

Научная статья

УДК 54.057, 54.058

DOI: 10.15372/KhUR2025629

EDN: YXAPPO

Синтез и применение наноуглеродных материалов в экологических целях

З. А. МАНСУРОВ^{1,2}, М. А. СЕЙТЖАНОВА², С. АЗАТ^{1,3}

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

E-mail: zmansurov@kaznu.kz, makpal_90.90@mail.ru[✉], seytkhan.azat@gmail.com

Аннотация

Представлены результаты исследований, проведенных в Институте проблем горения (Алматы, Казахстан), по синтезу наноуглеродных материалов и их применению в экологических целях. Разработаны методики получения наноуглеродных материалов из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха (графенов и активированного угля соответственно), изучены их физико-химические свойства и возможность практического использования синтезированных материалов. Исследования графенов методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния позволили проанализировать состав функциональных групп поверхности и структурные особенности материала, состоящего из смеси аморфного углерода и графена, соотношение которых зависит от метода синтеза. При увеличении количества щелочного агента повышается содержание графенового компонента в структуре углеродного материала. По данным сканирующей электронной микроскопии охарактеризованы пористая структура и морфология карбонизованных материалов из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха. Наноуглеродные графеновые структуры и активированный уголь, синтезированные из отходов растительного сырья, показали хорошие адсорбционные свойства для опреснения морской воды и сорбции токсичных газов.

Ключевые слова: углерод, наноматериал, сорбция, пористость, графен

Финансирование: исследования по синтезу и применению углеродных материалов для очистки от токсичных газов выполнены при финансовой поддержке программы НАТО “Наука ради мира и безопасности” в рамках проекта “Валоризация отходов биомассы с целью создания высокоэффективных материалов для химической, биологической, ядерной и радиологической защиты” (код проекта G5636).

Для цитирования: Мансуров З. А., Сейтжанова М. А., Азат С. Синтез и применение наноуглеродных материалов в экологических целях // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 47–58. DOI: 10.15372/KhUR2025629. EDN: YXAPPO.

Synthesis and application of of nanocarbon materials for environmental purposes

Z. A. MANSUROV^{1,2}, M. A. SEITZHANOVA²✉, S. AZAT^{1,3}

¹*Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan*

²*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

³*Kazakh National Research Technical University named after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan*

E-mail: zmansurov@kaznu.kz, makpal_90.90@mail.ru✉, seytkhan.azat@gmail.com

Abstract

The results of studies conducted at the Institute of Combustion Problems (Almaty, Kazakhstan) on the synthesis of nanocarbon materials and their application for environmental purposes are presented. The procedures have been developed for obtaining nanocarbon materials from rice husk and walnut shells (graphenes and activated carbon, respectively), the physicochemical properties of the synthesised materials and the possibility of their practical use are studied. Graphene investigation by infrared and Raman spectroscopy allowed us to analyse the surface functional groups and the structural features of the material composed of a mixture of amorphous carbon and graphene, the ratio between these components depending on synthesis method. With an increase in the amount of the alkaline agent, the content of graphene component in the structure of carbon material increases. The porous structure and morphology of carbonised materials from rice husk and walnut shells were characterised according to the data of scanning electron microscopy. Nanocarbon graphene structures and activated carbon synthesised from the waste plant materials have demonstrated good adsorption properties for sea water desalination and sorption of toxic gases.

Keywords: carbon, nanomaterial, sorption, porosity, graphene

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы – наноструктурированные углеродные вещества, состоящие в основном из углерода с размером частиц/пор менее 100 нм. Применение углеродных наноматериалов в области экологии заслуживает пристального внимания, поскольку они могут быть эффективны для решения многих проблем, связанных с загрязнением окружающей среды и изменением климата. В данной работе представлены два вида наноструктурированных углеродных материала, синтезированных из отходов растительного сырья (из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха), и возможные области их применения: для опреснения воды и адсорбционной очистки воздуха.

Графен – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой плоский двумерный слой правильных шестиугольников из

атомов углерода в sp^2 -гибридном состоянии. Графен схематично представляет собой лист в виде гексагональных сот толщиной в один атом углерода и считается одним из наиболее перспективных материалов, открытых в последнее время. С точки зрения практического использования графен интересен для многофункциональных задач – от энергетики и охраны окружающей среды до здравоохранения [1–3]. На сегодняшний день появляются новые методы получения графена с использованием нетрадиционных и недорогих прекурсоров. Возобновляемые и устойчивые ресурсы в виде биомассы рассматриваются как разумные варианты сырья для получения прекурсора графена. Подобные подходы для получения графеновых материалов из рисовой шелухи (rice husk, RH) были недавно рассмотрены в [4]. Рисовая шелуха – это внешняя оболочка рисовых зерен, и она представляет собой один из наиболее доступных сель-

скохозыяйственных отходов во многих странах-производителях риса. Использование РН непосредственно для производства и синтеза материалов с добавленной стоимостью является осуществимой стратегией для решения проблемы утилизации и снижения затрат на переработку отходов [5].

