаторов и устройств для электросорбции. Известно, что полые углеродные нановолокна оказались эффективнее обычных нановолокон как электроды [194]. Это предположительно может быть связано с участием в процессе не только внешней, но и внутренней поверхности.

7.2. Дисперсии углеродных наносфер

Применение ТХ-100 позволяет получать электропроводные покрытия из углеродных наносфер, поскольку после нанесения дисперсии на подложку он может быть удален нагреванием до 220–300 °С [195] или тщательной промывкой ацетоном и этанолом.

Для определения «растворимости» навеску углеродных наносфер массой 5–60 мг вводили в определенный объем дистиллированной воды (обычно 20 мл), содержащей 0.25–25.0 мг/мл ТХ-100, с помощью рожкового диспергатора УЗГ 13–0.1/22 (мощность 100 Вт, частота 22 кГц) подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 и 10 мин, центрифугировали 15 мин при 2000 об./мин, отфильтровывали фугат на фторопластовом фильтре Sterlitech с порами 0.2 мкм, осадок на фильтре промывали несколько раз этанолом и ацетоном для удаления ТХ-100 и определяли массу отмытого углеродного материала взвешиванием. Во избежание перегрева дисперсии озвучивание производили циклически по 20 с перерывами между циклами 2 мин.

Отмечена зависимость величины S от концентрации ТХ-100, длительности озвучивания и отношения массы наносфер к объему раствора ТХ-100. Как видно из табл. 14, при условной концентрации наносфер $C_{\text{сф}}^{\circ} = 1.25$ мг/мл наиболее высокие значения S (~0.9 мг/мл) были достигнуты при концентрации ТХ-100 ~7 мг/мл, причем эти значения мало менялись с увеличением концентрации ТХ-100.

Таблица 14. «Растворимость» углеродных наносфер в присутствии ТХ-100

при $C_{\text{сф}}^{\circ} = 1.25$ мг/мл

Концентрация ТХ-100, мг/мл	2 мин	10 мин
	S , мг/мл	S , мг/мл
0.5	0.175	0.675
1.0	0.075	–
2.0	0.265	0.705
4.0	0.420	–
6.0	0.216	0.940
8.0	0.530	–
10	0.715	0.935
15	0.950	0.905
20	0.875	0.870
25	0.840	–

Повышение величины $C_{\text{сф}}^{\circ}$ вело к росту «растворимости». На рис. 63 представлена зависимость от $C_{\text{сф}}^{\circ}$ при длительности озвучивания 10 мин. Как видно, она имеет сложный вид, что предположительно может быть связано с полидисперсным характером углеродных наносфер, диаметр которых составлял от 10 до 440 нм с наибольшей долей частиц диаметром 50–70 нм и заметными количествами частиц диаметром 160–180 и 200–220 нм. Тем не менее в интервале величин $C_{\text{сф}}^{\circ}$ до 1.2 (длительность озвучивания 2 мин) или 1.5 мг/мл (длительность озвучивания 10 мин) зависимость линейна и выражается приближенным уравнением $S = 0.8C_{\text{сф}}^{\circ}$. Наибольшая «растворимость» составила около 1.8 мг/мл и была достигнута при $C_{\text{сф}}^{\circ} = 2.5$ мг/мл и $E = 3000$ Дж/мл.

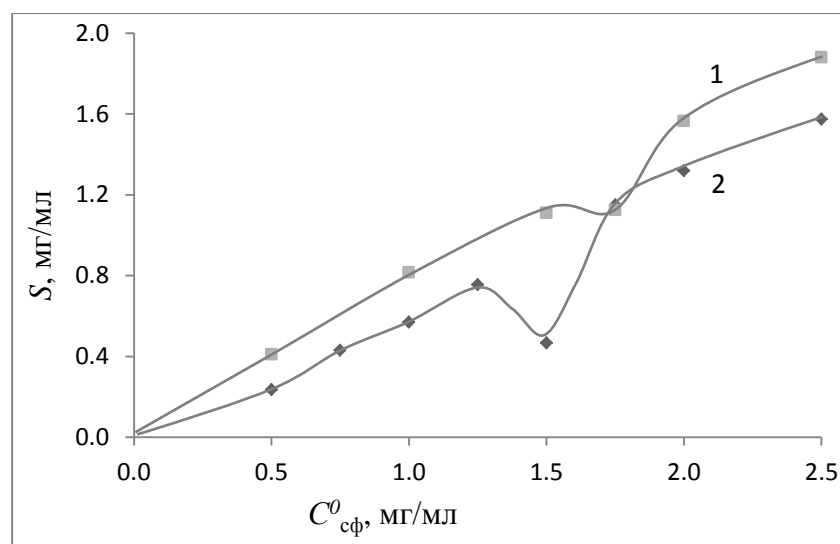


Рис. 63. Зависимость «растворимости» полых углеродных наносфер от их условной начальной концентрации при длительности озвучивания 10 мин (1) и 2 мин (2) и концентрации ТХ-100 = 2 мг/мл.

Поскольку измерений при более высоких значениях $C^0_{сф}$ не было проведено, можно предположить, что при их повышении «растворимость» наносфер достигнет более высоких величин. Однако очевидно, что морфологически различные углеродные наноматериалы в присутствии весьма активного ПАВ ведут себя по-разному, хотя имеют и общие черты поведения.

7.3. Исследование электросорбции NaCl на углеродных наносферах

Для исследования электросорбции был выбран один образец полученных углеродных микросфер с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Общая масса микросфер в каждом электроде составляла 280 мг, межэлектродное электрическое напряжение при сорбции 2.0 В, расстояние между электродами – 2 см. Десорбцию осуществляли при перемене полярности электродов. Исходный раствор готовили с использованием дистиллированной воды. Измерения концентрации NaCl в растворе при электросорбции и десорбции проводили при температуре $26.5\text{--}27.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Для измерения электропроводности раствора использовал TDS-3 метр (ppm) (мг/л).

Для проверки возможности использования полых углеродных наносфер для электросорбции и десорбции NaCl были изготовлены и испытаны простейшие электроды. Наносферы помещали в чехлы из фильтровальной бумаги и скрепляли пластмассовыми рамками. Циркуляцию раствора осуществляли с помощью магнитной мешалки или перистальтического насоса. Результаты трёх экспериментов приведены на рис. 64 и 65.

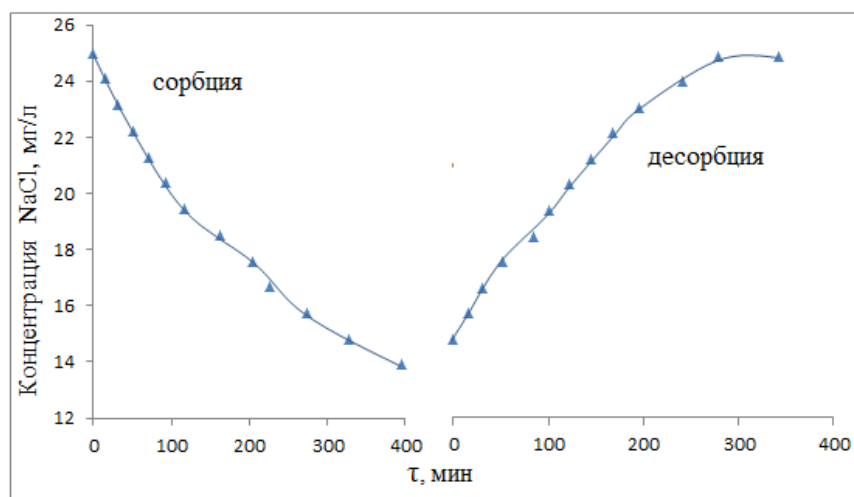


Рис. 64. Изменение концентрации NaCl в водном растворе при электросорбции и десорбции с механическим перемешиванием.

