



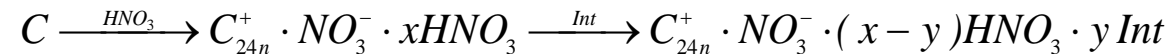
ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3 В СОИНТЕРКАЛАТЕ НИТРАТА ГРАФИТА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Одарюк В.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

v.odaryuk@gmail.com

Интеркалированный графит - прекурсор графеновых наночастиц. Среди других соединений интеркалирования графита с кислотами Бренстеда нитрат графита (НГ) является одним из самых неустойчивых. При контакте образцов НГ с окружающей средой активно протекает процесс деинтеркалирования, сопровождающийся структурными перестройками внутри графитовой матрицы вплоть до образования остаточных соединений нитрата графита, содержащих незначительное количество интеркаланта. Повышение стабильности НГ достигается путем введения в структуру органических соинтеркалантов – например, сложных эфиров органических кислот с образованием соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ):



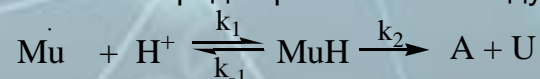
где n – номер стадии интеркалирования, Int – органический соинтеркалант

Постепенное деинтеркалирование ССНГ при хранении на воздухе сопровождается структурной реорганизацией и уменьшением содержания азотной кислоты внутри графитовой матрицы. В водных суспензиях, приготовленных из такого ССНГ, количество HNO_3 , высвобождаемой в водную часть, будет также уменьшаться. Таким образом, на основании протонной активности суспензий можно косвенно судить об изменении стабильности ССНГ при экспонировании их на воздухе.

Цель работы: изучить изменение протонной активности ССНГ с бутилацетатом при экспонировании интеркалата на воздухе в течение времени.

Метод исследования – кинетический. Протонную активность оценивали в реакции разложения мурексида под действием H^+ , высвобождающихся из матрицы ССНГ. Для этого из точного количества ССНГ (свежеприготовленного или экспонированного на воздухе в течение определенного времени) готовили суспензию, из которой отбирали водную часть. Далее точный объем водной части прибавляли к раствору мурексида и спектрофотометрически наблюдали за расходом последнего.

Разложение мурексида в кислой среде протекает по следующему механизму:



где Mu^- , MuH , A и U – анион мурексида, пурпуровая кислота, аллоксан и урамил соответственно.

В условиях $\text{C}(\text{HNO}_3) \geq \text{C}(\text{Mu}^-)$ в 10 и более раз разложение мурексида протекает как реакция псевдопервого порядка и может быть охарактеризована эффективной константой скорости k_{eff} (c^{-1}): $k_{\text{eff}} = k[\text{H}^+]$

Зависимость между кинетическими параметрами реакции и количеством H^+ в реакционной системе позволяет использовать реакцию разложения мурексида как инструмент для непрямой оценки концентрации протонов (источник протонов – HNO_3 внутри графитовой матрицы и на поверхности ССНГ)

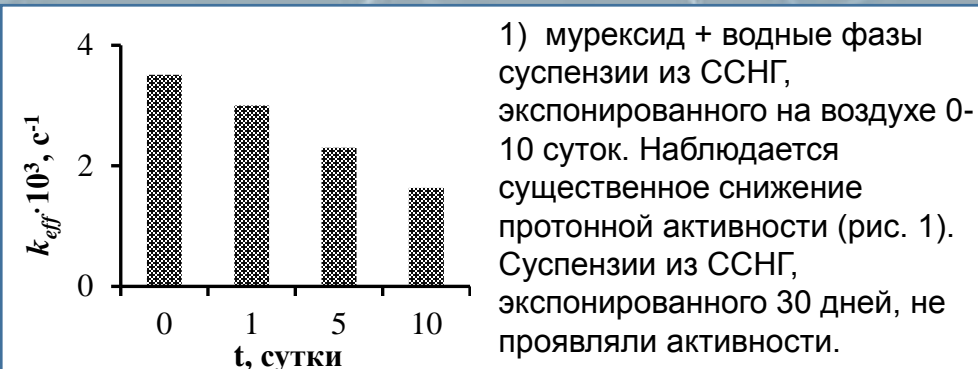


Рис. 1. Изменение k_{eff} реакции разложения мурексида в присутствии водной фазы суспензии ССНГ при различном времени экспонирования ССНГ на воздухе. $C_0(\text{СШГ}) = 5 \text{ мг/мл}$ во всех опытах.

1) мурексид + водные фазы суспензии из ССНГ, экспонированного на воздухе 0-10 суток. Наблюдается существенное снижение протонной активности (рис. 1). Суспензии из ССНГ, экспонированного 30 дней, не проявляли активности.

2) мурексид + водные фазы ССНГ, полученные с помощью дополнительной УЗ-обработки. Такие суспензии демонстрируют способность разлагать мурексид с заметной скоростью на протяжении 60 суток экспонирования образца ССНГ на воздухе (рис. 2). Скорость разложения Mu^- в присутствии таких суспензий также снижается при хранении образца на воздухе (рис. 3).

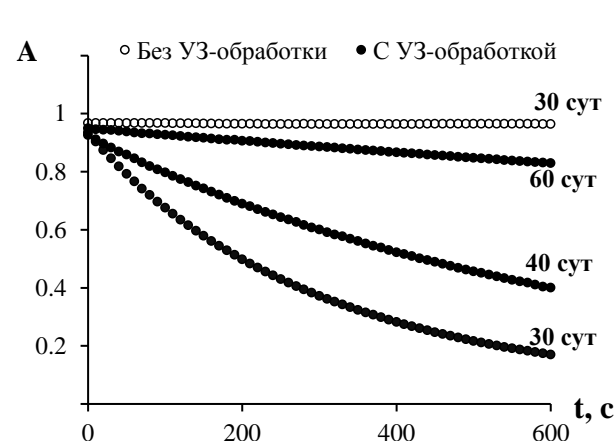


Рис. 2. Кинетические кривые расходования мурексида в присутствии суспензии на основе экспонированного на воздухе ССНГ без УЗ-обработки и с УЗ-обработкой

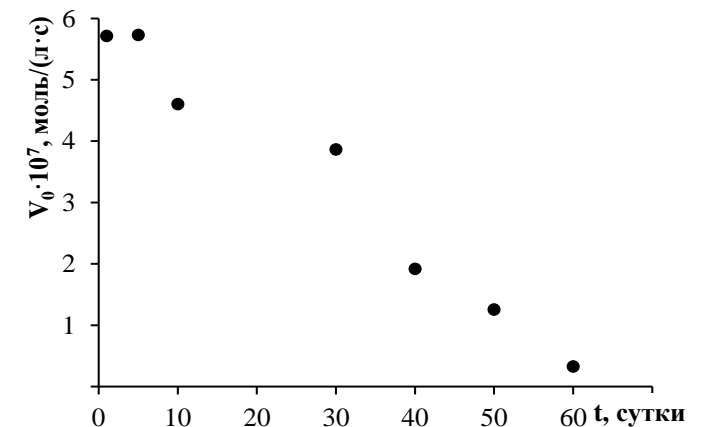


Рис. 3. Изменение начальной скорости разложения мурексида в присутствии обработанной УЗ водной суспензии ССНГ от времени предварительного экспонирования ССНГ на воздухе

Вывод: для исследования процессов деинтеркалирования азотной кислоты из межслоевого пространства ССНГ предложен метод, базирующийся на определении кинетических параметров модельной реакции разложения мурексида в присутствии водной фазы суспензии ССНГ.