Другим очень ценным углеродсодержащим прекурсором может служить скорлупа грецкого ореха (N). Данный вид растительного сырья характеризуется высоким содержанием углеродного компонента и очень малым количеством зольных веществ, что служит благоприятным фактором при переработке данного сырья в углеродные сорбенты, поскольку позволяет снизить расходы на извлечение минералов из готового продукта. Скорлупа грецкого ореха является одним из наиболее перспективных растительных материалов для активированных углей, которые используются в пищевой промышленности и медицине. Активированные угли, полученные из указанного растительного сырья, характеризуются высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой, поэтому считаются одними из наиболее перспективных промышленных адсорбентов [6].

До настоящего времени актуальным остается разработка оптимальных параметров технологии получения углеродных материалов из указанных видов природного сырья, исследование особенностей их структурного строения, свойств поверхности и морфологии, а также изучение взаимосвязи этих свойств с практическим потенциалом конечных продуктов.

Цель данной работы – использование доступного растительного сырья (рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха) для синтеза графена и активированного угля соответственно, изучение морфологических и физико-химических свойств образцов, а также исследование перспективы применения синтезированных наноуглеродных материалов в качестве пористых мембран для опреснения воды и фильтров для очистки воздуха от токсичных газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза графена и изготовления мембран использованы следующие материалы: рисовая шелуха, гидрооксид натрия, гидрооксид калия, пероксид водорода, полиэтиленимин (PEI), *N*-метил-2-пирролидон, поливинилпирролидон (PVP).

Для синтеза активированного угля применяли следующие материалы и реактивы: скорлупа грецкого ореха, 70%-ная фосфорная кислота, вода дистиллированная. Для получения газовых фильтров активированный уголь пропитывали растворами нитратов меди, кобальта и никеля.

Обессоливающие свойства мембран были протестированы для растворов солей: NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ и $MgSO_4$.

Методы исследования

Исследование функциональных групп на поверхности материалов проводили методом ИК-спектроскопии (0.5–0.8 мас. % в KBr) с использованием спектрометра Nicolet 5700 (Thermo Electron, США) в диапазоне волновых чисел 3600–400 cm^{-1} .

Изображения локальных участков поверхности получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового микроскопа FEI Inspect™ S50 (Thermo Fisher Scientific, США) с режимом низкого вакуума для промышленных целей с возможностями получения высокого разрешения при использовании термоэмиссионной электронной оптики.

Структуру углеродных наноматериалов изучали методом комбинационного рассеивания (КР-спектроскопия или рамановская спектроскопия). Спектры получали на рамановском микроскопе NRS-3100 (Jasco, США). Линия Ar^+ лазера с водяным охлаждением длиной волны 514 нм, направленная с мощностью 4 МВт на образец, была введена во встроенный микроскоп Olympus и сфокусирована на пятно диаметром приблизительно 2 мкм с помощью объектива 100×. Для подавления лазерной линии возбуждения использовался голографический режекторный фильтр. Комбинационное рассеяние света регистрировали с помощью охлаждаемого ПЗС-детектора фотонов с разрешением 1024 × 128 пикселей (Andor DU401BVI). Для обеспечения воспроизводимости измерения комбинационного рассеяния света повторяли по меньшей мере трижды. Для калибровки использовали циклогексан.

Состав профильтрованных через мембраны растворов изучали с помощью атомно-абсорбционного пламенно-эмиссионного спектрофотометра AA-6200 (Shimadzu, Япония) в Центре физико-химических исследований и анализа (Алматы, Казахстан) при следующих режимах дискретизации: оптическая система – двухлучевая, монохроматор – Черни–Тернера, спектральный

диапазон – 190–900 нм, спектральный промежуток – 0,2, 0,7 нм (переключение вручную), корректор фона – дейтерий, одновременное включение (один работает, другой греет).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез графена