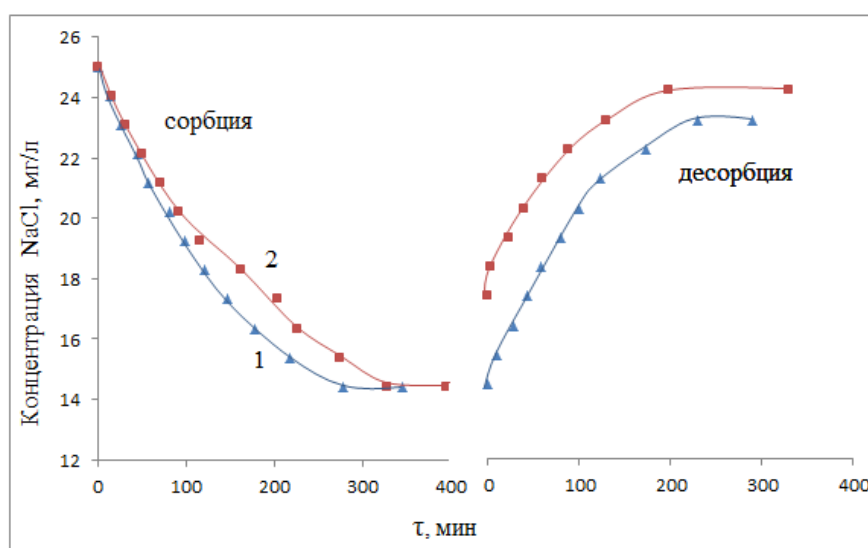


Рис. 65. Изменение концентрации NaCl в водном растворе при электросорбции и десорбции с использованием перистальтического насоса при скорости подачи 75 мл/мин (1) и 15 мл/мин (2).

Как видно из полученных предварительных результатов, электросорбция на электродах использованной в работе конструкции протекала сравнительно медленно, а десорбция несколько быстрее. Скорости сорбции и десорбции максимальны в начальные моменты, а затем замедлялись до нулевых.

В то же время полная емкость катодов оказалась довольно высокой и составила 10 мг/г С при перемешивании мешалкой и 11 мг/г С при использовании перистальтического насоса. Различие в объемной скорости подачи раствора (15 или 75 мл/мин) не влияло на скорость сорбции.

Полученные значения соответствуют обычно достигаемым величинам при электросорбции NaCl на электродах из углеродных материалов (10 – 15 мг/г), но в 2.6 раза меньше полученных в работе [196] рекордных значений при использовании электродов из УНТ и графенов.

Глава 8. Исследование электросорбции ГХЦ графенами

Выбор для первичных исследований электросорбции такого элемента, как цирконий, определялся тем, что в водном растворе он образует олигомерные ионы и благодаря их относительно большой молекулярной может с большей точностью определяться аналитическими методами.

В работе использовали гидроксихлорид циркония (ГХЦ) квалификации хч (ТУ 6-09-3677-76). Образцы графена были получены пиролизом CH_4 на пластинчатых кристаллах MgO при температуре 900 °С и длительности 15 мин. по методу, описанному в статье [190]. По данным просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM 100 С, 80 кВ) размер графена составлял 10–30 нм.

Использовалась дистиллированная вода, полученная из лабораторного дистиллятора, а также дистиллированная вода двойной очистки, произведенная по технологии двухступенчатого обратного осмоса. Качество воды двойной очистки соответствовало ГОСТ 6709-72.

Для количественного определения содержания циркония в растворе были использованы гравиметрический метод, амперометрическое титрование и измерение рН раствора. Гидроксид циркония осаждали аммиаком, высушивали, прокаливали во взвешенных тиглях и взвешивали.

Амперометрическое титрование проводили с предварительным удалением кислорода путем продувки в течение 10 мин азотом. К 5 – 10 мл раствора, содержащего 0.02 – 0.10 моля Zr, добавляли 1 мл 1 %-ного раствора желатина и разбавленную H_2SO_4 (1:10), доводя объем до 50 мл, и титровали раствором купферона (0.05–0.10 М) при -0.84 В.

Для проведения экспериментов была собрана электрохимическая ячейка с двумя электродами, схема которой показана на рис. 66.

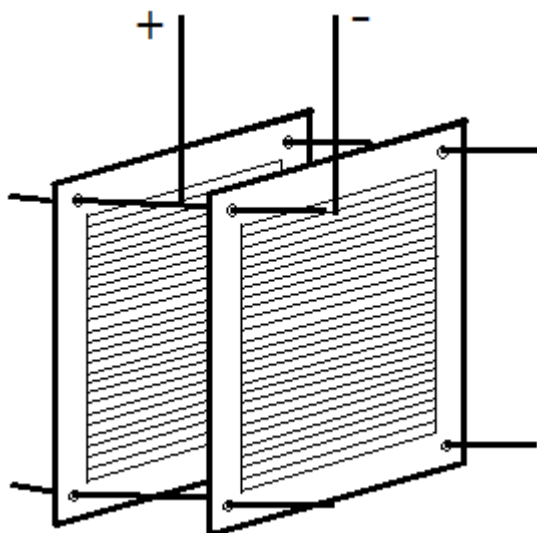


Рис. 66. Схема ячейки для электросорбции.

Схема электрода с графеном показана на рис. 67.

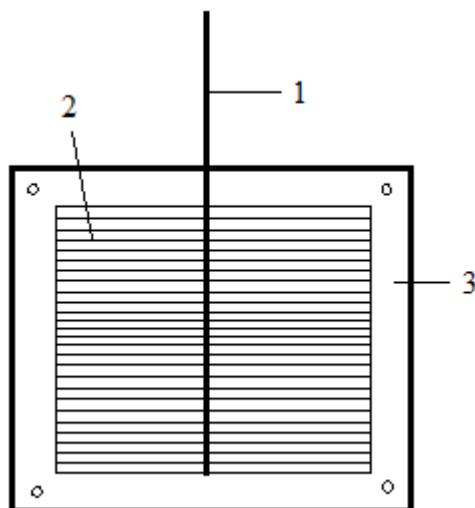


Рис. 67. Схема электрода для электросорбции: 1 – электроподвод из углеродного волокна; 2 – слой графена; 3 – фторопластовая изоляция.

Для изготовления электродов был использован графен с $S_{уд} = 938 \text{ м}^2/\text{г}$. Каждый электрод содержал 600 мг графена, диаметр электрода $D = 3.0 \text{ см}$, толщина $h = 0.5 \text{ см}$. Разность потенциалов между электродами создавалась с помощью системы из пальчиковых батареек Duracell AA с номинальным напряжением 1.5 В (реальное напряжение составляло 1.42 – 1.47 В).

Для проведения электросорбции использовали раствор ГХЦ с концентрациями 1.8–5.0 мг Zr/мл. В ходе эксперимента для гравиметрического анализа отбирали аликвоты раствора и анализировали его концентрацию путем осаждения гидроксида Zr, прокаливания его до ZrO_2 и взвешивания на аналитических весах.

Результаты экспериментов при начальном напряжении 1.47 В, расстоянии между электродами 2 см и начальной концентрации ГХЦ 2.0 г/л представлены на рис. 68.

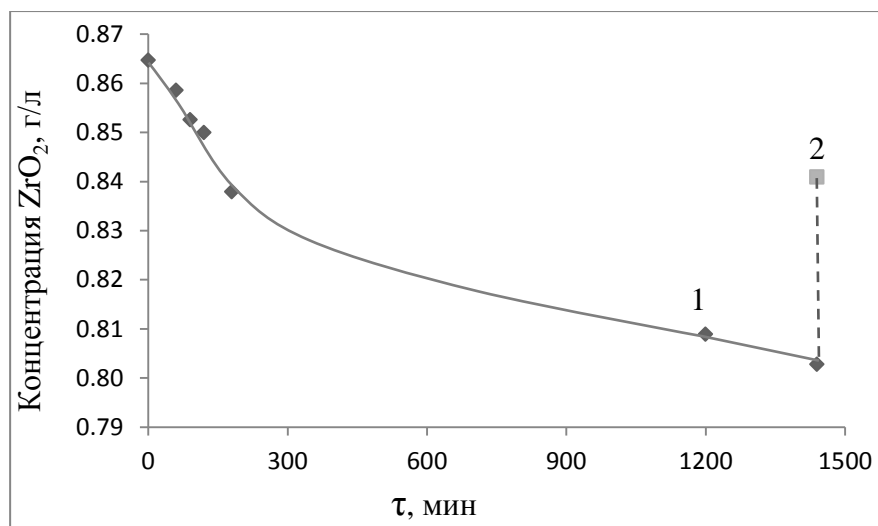


Рис. 68. Сорбция на одной паре электродов и двух параллельно соединенных пальчиковых элементов питания, сорбция (1) и десорбция (2).

Максимально достигнутая емкость составила 0.10 г ZrO₂ на 1 г графена.

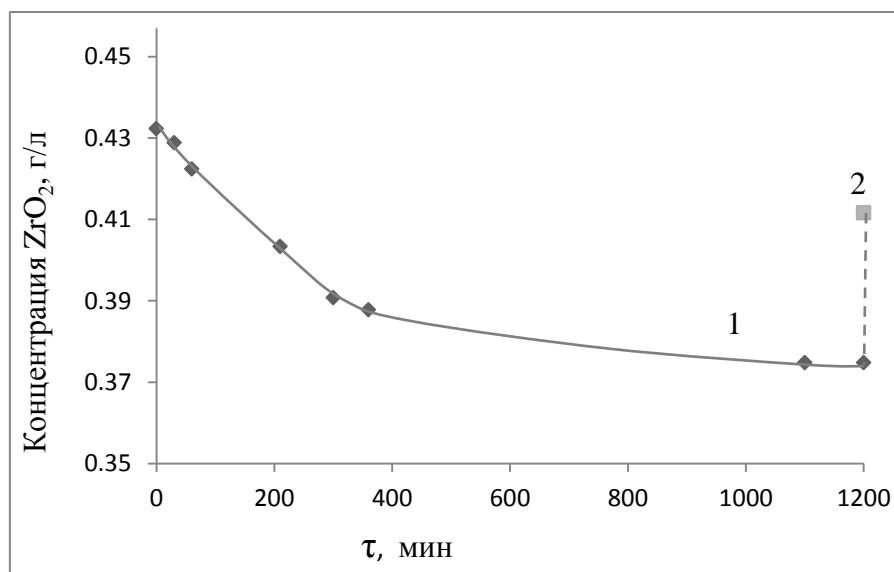


Рис. 69. Сорбция на двух парах электродов и четырех параллельно соединенных пальчиковых элементов питания (по две на каждую пару электродов), сорбция (1) и десорбция (2).

Из рис.69 видно, что при начальном напряжении 1.47 В, расстоянии между электродами 2 см, объеме раствора 1.1 л и начальной концентрации ГХЦ 0.32 г Zr /л максимальная емкость 0.096 г ZrO₂ на 1 г графена.

Сводка проведенных экспериментов приведена в табл. 15.

Таблица 15. Сорбционная ёмкость графена

Количество параллельно подключенных элементов питания в расчете на электрод	Сорбционная ёмкость, мг ZrO ₂ /г графена	Сорбционная ёмкость, мг Zr/г графена
2	47.56	35.20
2	48.86	36.16
3	60.53	44.80
3	68.31	50.56

Видно, что повышение количества элементов питания увеличивает достигаемую емкость электродов.

На рис. 70 и 71 показано, как меняется заряд электродов при электросорбции. Измерения проведены с помощью Mastertech М 10115 В, работающего в режиме вольтметра.

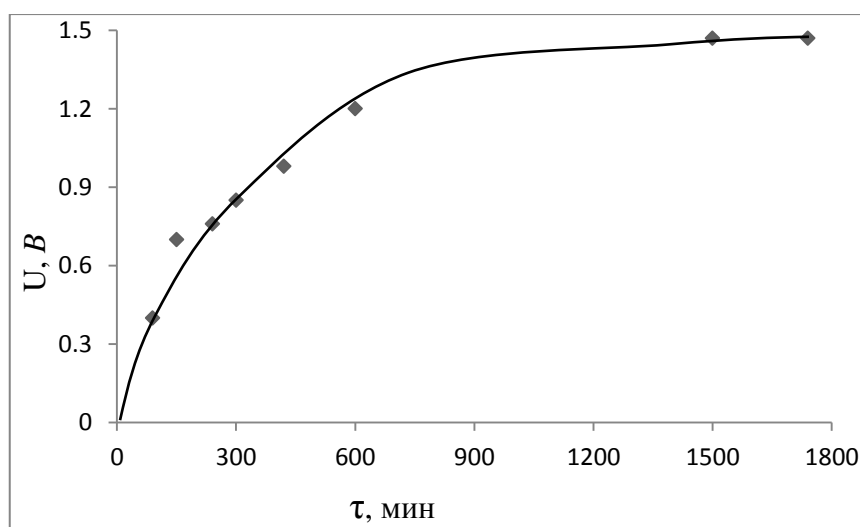


Рис. 70. Накопление заряда электродами (0.6 г графена на электрод, начальная концентрация соли 2.0 г/л, расстояние между электродами 2 см).

Как видно из этих рисунков, увеличение массы электрода примерно пропорционально увеличивает величину накопленного заряда.

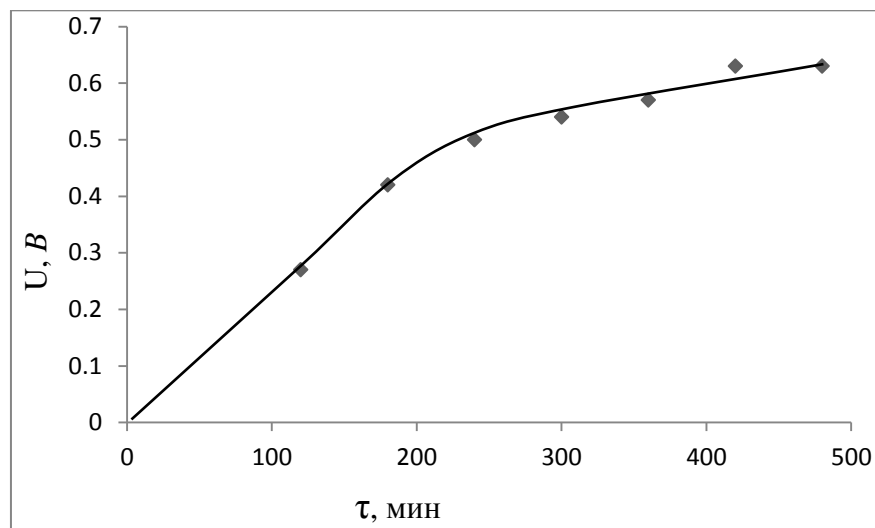


Рис. 71. Накопление заряда электродами (0.3 г графена на электрод, начальная концентрация соли 2.0 г/л, расстояние между электродами 2 см).

При проведении исследований было установлено важное значение чистоты воды, используемой для приготовления раствора соли циркония (рис. 72).

Эти измерения, проведенные с помощью рН-метра Milwaukee pH-55 фирмы Martini, показали, что дистиллированная вода, получаемая в лабораторном дистилляторе, содержит некоторое количество растворенных примесей и отличается от приобретенной в магазине реактивов воды, соответствующей ГОСТ 6709-72. Поэтому значительно более быстрый метод определения характеристик электросорбционной системы с помощью измерения рН мог использоваться только при условии применения растворов, приготовленных на особо чистой воде, и основной массив измерений был выполнен путем осаждения гидроксида циркония и его прокаливанию.

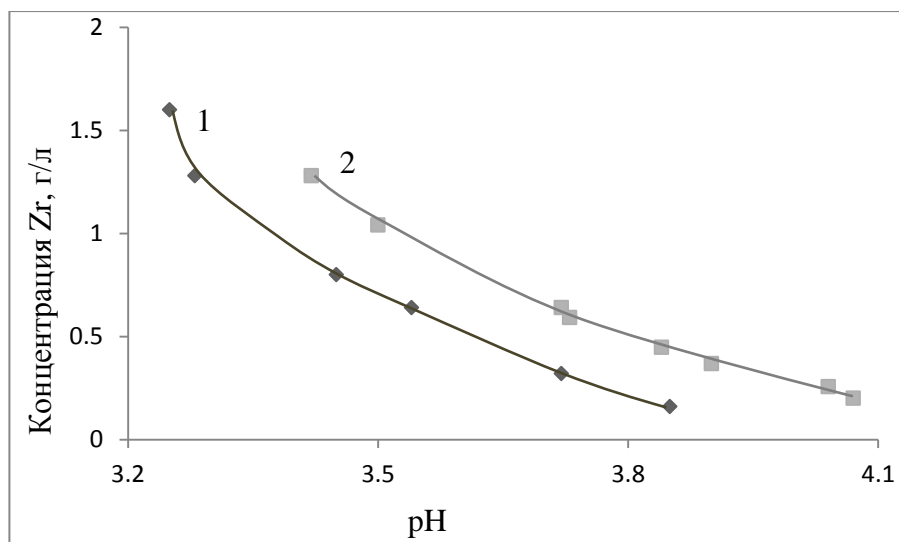


Рис. 72. Влияние качества раствора на величину рН; бидистиллированная вода (1) и дистиллированная вода (2).

Весьма большая часть измерений, проведенных в начале работы с использованием недостаточно чистой воды, не показала сорбции циркония и была исключена из рассмотрения.

Тем не менее полученные в этом разделе исследований результаты с электродами, изготовленными полукустарным способом, подтвердили возможность проведения электросорбционного концентрирования и очистки растворов графенами.