Углеродсодержащие материалы, состоящие из графеновых слоев, были получены из рисовой шелухи (РН) методом “сверху вниз”, следуя четырехэтапной стратегии: предварительная карбонизация, десиликация, химическая активация и эксфолиация. Сначала РН несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления примесей, а затем сушили при температуре 383 К в течение 1 ч. После этого РН предварительно карбонизировали в течение 45 мин во вращающемся реакторе в атмосфере аргона при температуре в диапазоне 523–573 К и расходе газа 5 см³/мин. Полученный предварительно карбонизированный материал из рисовой шелухи (CRH) десилицировали путем обработки 60 г CRH раствором 1 М NaOH в количестве 3 л при 353 К в течение 3 ч. Суспензию от раствора отделяли декантированием, промывали до нейтрального pH и высушивали в печи (383 К, 2 ч). Для активации десилицированный образец смешивали с измельченным KOH при варьировании соотношений углерода и KOH (1 : 4 и 1 : 5). Смеси уплотняли в железном тигле и отжигали при 1123 К в течение 2 ч в атмосфере Ar. После активационной обработки полученные образцы, помеченные как Gr(1/4) и Gr(1/5) соответственно, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили при 373 К в течение 24 ч. Образец Gr(1/4) подвергали процессу эксфолиации для удаления аморфного углерода путем обработки материала раствором 37 об. % H₂O₂ в течение 48 ч, после чего его промывали и высушивали. Выход продукта составлял ~3 мас. % от общей массы РН и гидроксида калия [7–9].

Изготовление графенсодержащей мембраны

Мембраны из углерода, модифицированного полиэтиленимином (PEI), были получены методом иммерсионного осаждения (технология NIPS). Технический углерод также использовался в качестве углеродной модели для сравнения. Сначала в колбу добавляли 0,41 г PEI и 1,95 мл N-метил-2-пирролидона (NMP) и нагревали при

температуре около 323 К и перемешивании в течение 18 ч для получения однородного раствора полимера. Затем 0,1 г образца графена (Gr(1/4) или Gr(1/5)) диспергировали в небольшом количестве NMP (1 мл) и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин для получения однородной дисперсии и добавляли к суспензии PEI. После этого к дисперсной суспензии (PEI – графен) добавляли 0,1 г поливинилпирролидона (PVP) и осторожно перемешивали в течение 1 ч до получения однородной суспензии. Полученную суспензию дегазировали ультразвуком для удаления захваченных пузырьков воздуха. Однородный раствор для литья разливали по стеклянной пластине, доводя толщину слоя до 400 мкм, и погружали в ванну с водой для коагуляции. Полученную мембрану выдерживали в коагуляционной ванне в течение 24 ч для обеспечения полной инверсии фаз.

Исследование синтезированных графенов

Результаты элементного анализа графически представлены на рис. 1, а. Видно, что карбонизация РН при 1123 К в сочетании с химической активацией (образец Gr(1/4)) приводит к увеличению содержания углерода до ~75 мас. % по сравнению с продуктом карбонизации без щелочного активирования (образец CRH), содержащим ~55 мас. % углерода. Кроме того, образец Gr(1/4) характеризуется меньшей концентрацией водорода. Эта особенность была выявлена также с помощью ИК-спектроскопии (см. рис. 1, б). Спектр CRH характеризуется набором сигналов, относимых к различным функциональным группам: полосы поглощения (п. п.) низкой интенсивности около 3000 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями алифатических и ароматических связей C–H, в то время как в диапазоне средних частот (1700 и 1000 см⁻¹) наблюдается широкий набор пиков, связанных с перекрытием п. п. адсорбции углеродного скелета (режимы растяжения и изгиба C=O, C=C, C–C, C–H, C–O). Эти особенности были описаны в [7, 8]. Спектры Gr(1/4) и Gr(1/5) представлены широкой полосой, характерной для крупных конденсированных ароматических углеродных сеток. В этих спектрах обнаруживаются не только п. п., связанные с режимами растяжения C=C, но и перекрывающиеся п. п. в диапазоне от 900 до 1500 см⁻¹, обусловленные вибрациями каркаса. Для дисперсий твердых образцов, приготовленных к исследованию методом ИК-спектроскопии, была измерена проводимость по по-

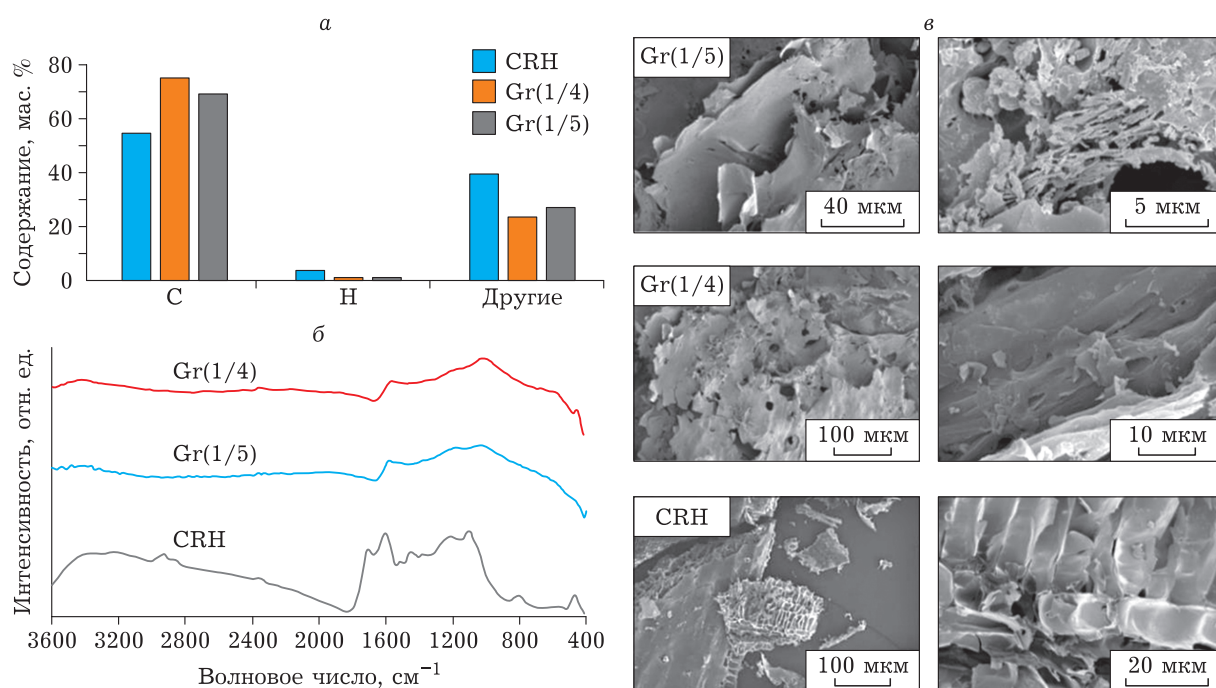


Рис. 1. Данные элементного анализа (а), ИК-спектры (б) и СЭМ-изображения при разном увеличении (в) образцов рисовой шелухи после карбонизации (CRH) и последующей щелочной активации с различным соотношением CRH/КОН (образцы Gr(1/4) и Gr(1/5)).

стоянному току (σ), составившая, нСм/м: 14 ± 3 для CRH, 80 ± 10 для Gr(1/4) и 60 ± 10 для Gr(1/5). Наблюдаемая тенденция увеличения значений σ для активированных щелочью материалов свидетельствует, что более протяженная проводящая часть достигнута в образцах графена (Gr(1/4) и Gr(1/5)).

СЭМ-изображения CRH, Gr(1/4) и Gr(1/5) при различных увеличениях (см. рис. 1, в) свидетельствуют, что CRH представляет собой высокопористый материал с большой площадью внутренней поверхности. Морфология карбонизованного продукта (CRH) по сравнению с сырой рисовой шелухой не имеет существенных различий. Образцы Gr(1/4) и Gr(1/5) демонстрируют слоистую структуру с эффектом смятой шелковой вуали и с заметными складчатыми участками. В целом после активации морфология образцов выглядит более определенной и упорядоченной (см. рис. 1, в, справа): графеновые листы складываются в послойную структуру по всему поперечному сечению, непрерывно расширяясь в продольном направлении. Однако во время термического отжига между графеновыми листами образуются пустоты микронного размера, что приводит к более высокой пористости.

Спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) демонстрируют особенности

образца CRH – наличие полос D и G, относящихся к аморфному углероду, отсутствие полосы G' (также называемой 2D) около 2700 см^{-1} , типичной для неаморфных sp^2 -углеродных структур. Спектры комбинационного рассеяния образцов Gr(1/5) и Gr(1/4), приведенные на рис. 2, однозначно указывают на смесь аморфного и графенового компонентов. Обнаружена значительная пространственная неоднородность, но можно выделить два основных компонента: аморфный углерод с полосами D и G в области 1352 и 1594 см^{-1} соответственно и графен с характеристическими полосами D, G и G'.