Следует отметить особенность поведения растворов ГХЦ: медленное изменение величины растворимости (раздел 4.1), что не позволяет считать данные по растворимости равновесными.

Обсуждение результатов

Впервые изученные зависимости «растворимости» нескольких образцов ОГ от величины рН оказались в чем-то похожими и в чем-то отличными от аналогичных зависимостей для окисленных УНВ и УНТ [130].

Сходство состоит в том, что «растворимость» всех углеродных наночастиц в области низких величин рН близка к нулевой, а различие – в том, что в системах с УНВ и УНТ она в интервале рН около 1.0–2.0 резко повышается до максимальных значений, а в системах с ОГ повышается плавно и максимальных значений достигает лишь при рН 8–9.

Вероятные причины этих различий были высказаны в разделе 3 и связаны с образованием водородных связей между карбоксильными группами и разным характером распределения этих групп на поверхности окисленных УНТ и на поверхности ОГ. Карбоксильные группы на УНТ расположены на кромках, суммарная площадь которых очень мала по сравнению с площадью боковой поверхности, поэтому концентрация групп невелика и разрушение водородных связей между группами происходит при незначительном повышении кислотности. В случае ОГ относительная концентрация карбоксильных групп значительно выше, поэтому для разрыва водородных связей требуется больше кислоты.

Необычное поведение водных растворов гидроксихлорида циркония (ГХЦ) (медленное повышение величины рН при выдерживании) ранее не было зарегистрировано в течение длительного времени. Изменения структуры ГХЦ при выдерживании растворов в течение 8 сут. были отмечены в работе [197] и связаны с агрегированием комплексных ионов.

Полная статическая емкость (ПОЕ) распространенных катионообменных смол по [198] составляет 1.35–2.20 мг-экв/г (до 50.6 мг/г по Na^+ , 26.4 мг/г по Mg^{2+} и до 40.9 мг/г по Fe^{3+}), анионообменных смол по [199] – до 3–4 ммоль/г (до 140 мг/г по Cl^- , 248 мг/г по NO_3^- и 192 мг/г по SO_4^{2-}). Значения сорбционной емкости ОГ по ионам Fe^{3+} значительно превышают емкость

синтетических ионообменных смол. При сорбции Fe^{3+} катионитом ПОЕ составляет около 41 мг/г, а достигнутые на ОГ значения – более 3 г/г (в 75 раз больше).

Преимущества ОГ перед синтетическими ионообменными смолами определяются его низкой молекулярной массой, нанометрическими размерами и высокой плотностью активных сорбционных групп.

При этом нет необходимости вводить ОГ в полимерную или неорганическую матрицу. Проблема разделения фаз сорбента и раствора может быть решена путем создания на основе ОГ магнитного сорбента с наночастицами Fe_3O_4 , как это было сделано в нашей и других работах. Правда, в дальнейшем необходимо изучить устойчивость такого сорбента в водных растворах с различным значением величины pH.

Ионообменная сорбция ГХЦ на ОГ не протекает, как можно предположить, из-за окружения в растворе того и иного вещества разноименными ионами H^+ и Cl^- , которые не взаимодействуют друг с другом из-за высокой константы диссоциации HCl .

Помимо исследований и разработки ионообменной сорбции на ОГ развивается сравнительно новое направление – электросорбция на УНТ и графенах. Этот процесс не требует затрат химических реагентов и, следовательно, является безотходным. Для создания электродов можно использовать графеновые оболочки на частицах различных неорганических веществ, полые графеновые частицы, а также порошкообразные графены. В работе наибольшее внимание было уделено получению, исследованию и испытанию двух последних.

Как показали результаты первичных исследований, емкость графеновых оболочек по NaCl оказалась на том же уровне, что и при электросорбции на других углеродных материалах.

Более сложным и чувствительным к различным свойствам исходных водных растворов оказался процесс электросорбции ГХЦ, который в диссертационной работе был изучен впервые.

Можно констатировать, что при усовершенствовании процесса (например, при улучшении гидродинамических условий обтекания электродов раствором, организации циклического контактирования, использовании множества электродов) основные показатели процессов – ПОЕ и динамическая емкость – могут быть повышены, а скорость сорбции увеличена. Поэтому применение графенов может иметь определенные перспективы и для электросорбционной очистки и концентрирования технологических растворов различного состава.

Выводы

1. Изучена «растворимость» (диспергируемость в воде) оксидов графена и показано, что она зависит от степени окисления и плавно повышается от близких к нулевой при $\text{pH} \sim 1$ до величин, достигающих для наиболее окисленных образцов 11–15 мг/мл при pH 8–9.

2. При длительности контактирования 120 мин изучено взаимодействие гидроксихлорида циркония с оксидом графена в растворе и показано, что состав продуктов, выделяемых при подкислении, зависит от концентрации Zr, «растворимости» оксида графена, соотношения реагентов. Наиболее высокие значения содержания ZrO_2 в смеси составили 10–16 г/г ОГ.

3. При длительности контактирования 60 мин изучена ионообменная сорбция Fe^{3+} на оксиде графена. Установлено, что она может достигать в расчете на Fe_2O_3 2.5 г/г сорбента. Одновременной сорбцией солей Fe^{2+} и Fe^{3+} на оксиде графена, последующей сушкой и восстановлением в токе метана при 350 °С получен магнитный сорбент, содержащий ~63 масс. % Fe_3O_4 .

4. Методом «мокрого сжигания» с использованием нитратов Zr, Y, Al и глицина и подбором массового отношения реагентов получены оксиды с низкой насыпной плотностью. Эти оксиды, а также TiO_2 , MgO и другие вещества были использованы в качестве матриц для синтеза композитных частиц с углеродной оболочкой путем пиролиза CH_4 при 700–800 °С. Показано, что нарастание оболочки замедляется во времени, а полученные уплотнением под давлением материалы являются хорошо электропроводными и могут служить материалами электродов.

5. Пиролизом CH_4 на сферических частицах SiO_2 со средним диаметром 50–70 нм при температурах 500–900 °С с последующим растворением SiO_2 получены полые наносферические графеновые оболочки с толщиной стенок до 6–8 нм, низкой насыпной плотностью и высокой электропроводностью.

6. В присутствии ПАВ TritonX-100 с помощью УЗ-обработки получены водные дисперсии неокисленного графена, имеющего форму сферических

оболочек. Найдено, что «растворимость» оболочек зависит от их условной начальной концентрации, концентрации ПАВ и длительности УЗ-обработки и при концентрации ПАВ 2 мг/мл, концентрации наносфер 2.5 мг/мл и длительности обработки 10 мин может достигать 1.8 мг/мл.

7. Из водных растворов NaCl проведены пробные эксперименты по электросорбции ионов Na^+ на электродах из углеродных наносферических оболочек и показано, что емкость достигает 10–11 мг/г С.

8. Изучена электросорбция комплексных ионов Zr из водных растворов гидроксихлорида циркония с концентрацией 1.8–5.0 мг Zr/мл на электродах из графенов и показано, что максимально достигнутая емкость составила 50.56 мг Zr/г С.

Список литературы

1. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // *Phil. Trans. R. Soc. London*. 1859. V. 149. P. 249–259.
2. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite // *Ann. Chim. Phys.* 1860. T. 59. P. 466–472.
3. Schafhaeutl C. On the combination of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel and malleable iron // *Phil. Mag.* 1840. V. 16. № 104. P. 570–590.
4. Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 45. P. 22328–22338.
5. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2011. V. 50. № 9. P. 3210–3228.
6. Nakajima T., Matsuo Y. Formation process and structure of graphite oxide // *Carbon*. 1994. V. 32. № 3. P. 469–475.
7. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M. Thin-film particles of graphite oxide: 1. High-yield synthesis and flexibility of the particles // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 2929–2937.
8. Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide // *Nat. Chem.* 2009. V. 1. P. 403–408.
9. Lu N., Li Z. Graphene Oxide: Theoretical Perspectives // Ch. 5 in: *Quantum Simulations of Materials and Biological Systems*. 2012. P. 69–84.
10. Dimiev A., Kosynkin D.V., Alemany L.B., Chaguine P., Tour J.M. Pristine Graphite Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 5. P. 2815–2822.
11. Acik M., Lee G., Mattevi C., Pirkle A., Wallace R.M., Chhowalla M., Cho K., Chabal Y. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 19761–19781.

12. Jeong H.-K., Lee Y.P., Lahaye R.J.W., Park M.-H., An K.H., Kim I.J., Yang C.-W., Park C.Y., Ruoff R.S., Lee Y.H. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 4. P. 1362–1366.
13. Jeong H.-K., Lee Y.P., Jin M.H., Kim E.S., Bae J.J., Lee Y.H. Thermal stability of graphite oxide // *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 470. № 4–6. P. 255–258.
14. Bonnani A., Ambrosi A., Pumera M. On Oxygen-Containing Groups in Chemically Modified Graphenes // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. № 15. P. 4541–4548.
15. Radovic L.R., Bockrath B. On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 16. P. 5917–5927.
16. Xiang H.J., Wei S.-H., Gong X. G. Novel Structural Motifs in Oxidized Graphene: A Genetic Algorithm Study Based on Density Functional Theory // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. № 3. P. 1–11.
17. Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. № 40. P. 4467–4472.
18. Lerf A., He H., Forster M., J.Klinowski. Structure of Graphite Oxide Revisited // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4477–4482.
19. Kim S., Zhou S., Hu Y., Acik M., Chabal Y.J., Berger C., De Heer W., Bongiorno A., Riedo E. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films // *Nature Mat.* 2012. V. 11. P. 544–549.
20. Yang X., Zhu J., Qiu L., Li D. Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayer Graphene Films: Towards the Next Generation of High-Performance Supercapacitors // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. № 25. P. 2833–2838.
21. Larciprete R., Lacovig P., Gardonio S., Baraldi A., Lizzit S. Atomic Oxygen on Graphite: Chemical Characterization and Thermal Reduction // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 18. P. 9900–9908.
22. Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A. Functionalized

single graphene sheets derived from splitting graphite oxide // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 17. P. 8535–8539.

23. Pandey D., Reifengerger R., Piner R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets // *Surf. Sci.* 2008. V. 602. № 9. P. 1607–1613.

24. Lee D.W., De Los Santos V L., Seo J.W., Felix L.L., Bustamante D.A., Cole J.M., Barnes C.H.W. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 17. P. 5723–5728.

25. Cai W.W., Piner R.D., Stadermann F.J., Park S., Shaibat M.A., Ishii Y., Yang D.X., Velamakanni A., An S.J., Stoler M., An J.H., Chen D.M., Ruoff R.S. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide // *Science.* 2008. V. 321. № 5897. P. 1815–1817.

26. Szabó T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dekany I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 2740–2749.

27. Cote L.J., Kim J., Tung V.C., Luo J., Kim F., Huang J. Graphene oxide as surfactant sheets // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 1. P. 95–110.

28. Wang S., Tang L.A.L., Bao Q., Lin M., Deng S., Goh B.M., Loh K.P. Room-Temperature Synthesis of Soluble Carbon Nanotubes by the Sonication of Graphene Oxide Nanosheets // *J. Am.Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 46. P. 16832–16837.

29. Ban F.Y., Majid S.R., Huang N.M., Lim H.N. Graphene oxide and its electrochemical performance // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. P. 4345–4351.

30. Fan Z., Wang K., Wei T., Yan J., Song L., Shao B. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder // *Carbon.* 2011 V. 48. № 5. P. 1686–1689.

31. Fan Z.-J., Kai W., Yan J., Wei T., Zhi L.-J., Feng J., Ren Y.-M., Song L.-P., Wei F. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe⁰ reduction of exfoliated graphite oxide // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 1. P. 191–198.

32. Liu Y., Li Y., Zhong M., Yang Y., Wenc Y., Wanga M. A green ultrafast approach to the synthesis of scalable graphene nanosheet with Zn powder for electrochemical energy storage // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 15449–15455.

33. Mei X., Ouyang J. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature // *Carbon.* 2011. V. 49. P. 5389–5397.

34. Krishna R., Titus E., Costa L.C., Menezes J.C.J.M.D.S., Correia M.R.P., Pinto S., Ventura J., Araujo J.P., Gracio J.J.A. Facile synthesis of hydrogenated reduced graphene oxide via hydrogen spillover mechanism // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 10457–10459.

35. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. Modelling of graphite oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 32. P. 10697–10701.

36. Shih C.-J., Lin S., Sharma R., Strano M.S., Blankschtein D. Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 235–241.

37. Whitby R.L.D., Gun'ko V.M., Korobeinyk A., Busquets R., Cundy A.B., Laszlo K., Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Tombacz E., Toch I.Y., Kovacs K., Mikhalovsky S.V. Driving Forces of Conformational Changes in Single-Layer Graphene Oxide // *ACS Nano.* 2012. V. 6. № 5. P. 3967–3973.

38. Konkena B., Vasudevan S. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pK_a Measurements // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 867–872.

39. Dimiev A.M., Alemany L.B., Tour J.M. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model // *ACS Nano.* 2013. V. 7. P. 576–588.

40. Fan X., Peng W., Li Y., Li X., Wang S., Zhang G. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4490–4493.

41. Wang H., Tian H., Wang X., Qiao L., Wang S., Wang X., Zheng W., Liu Y. Electrical Conductivity of Alkaline-reduced Graphene Oxide // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2011. V. 27. № 5. P. 857–861.

42. Verdejo R., Lamoriniere S., Cottam B., Bismarck A., Shaffer M. Removal of oxidation debris from multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Commun.* 2007. № 5. P. 513–515.

43. Fogden S., Verdejo R., Cottam B., Shaffer M. Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 460. № 1–3. P. 162–167.

44. Salzmann C.G., Llewellyn S.A., Tobias G., Ward M.A.H., Huh Y., Green M.L H. The role of carboxylated carbonaceous fragments in the functionalization and spectroscopy of a single-walled carbon-nanotube material // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 6. P. 883–887.

45. Wang Z., Shirley M.D., Meikle S.T., Whitby R.L.D., Mikhalovsky S.V. The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids // *Carbon.* 2009. V. 47. № 1. P. 73–79.

46. Rourke J.P., Pandley P.A., Moore J.J., Bates M., Kinloch I.A., Young R.J., Wilson N.R. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. № 14. P. 3173–3177.

47. Wu Z., Pittman J.C.U., Gardner S.D. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH // *Carbon.* 1995. V. 33. P. 597–605.

48. Shieh Y.-T., Liu G.-L., Wu H.-H., Lee C.-C. Effects of Polarity and pH on the Solubility of Acid Treated Carbon Nanotubes in Different Media // *Carbon.* 2007. V. 43. P. 1880–1890.

49. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 228–240.

50. Compton O.C., Nguyen S.T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials // *Small*. 2010. V. 6. P. 711–723.

51. Lee D.W., Seo J.W. sp^2/sp^3 Carbon Ratio in Graphite Oxide with Different Preparation Times // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 6. P. 2705–2708.

52. Zhang L., Liang J., Huang Y., Ma Y., Wang Y., Chen Y. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation // *Carbon*. 2009. V. 47. № 14. P. 3365–3368.

53. Hontoria-Lukas C., López-Peinado A.J., López-González J.d.D., Rojas-Cervantes M.L., Martín-Aranda R.M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization // *Carbon*. 1995. V. 33. № 11. P. 1585–1592.

54. Medhekar N.V., Ramasubramaniam A., Ruoff R.S., Shenoy V.B. Hydrogen Bond Networks in Graphene Oxide Composite Paper: Structure and Mechanical Properties // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 4. P. 2300–2306.

55. Croft R.C. Lamellar compounds of graphite // *Quart. Rev. Chem. Soc.* 1960. V. 14. P. 1–45.

56. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339–1339.

57. Petit C., Seredych M., Bandosz T.J. Revisiting the chemistry of graphite oxide and its effect on ammonia adsorption // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 9176–9185.

58. Ding Y.H., Zhang P., Zhuo Q., Ren H.M., Yang Z.M., Jiang Y. A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. № 21. P. 1–5.

59. Sun H., Yang Y., Huang Q. Preparation and Structural Variation of Graphite Oxide and Graphene Oxide // *Integrated Ferroelectrics*. 2011. V. 128. № 1. P. 163–170.