КР-спектры были получены для разных участков (точек) образцов Gr(1/5) и Gr(1/4), различающихся морфологией (полосы 1–4, см. рис. 2). Проанализировано соотношение интегральных интенсивностей полос G и G' ($I_G/I_{G'}$) только для участков, которые были аморфными (см. рис. 2, полосы 1, 3, 4), поскольку для графена это соотношение было признано незначительным (отмечено звездочкой на полосе 2). Для обоих образцов Gr(1/5) и Gr(1/4) соотношение $I_G/I_{G'}$ близко к 1.56 ± 0.10 , что свидетельствует о многослойной структуре. Сравнивая образцы Gr(1/4) и Gr(1/5) в ограниченной выборке, можно оценить, что соотношение CRH/КОН при активации, равное 1 : 5, обеспечивает более высокое содержание графена, чем 1 : 4.

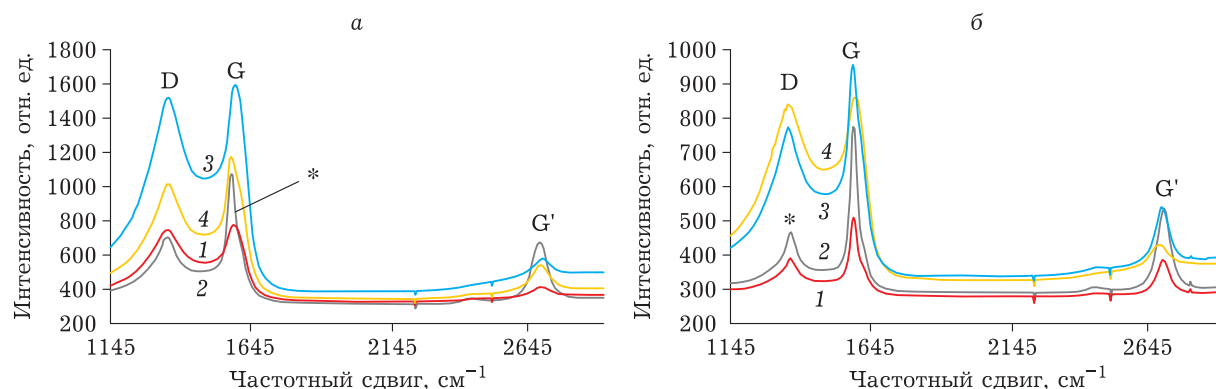


Рис. 2. Рамановские (КР) спектры образцов Gr(1/4) (а) и Gr(1/5) (б). Полосы (1–4) соответствуют различным локальным участкам (точкам) образцов с разной морфологией.

Исследование характеристик полученных мембран

Состав и толщина мембран (М) из PEI-модифицированного углерода приведены в табл. 1.

Изменение морфологии поперечного сечения мембраны PEI после добавления модифицированного графена (промытого и функционализированного) и добавки технического углерода в мембранную матрицу было проанализировано методом СЭМ. Перед проведением СЭМ-анализа сухую мембрану подвергли криогенному разрушению и нанесли тонкий слой золота с помощью устройства для распыления.

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поперечного сечения нанокомпозитной мембранной матрицы с различным количеством добавки. Все мембраны имели асимметричную структуру с плотным верхним слоем, за которым следовал пористый подслой с хорошо развитыми макропорами, что является типичной картиной морфологии мембран, изготовленных методом инверсии фаз.

Опресняющие свойства мембран были исследованы в экспериментах по удалению соли из пяти солевых жидкостей при комнатной темпе-

ратуре с использованием обычной системы фильтрации (рис. 4). Исходный раствор загружали в ячейку (1) для перемешивания с эффективной площадью мембраны 38 мм² (3) и приемочный резервуар емкостью 300 мл (5). Общий объем исходного раствора составлял 200 мл с учетом объемов ячейки для перемешивания и емкости для подачи раствора. Давление фильтрации обеспечивалось и регулировалось насосом. Изготовленные мембраны использовались для каждого испытания на фильтрацию. Стабильный поток дистиллированной воды был измерен и сравнен между различными образцами мембран, чтобы проверить воспроизводимость фильтрующей способности синтезированных мембран.

Обессоливающие свойства мембран были протестированы для NaCl, KCl, MgCl₂, CaSO₄ и MgSO₄. Концентрации солей определяли с помощью калиброванного атомно-абсорбционного пламенно-эмиссионного спектрофотометра. Результаты эксперимента приведены на рис. 5. Исходная концентрация солей составляла, г/л: NaCl 27.300, KCl 0.700, MgCl₂ 2.275, CaSO₄ 1.225, MgSO₄ 2.275. После фильтрации концентрация солей снижается до следующих значений, г/л:

ТАБЛИЦА 1

Состав и толщина синтезированных мембран

Образец	NMP, мл	PEI, г	PVP, г	Gr(1/4), г	Gr(1/5), г	CB, г	Толщина, мкм
М PVP/PEI	1.95	0.41	0.1	—	—	—	150
М PVP/PEI/Gr(1/4)	1.95	0.41	0.1	0.1	—	—	360
М PVP/PEI/Gr(1/5)	1.95	0.41	0.1	—	0.1	—	270
М PVP/PEI/CB	1.95	0.41	0.1	—	—	0.1	370

Примечания. 1. М – мембрана; PEI – полиэтиленмин; PVP – поливинилпирролидон; NMP – N-метил-2-пирролидон; Gr(1/4) и Gr(1/5) – продукты карбонизации рисовой шелухи после щелочной активации с различным соотношением карбонизата (CRH) и KOH, равным 1 : 4 и 1 : 5 соответственно; CB – технический углерод. 2. Прочерк – компонент не входит в состав.

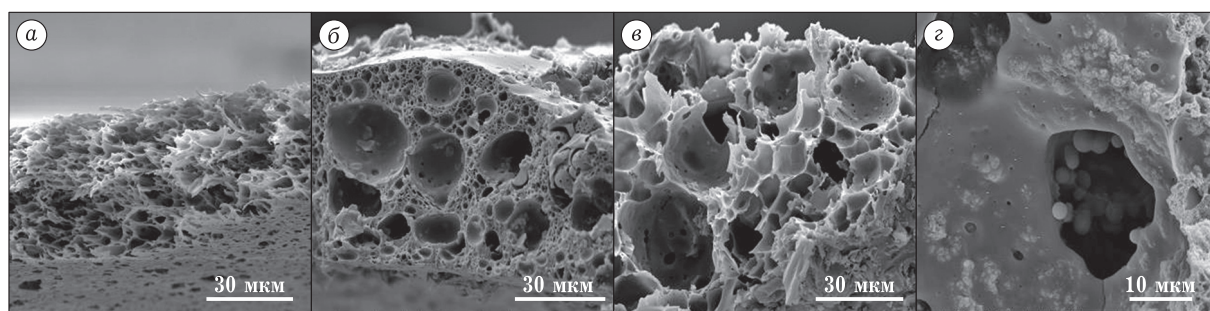


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов мембран (М) на основе полиэтиленimina (PEI), поливинилпирролидона (PVP), продуктов карбонизации рисовой шелухи после щелочной активации (Gr(1/4) и Gr(1/5)) и технического углерода (CB): М PVP/PEI (а), М PVP/PEI/Gr(1/4) (б), М PVP/PEI/Gr(1/5) (в) и М PVP/PEI/CB (г).

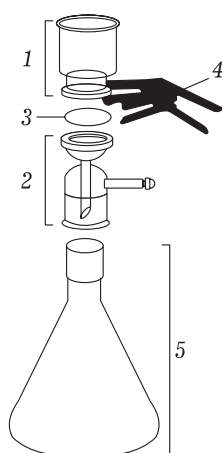


Рис. 4. Лабораторный вакуумный фильтрующий аппарат: 1 – фильтрующий стаканчик на 300 мл; 2 – фильтрующая головка; 3 – фильтрующая мембрана; 4 – зажим; 5 – коническая колба на 500 мл.

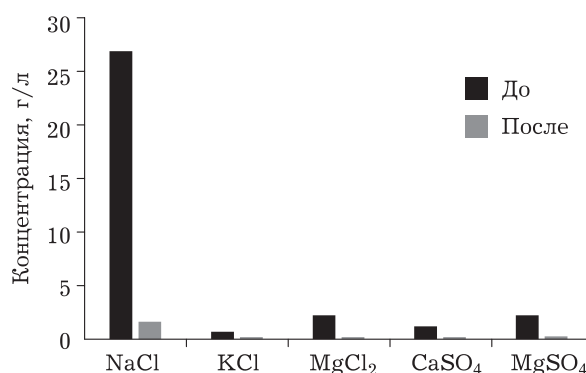


Рис. 5. Концентрация солей до и после фильтрации.

NaCl 1.647, KCl 0.189, MgCl₂ 0.199, CaSO₄ 0.183, MgSO₄ 0.267.

Механизмы фильтрации воды через графеновую мембрану связаны с уникальными свойствами графена, включая его ультратонкую структуру, химическую модификацию и гидрофобность. На рис. 6 представлены два типа графеновых мембран и механизмы транспорта воды и ионов соли через них:

1. Нанопористая графеновая мембрана. Только молекулы воды могут проходить через нанопоры, в то время как более крупные молекулы задерживаются. Дополнительному фильтрующему эффекту способствует отталкивание или притяжение ионов в зависимости от заряда мембраны. Эта мембрана состоит из одного слоя графена с нанопорами, что обеспечивает высокую скорость фильтрации.