60. Titelman G.I., Gelman V., Bron S., Khalfin R.L., Cohen Y., Bianco-Peled H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // *Carbon*. 2005. V. 43. № 3. P. 641–649.
61. Akhavan O., Ghaderi E. Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Thin Film for Photoactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 47. P. 20214–20220.
62. Pham V.H., Pham H.D., Dang T.T., Hur S.H., Kim E.J., Kong B.S., Kim S., Chung J.S. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen // *J. Mater. Chem*. 2012. V. 22. P. 10530–10536.
63. Xu Y., Sheng K., Li C., Shi G. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide // *J. Mater. Chem*. 2011. V. 21. P. 7376–7380.
64. Shao G., Lu Y., Wu F., Yang C., Zeng F., Wu Q. Graphene oxide: the mechanism of oxidation and exfoliation // *J. Mater. Sci*. 2012. V. 47. № 10. P. 4400–4409.
65. Chen T., Zeng B., Liu J.L., Dong J.H., Liu X.Q., Wu Z., Yang X.Z., Li Z.M. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method // *J. Phys. Conf. Ser*. 2009. V. 188. № 1. P. 1–5.
66. Hwang B.-J., Chen C.-L. Exfoliation mechanism of graphene oxide nanoribbons made by two-step Hummers method with high crystallinity // *Chem. Engng Congress*. 2012. V.7. Issue Supplement S1. Pages. Siv–Sv 165.
67. Su C.-Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Tang X., Tsai C.-H., Li L.-J. Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers // *Chem Mater*. 2009. V. 21. № 23. P. 5674–5680.
68. Cote L.J., Kim F., Huang J.X. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers // *J. Am. Chem. Soc*. 2008. V. 131. № 3. P. 1043–1049.
69. Kovtyukhova N., Buzaneva E., Senkevich A. Ultrathin supported graphite oxide and carbon films // *Carbon*. 1998. V. 36. № 5–6. P. 549–554.

70. Kim J., Cote L.J., Kim F., Yuan W., Shull K.R., Huang J. Graphene Oxide Sheets at Interfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 23. P. 8180–8186.

71. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 8. P. 4806–4814.

72. Kovtyukhova N.L., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 3. P. 771–778.

73. Zhang T.-Y., Zhang D. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication // *Bull. Mater. Sci.* 2011. V. 34. № 1. P. 25–28.

74. Yu H.J., Zou Z.G., Long F., Xie C.Y., Ma H. Preparation of Graphene with Ultrasound-Assisted in the Process of Oxidation // *Appl. Mechan. Mater.* 2010. V. 34–35. P. 1784–1787.

75. Luo J.Y., Cote L.J., Tung V.C., Tan A.T.L., Goins P.E., Wu J.S., Huang J.X. Graphene Oxide Nanocolloids // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 50. P. 17667–17669.

76. Brodie B.C. Researches on the atomic weight of graphite // *Quart. J. Chem. Soc.* 1860. V. 12. P. 261–268.

77. Awasthi K., Kumar R., Raghubanshi H., Awasthi S., Pandey R., Singh D., Yadav T.P., Srivastava O.N. Synthesis of nano-carbon (nanotubes, nanofibres, graphene) materials // *Bull. Mater. Sci.* 2011. V. 34. № 4. P. 607–614.

78. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898. V. 31. № 2. P. 1481–1487.

79. Evans E.L., Gonzales J. de D., Martin-Rodrigues A., Rodrigues –Reinoso E. Kinetics of the formation of graphite oxide // *Carbon*. 1975. V. 13. № 6. P. 461–464.

80. Lee D.W., Seo J.W. Formation of Phenol Groups in Hydrated Graphite Oxide // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 25. P. 12483–12486.

81. Lv Y., Tao C.-A., Wang J., Long Y., Zhu H., Tong X., Li H., Zhang Y. Study of Influence of Acid Ratios in the Oxidation Process on the Structures of Chemically Converted Graphene // *Graphene*. 2013. V. 1. № 1. P. 51–57.

82. Song J., Wang X., Chang C.-T. Preparation and Characterization of Graphene Oxide // *J. Nanomaterials*. 2014. V. 2014. P. 1–6.

83. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors // *Science*. 2008. V. 319. № 5867. P. 1229–1232.

84. Aboutalebi S.H., Gudarzi M.M., Zheng Q.B., Kim J.-K. Spontaneous Formation of Liquid Crystals in Ultralarge Graphene Oxide Dispersions // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 15. P. 2978–2988.

85. Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li C., Ye M. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 15. P. 3514–3520.

86. Cravotto G., Cintas P. Sonication-assisted fabrication and post-synthetic modifications of graphene-like materials // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 18. P. 5246–5259.

87. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotube to produce graphene nanoribbons // *Nature*. 2009. V. 458. P. 872–876.

88. Wei T., Fan Z., Luo G., Zheng C., Xie D. A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite by microwave irradiation // *Carbon*. 2009. V. 47. № 1. P. 337–339.

89. Gao W., Majumder M., Alemany L.B., Narayanan T.N., Ibarra M.A., Pradhan B.K., Ajayan P.M. Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. V.6. № 3. P. 1821–1826.

90. Wojtoniszak M., Mijowska E. Controlled oxidation of graphite to graphene oxide with novel oxidants in a bulk scale // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. № 11. P. 1248 (7 p).

91. Яковлев А.В., Финаенов А.И., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В. Термически расширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения // *Ж. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 11. С. 1761–1771.

92. Pumera M. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoid // *Electrochem. Commun.* 2013. V. 36. P. 14–18.

93. Su C.-Y., Lu A.-Y., Xu Y., Chen F.-R., Khlobystov A.N., Li L.-J. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 3. P. 2332–2339.

94. Peña-Méndez E., Havel J., Patočka J. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine // *J. Appl. Biomed.* 2005. V. 3. P. 13–24.

95. Lü M.J., Li J., Yang X.Y., Zhang C.A., Yang J., Hu H., Wang X.B. Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection // *Chinese Sci. Bulletin.* 2013. V. 58. № 22. P. 2698–2710.

96. Zhang Z.-B., Nie W.-B., Li Q., Xiong G.-X., X.-H.Cao, Y.-H.Liu. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by carboxyl-rich hydrothermal carbon spheres through low-temperature heat-treatment in air // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. V. 298. № 1. P. 361–368.

97. Hofmann U., Holst R. Über die Saurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1939. V. 72. № 4. P. 754–771.

98. Clauss A., Plass R., Boehm H.-P., Hofmann U. Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxys // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1957. B. 291. S. 205–220.

99. Yang S.T., Chang Y., Wang H., Liu G., Chen S., Wang Y., Liu Y., Cao A. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu²⁺ removal // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 351. № 1. P. 122–127.

100. Wu W.Q., Yang Y., Zhou H.H., Ye T.T., Huang Y.Z., Liu R., Kuang F.Y. Highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using graphene oxide // *Water Air Soil Poll.* 2013. V. 224. № 1. P. 1372 (8 p).

101. Huang Z.H., Zheng X., Lv W., Wang M., Yang Q. H., Kang F. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 7558–7562.

102. Madadrang C.J., Kim H.Y., Gao G., Wang N., Zhu J., Feng H., Gorring M., Kasner M.L., Hou S. Adsorption behavior of EDTA-graphene oxide for Pb (II) removal // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. P. 1186–1193.

103. Zhao G., Li J., Ren X., Chen C., Wang X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. № 24. P. 10454–10462.

104. Sitko R., Turek E., Zawisza B., Malicka E., Talik E., Heimann J., Gagor A., Feist B., Wrzalik R. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 5682–5689.

105. Sun Y., Wang Q., Chen C., Tan X., Wang X. Interaction between Eu(III) and Graphene Oxide Nanosheets Investigated by Batch and Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and by Modeling Techniques // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 11. P. 6020–6027.

106. Zhang K., Dwivedi V., Chi C.Y.J., Wu J.S. Graphene oxide /ferric hydroxide composites for efficient removal of As from drinking water // *J Hazard. Mater.* 2010. V. 182. P. 162–168.

107. Mishra A.K., Ramaprabhu S. Ultrahigh arsenic sorption using iron oxide-graphene nanocomposite supercapacitor assembly // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. № 10. P. 104315–6.

108. Zhu J., Wei S., Gu H., Rapole S.B., Wang Q., Luo Z., Haldolaarachchige N., Young D.P., Guo Z. One-Pot Synthesis of Magnetic Graphene Nanocomposites Decorated with Core@Double-shell Nanoparticles for Fast Chromium Removal // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 2. P. 977–985.

109. Romanchuk A.Yu., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M. Graphene oxide for effective radionuclide removal // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 2321–2327.

110. Li Y., Zhang P., Du Q., Peng X., Liu T., Wang Z., Xia Y., Zhang W., Wang K., Zhu H., Wu D. Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 363. № 1. P. 348–354.

111. Lakshmi J., Vasudevan S. Graphene – a promising material for removal of perchlorate (ClO_4^-) from water // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. V. 20. № 8. P. 5114–5124.

112. Liu L., Li C., Bao C., Jia Q., Xiao P., Liu X., Zhang Q. Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II) // *Talanta.* 2012. V. 93. P. 350–357.

113. Fan L., Luo C., Sun M., Li X., Qiu H. Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites // *Colloids Surf. B.* 2013. V. 103. P. 523–529.

114. Musico Y.L.F., Santos C.M., Dalida M.L.P., Rodrigues D.F. Improved removal of lead(II) from water using a polymer-based graphene oxide nanocomposite // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. № 11. P. 3789–3796.

115. Song W., Hu J., Zhao Y., Shao D., Li J. Efficient removal of cobalt from aqueous solution using β -cyclodextrin modified graphene oxide // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 9514–9521.

116. Hao L., Song H., Zhang L., Wan X., Tang Y., Lv Y. SiO_2 /graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 369. № 1. P. 381–387.

117. Gao H., Sun Y., Zhou J., Xu R., Duan H. Mussel-Inspired Synthesis of Polydopamine-Functionalized Graphene Hydrogel as Reusable Adsorbents for Water Purification // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 5. № 2. P. 425–432.

118. Li J., Zhang S., Chen C., Zhao G., Yang X., Li J., Wang X. Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 9. P. 4991–5000.

119. Nandi D., Gupta K., Ghosh A.K., De A., Banerjee S., Ghosh U.C. Manganese-incorporated iron(III) oxide-graphene magnetic nanocomposite: synthesis, characterization, and application for arsenic(III) sorption from aqueous solution // J. Nanoparticle Res. 2012. V. 14. № 12. P. 149–162.

120. Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.-C., Kim K.S. Water-Dispersible Magnetite-Meduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal // ACS Nano. 2010. V. 4. № 7. P. 3979–3986.

121. Peng F., Luo T., Qiu L., Yuan Y. An easy method to synthesize graphene oxide-FeOOH composites and their potential application in water purification // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 6. P. 2180–2185.

122. Zhu J., Sadu R., Wei S., Chen D.H., Haldolaarachchige N., Luo Z., Gomes J.A., Young D.P., Guo Z. Magnetic Graphene Nanoplatelet Composites toward Arsenic Removal // J. Solid State Sci. Technol. 2012. V. 1. № 1. M1–M5.

123. Varma S., Sarode D., Wakale S., Bhanvase B.A., Deosarkar M.P. Removal of Nickel from Waste Water Using Graphene Nanocomposite // Int. J. Chem. Phys. Sci. 2013. V. 2. Spec. Iss. P. 132–139.

124. Cheng H., Zeng K., Yu J. Adsorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide nanosheets supported on sepiolite // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. V. 298. № 1. P. 599–603.

125. Yang T., Liu L.-H., Liu J.-W., Chen M.-L., Wang J.-H. Cyanobacterium metallothionein decorated graphene oxide nanosheets for highly selective adsorption of ultra-trace cadmium // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 21909–21916.

126. Deng X., Lü L., Li H., Luo F. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method // J. Hazard. Mater. 2010. V. 183. № 1–3. P. 923–930.

127. Zhao G., Wen T., Yang X., Yang S., Liao J., Hu J., Shao D., Wang X. Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 6182–6188.

128. Sun P., Zhu M., Wang K., Zhong M., Wei J., Wu D., Xu Z., Zhu H. Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes // ACS Nano. 2013. V. 7. № 1. P. 428–437.

129. Bai H., Li C., Wang X., Shi G. On the Gelation of Graphene Oxide // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 13. P. 5545–5551.

130. Нгуен Х.В., Тун Н.М., Крюков А.Ю., Извольский И.М., Раков Э.Г. Зависимость “растворимости” окисленных углеродных наноматериалов от кислотности водных растворов // Ж. физич. химии. 2014. Т. 88. С. 1396–1400.

131. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов // под. ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. 654 с.

132. Clearfield A., Vaughan Ph. A. The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate // Acta crystallogr. 1956. V. 9. № 7. P. 555–558.

133. Scholz J., Scholz K (nee Bohme)., McQuillan A.J. In Situ Infrared Spectroscopic analysis of the water modes of $[\text{Zr}(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ during the thermal dehydration of $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 7733–7741.

134. Muha J. M., Vaughan Ph. A. Structure of the complex ion in aqueous solutions of zirconyl and hafnyl oxyhalides // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 194–199.

135. Ермаков А. Н., Маров И. Н., Баляева В. К. Свойства водных растворов оксихлорида циркония // Ж. неорг. хим. 1963. Т. 8. № 7. С. 845.

136. Larsen E. M., Wang P. The ion exchange of zirconium and hafnium in perchloride acid with amberlite IR-120 // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6223–6229.

137. Matyevic E., Mthai K. G., Kerker M. Detection of metal ion hydrolysis by coagulation. V. Zirconium // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 1799.

138. Зайцев Л. М. О гидроокисях циркония // Ж. неорг. хим. 1966. Т. 11. Вып. 7. С. 900.
139. Clearfield A. Crystalline hydrous zirconia // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 1. P. 146–148.
140. Anderson M.A., Cudero A.I., Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practice: will it compete? // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 12. P. 3845–3856.
141. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization // Progr. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 8. P. 1388–1442.
142. Noked M., Soffer A., Aurbach D. The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 7–8. P. 1563–1578.
143. Hunter R.J. Foundations of Colloid Science. 2nd ed., New York; Oxford University Press Inc. Oxford. 2001. P. 806.
144. Dermentzis K., Ouzounis K. Continuous capacitive deionization-electrodialysis reversal through electrostatic shielding for desalination and deionization of water // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. № 24. P. 7123–7130.
145. Welgemoed T.J., Schutte C.F. Capacitive Deionization Technology TM: An alternative desalination technology // Desalination. 2005. V. 183. P. 327–340.
146. Villar I., Roldan S., Ruiz V., Granda M., Blanco C., Menéndez R., Santamaria R. Capacitive Deionization of NaCl Solutions with Modified Activated Electrodes // Energy Fuel. 2010. V. 24. № 6. P. 3329–3333.
147. Mossad M., Zou L. A study of the capacitive deionization performance under various operational conditions // J. Hazard. Mater. 2012. V. 213–214. P. 491–497.

148. Demirer O.N., Naylor R.M., Rios Perez C.A., Wilkes E., Hidrovo C. Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water // *Desalination*. 2013. V. 314. P. 130–138.

149. Lee J.-B., Park K.-K., Eum H.M., Lee C.-W. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization // *Desalination*. 2006. V. 196. № 1–3. P. 125–134.

150. Allison R.P. High water recovery with electro dialysis reversal, General Electric water & process technologies // *Proc. American Water Works Assoc. Membrane Processes Conf.*, Baltimore. Aug 1–4. 1993.

151. Barman I., Lee T., Heo G., Suh N.P. Capacitive deionization process with decoupled charging and discharging flow schemes // *Proc. 5th Int. Conf. Axiomatic Design*. Campus de Caparica. 2009. P.185–192.

152. Hou C.-H., Liang C., Yiacoumi S., Dai S., Tsouris C. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 302. № 1. P. 54–61.

153. Leonard K.C., Genthe J.R., Sanfilippo J.L., Zeltner W.A., Anderson M.A. Synthesis and characterization of asymmetric electrochemical capacitive deionization materials using nanoporous silicon dioxide and magnesium doped aluminum oxide // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. № 22. P. 5286–5291.

154. Porada S., Bryjak M., van der Wal A., Biesheuvel P.M. Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 75. P. 148–156.

155. Бисхейвель П.М., Фу Й., Базант М.З. Электрохимия и емкостное заряджение пористых электродов в асимметричных многокомпонентных электролитах // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 6. С. 645–658.

156. Lado J.J., Wouters J.J., Tejedor-Tejedor M.I., Anderson M.A., García-Calvo E. Asymmetric Capacitive Deionization Utilizing Low Surface Area Carbon Electrodes Coated with Nanoporous Thin-Films of Al₂O₃ and SiO₂ // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 8. E71–E78.

157. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., Gerya V.O., Izvol'skii I.M., Rakov E.G., Preparation of a platelike carbon nanomaterial using MgO as a template // *Inorg. Mater.* 2012. V.48. № 3. P. 244–248.

158. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., Izvol'skii I.M., Rakov E.G. Preparation of carbon nanomaterials through CH₄ pyrolysis on (Co + Mo)/MgO catalysts with different metal contents // *Inorg. Mater.* 2013. V.49. № 3. P. 252–256.