2. Слоистая мембрана из оксида графена (GO). Фильтрация происходит за счет узких каналов между слоями GO, через которые проходят

только молекулы воды. Ионы соли (с размерами Na⁺ ~0,716 нм, K⁺ ~0,662 нм, Cl⁻ ~0,664 нм, Mg²⁺ ~0,856 нм, Ca²⁺ ~0,823 нм) задерживаются благодаря электростатическому связыванию, взаимодействиям “катион – π-связь” в структуре графена и координации с металлами. Как и в первом случае, взаимодействия между зарядами мембраны и ионов регулируют движение молекул. Мембрана состоит из нескольких слоев GO, создающих слоистую структуру с наноканалами. Это повышает селективность и эффективность фильтрации.

Следует уточнить, что π-связь – тип химической связи, возникающей между атомами углерода в структуре графена, а также других органических молекул, где атомы углерода образуют двойные или тройные связи. В графене атомы углерода связаны с помощью π-связей вдоль плоскости структуры, что придает графену уникальные свойства, такие как высокая проводимость и способность к взаимодействиям

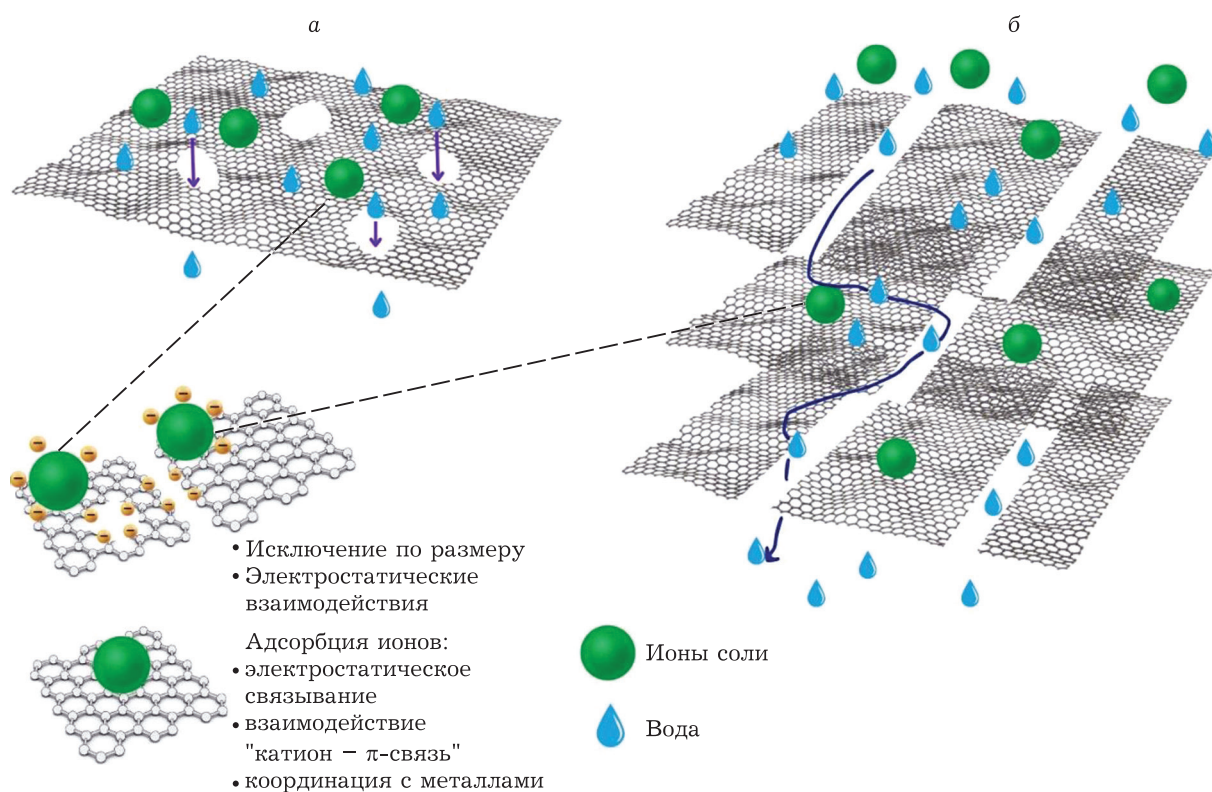


Рис. 6. Схема механизма разделения однослойной графеновой мембраны с нанопорами контролируемого размера (а) и многослойной графеновой мембраны (б), состоящей из сложенных листов оксида графена (GO).