159. Wang X., Bai H., Shi G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 16. P. 6338–6342.

160. Du D., Liu J., Zhang X., Cui X., Lin Y. One-step electrochemical deposition of a graphene-ZrO₂ nanocomposite: Preparation, characterization and application for detection of organophosphorus agents // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 8032–8037.

161. Liu J., Meng X., Hu Y., Banis M., Geng D., Cai M., Li R., Sun X. Controlled Synthesis of Zirconium Oxide on Graphene Nanosheets by Atomic Layer Deposition and its Growth Mechanism // *Carbon.* 2013. V. 52. P. 74–82.

162. Gong J., Miao X., Wang H., Song D. Facile synthesis of zirconia nanoparticles-decorated graphene hybrid nanosheets for an enzymeless methyl parathion sensor // *Sens. Actuators.* 2012. V. 162. № 1. P. 341–347.

163. Giri S., Ghosh D., Das C.K. Growth of Vertically Aligned Tunable Polyaniline on Graphene/ZrO₂ Nanocomposites for Supercapacitor Energy-Storage Application // *Advanced Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 9. P. 1312–1324.

164. Brown P.L., Curti E., Grambow B., Ekberg C. Chemical Thermodynamics of Zirconium. Chemical Thermodynamics Series. Ed. by F.J. Mompean, J.Perrone, M.Illemassene // OED Nuclear Energy Agency. 2005. V. 8. P. 512.

165. Rijnten H.T. Zirconia // PhD Thesis. Technische Hogeschool Delft. 1971. P. 148.

166. Rothe J., Walthers C., Brendebach B., Buchner S., Fuss M., Denecke M.A., Geckeis H. A combined XAFS, ESI TOF-MS and LIBD study on the formation of polynuclear Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) species // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 190. № 1. P. 1–6.

167. Блюменталь У.Б. Химия циркония. // Пер. с англ. под ред. Л.Н. Комиссаровой и В.И. Спицына. М.: Изд-во иностранной литературы. 1963. С. 345.

168. Нгуен Ч.Х., Нгуен М.Т., Раков Э.Г. Исследование кислотной функционализации углеродных нановолокон // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. С. 1195–1201.

169. Нгуен М.Т., Нгуен Ч.Х., Иванов И.Г., Баронин И.В., Раков Э.Г. Получение катализаторов синтеза углеродных нанотрубок методом «мокрого сжигания» в непрерывнодействующих аппаратах // Ж. прикл. Химии. 2009. Т. 82. № 5. С. 711–714.

170. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 1. P. 62–69.

171. Helden A.K.Van., Jansen J.W., Vrij A. Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 81. № 2. P. 354–368.

172. Blaaderen A.Van., Geest J.Van., Vrij A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalcoxysilanes: Particle formation and growth mechanism // J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 154. № 2. P. 481–501.

173. Büchel C., Grün M., Unger K.K., Matsumoto A., Kazuo T. Tailored syntheses of nanostructured silica: Control of particle morphology, particle size and pore size // Supramol. Sci. 1998. V. 5. № 3. P. 253–259.

174. Bogush G.H., Tracy M.A., Zukovski IV C.F. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. № 1. P. 95–106.

175. Fuertes A.B. Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 12. P. 3085–3088.

176. Cendrowski K., Chen X., Zielinska B., Kalenczuk R.J., Rummeli M.H., Büchner B., Klingeler R., Borowiak-Palen E. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting nanocrystalline titania // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. № 11. P. 5899–5908.

177. Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K., Sharma U., Ahalawat S. Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials // *Nanomater. Nanotechnol.* 2011. V. 1. № 1. P. 44–51.

178. Balabanova E. Silica nanoparticles produced by thermal arc plasma. Modelling // *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 2003. V. 5. № 3. P. 679–686.

179. Mostajeran B.G., Mendoza N., Proulx P. Synthesis of SiO₂ Nanoparticles in RF Plasma Reactors: Effect of Feed Rate and Quench Gas Injection // *Int. J. Chem. React. Engin.* 2006. V. 4. № 1. P. 1–17.

180. He G., Evers S., Liang X., Cuisinier M., Garsuch A., Nazar L.F. Tailoring Porosity in Carbon Nanospheres for Lithium Sulfur Battery Cathodes // *ACS Nano.* 2014. V. 7. № 12. P. 10920–10930.

181. Fang X., Liu S., Zang J., Xu C., Zheng M.S., Dong Q.F., Sun D., Zheng N. Precisely controlled resorcinol–formaldehyde resin coating for fabricating core–shell, hollow, and yolk–shell carbon nanostructures // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 15. P. 6908–6916.

182. Shin E.S., Kim M.S., Cho W.I., Oh S.H. Sulfur/graphitic hollow carbon sphere nanocomposite as a cathode material for high-power lithium-sulfur battery // *Nanoscale Research Lett.* 2013. V. 8. № 1. P. 343–354.

183. Böttger-Hiller F., Kempe P., Cox G., Panchenko A., Janssen N., Petzold A., Thurn-Albrecht T., Borchardt L., Rose M., Kaskel S., Georgi C., Lang H., Spange S. Twin polymerization at Spherical Hard Templates: An Approach to Size-Ajustable Carbon Hollow Spheres with Micro- and Mesoporous Shells // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013. V. 52. № 23. P. 6088–6091.

184. Liu X., Zhou L., Zhao Y., Bian L., Feng X., Pu Q. Hollow, Spherical Nitrogen-Rich Porous Carbon Shells Obtained from a Porous Organic Framework for the Supercapacitor // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. № 20. P. 10280–10287.

185. Wan Y., Min Y.-L., Yu S.-H. Synthesis of Silica/Carbon Encapsulated Core–Shell Spheres: Templates for Other Unique Core–Shell Structures and Applications in In Situ Loading of Noble-Metal Nanoparticles // *Langmuir*. 2008. V. 24. №. 9. P. 5024–5028.

186. Brun N., Sakaushi K., Yu L., Giebeler L., Eckert J., Titirici M.M. Hydrothermal carbon-based nanostructured hollow spheres as electrode materials for high-power lithium–sulfur batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 16. P. 6080–6087.

187. Chen X., Kierzek K., Gendrowski K., Pelech I., Zhao X., Feng J., Kalenczuk R.J., Tang T., Mijowska E. CVD generated mesoporous hollow carbon spheres as supercapacitors // *Colloids Surf. A*. 2012. V. 396. P. 246–250.

188. Wilgosz K., Chen X., Kierzek K., Machnikowski J., Kalenczuk R.J., Mijowska E. Template method synthesis of mesoporous carbon spheres and its applications as supercapacitors // *Nanoscale Research Lett.* 2012. V. 7. № 1. P. 269–273.

189. Su F., Zhao X.S., Wang Y., Wang L., Lee J.Y. Hollow carbon spheres with a controllable shell structure // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. № 45. P. 4413–4419.

190. Давыдов С.Ю., Крюков А.Ю., Геря В.О., Извольский И.М., Раков Э.Г. Получение пластинчатого углеродного наноматериала с использованием MgO матричным методом // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. № 3. С. 297–301.

191. Hussain S.T., Iqbal M. Pyrolysis of methane by catalytic properties exhibited by ceramics // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2011. V. 90. № 2. P. 106–111.

192. Brüggert M., Hu Z., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon. VI. Influence of temperature using methane as a carbon source // *Carbon*. 1999. V. 37. № 12. P. 2021–2030.

193. Cullis C.F., Manton J.E., Thomas G.B., Wilman H. The Structure and Crystal Growth of Carbon Deposits Formed by Pyrolysis of some Hydrocarbons and Chlorohydrocarbons // *Acta. Cryst.* 1959. V. 12. № 5. P. 382–384.

194. El-Deen A.G., Barakat N.A.M., Khalid K.A., Kim H.Y. Hollow carbon nanofibers as an effective electrode for brackish water desalination using the capacitive deionization process // *New J. Chem.* 2014. V. 38. P. 198–205.

195. Breen C., Thompson G., Webb M. Preparation, thermal stability and decomposition routes of clay/Triton-X 100 composites // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 3159–3165.

196. Wilamasiri Y., Zou L. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance // *Carbon*. 2013. V. 59. P. 464– 471.

197. Kanazhevskii V.V., Shmachkova V. P., Kotsarenko N. S., Kolomiichuk V.N., Kochubei D.I. Changes in the zirconium local surrounding on ligand substitution in solutions // *J. Struct. Chem.* 2006. V. 47. № 5. P. 860–868.

198. FOCT 20298–74.

199. FOCT 20301-74.