с ионами. В случае мембраны из оксида графена (GO) ионы металлов могут взаимодействовать с электронными облаками этих π -связей, что способствует удержанию ионов солей благодаря взаимодействиям "катион – π -связь".

Согласно типам мембран можно выделить шесть ключевых механизмов [10], которые обеспечивают задержание солей (исключают прохождение молекул солей или примесей) многослойными графеновыми мембранами:

1. Исклучение по размеру. Мембраны обладают пористой структурой, размер пор которой меньше гидратированного диаметра ионов. Это позволяет эффективно задерживать крупные ионы и молекулы, пропуская только молекулы воды, которые имеют меньший диаметр (~0.275 нм).

2. Дегидратация. Для прохождения через нанопоры ионы должны частично или полностью потерять свою гидратную оболочку, что позволит исключить стерические (геометрические) эффекты. Однако, поскольку нет энергетических предпосылок для процесса дегидратации, гидратированные ионы с большим диаметром задерживаются на входе в поры мембраны.

3. Отталкивание заряда. Поверхность графеновых мембран часто несет заряд (например,

из-за наличия функциональных групп в оксидах графена), что создает электростатическое поле. Это поле препятствует проникновению одноименно заряженных ионов, повышая селективность мембраны.

4. Специфические взаимодействия с порами. Как и в биологических каналах, некоторые поры могут взаимодействовать с определенными молекулами или ионами благодаря химической природе своей внутренней поверхности. Это могут быть взаимодействия типа "ион – π -связь", водородные связи или координационные связи с металлами (Na, K, Mg).

5. Химическая селективность пор. Растворенные вещества, такие как соли, могут вступать во взаимодействие с функциональными группами внутри пор (например, с карбоксильными или гидроксильными группами), что дополнительно препятствует их проникновению через мембрану.

6. Энтропийные различия. Различия в энтропийных свойствах воды и ионов при прохождении через нанопоры играют важную роль. Ионы стремятся оставаться в более стабильных гидратированных состояниях, а ограничения, создаваемые пористой структурой, уменьшают их энтропию, препятствуя проникновению.

Эти механизмы действуют совместно, обеспечивая высокую селективность графеновых мембран при отделении солей и других примесей. Например, уменьшение размеров пор усиливает эффекты исключения прохождения молекул солей по размеру и по дегидратации, а химическая модификация поверхности мембраны улучшает ее способность отталкивать или захватывать специфические ионы. В совокупности эти процессы обосновывают перспективность использования многослойных графеновых мембран для опреснения воды и других задач фильтрации.

Синтез и применение углеродных материалов для очистки от токсичных газов

В настоящей работе активированные угли, полученные из скорлупы грецкого ореха (N), были модифицированы нитратами меди, кобальта и никеля для использования в газовых фильтрах. Этот подход направлен на переработку отходов биомассы в высокоэффективные реакционноспособные сорбенты для борьбы с выбросами токсичных газов [11, 12] (рис. 7).

В качестве сырья использовалась скорлупа грецкого ореха. Этот растительный материал характеризуется низким содержанием серы, азота и золы, а также высоким содержанием углерода. Сначала скорлупу грецкого ореха измельчали, затем просеивали до рабочей фракции с

диаметром частиц 2–4 мм. Эту фракцию несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в течение 6–12 ч. Химическую активацию образцов проводили с использованием 70%-й фосфорной кислоты. При нагревании фосфорная кислота образует на поверхности частиц сырья защитную пленку из полифосфорной кислоты и полиоксидов фосфора, которые предотвращают выгорание с поверхности материала без образования развитой пористой структуры активированного угля. Кроме того, фосфорная кислота является активирующим агентом, как и атмосферный кислород и водяной пар, которые выделяются при карбонизации, одновременно обеспечивая активацию. Сначала образец пропитывали 70%-й фосфорной кислотой и термостатировали при 323 К в течение 12 ч. Для эксперимента брали 50 г образца. Полученную темно-коричневую смесь карбонизировали в изотермических условиях и под строгим контролем с использованием вращающегося реактора в атмосфере инертного газа – аргона, который постоянно подавали со скоростью потока 50 см³/мин. Полученный продукт подвергали карбонизации при 1023±50 К. Скорость повышения температуры была установлена регулятором температуры VARTA (Германия) на уровне 10 К/мин. Время карбонизации составляло 90 мин. После процесса карбонизации важно подождать, пока температура не снизится до 473 К. Химически ак-

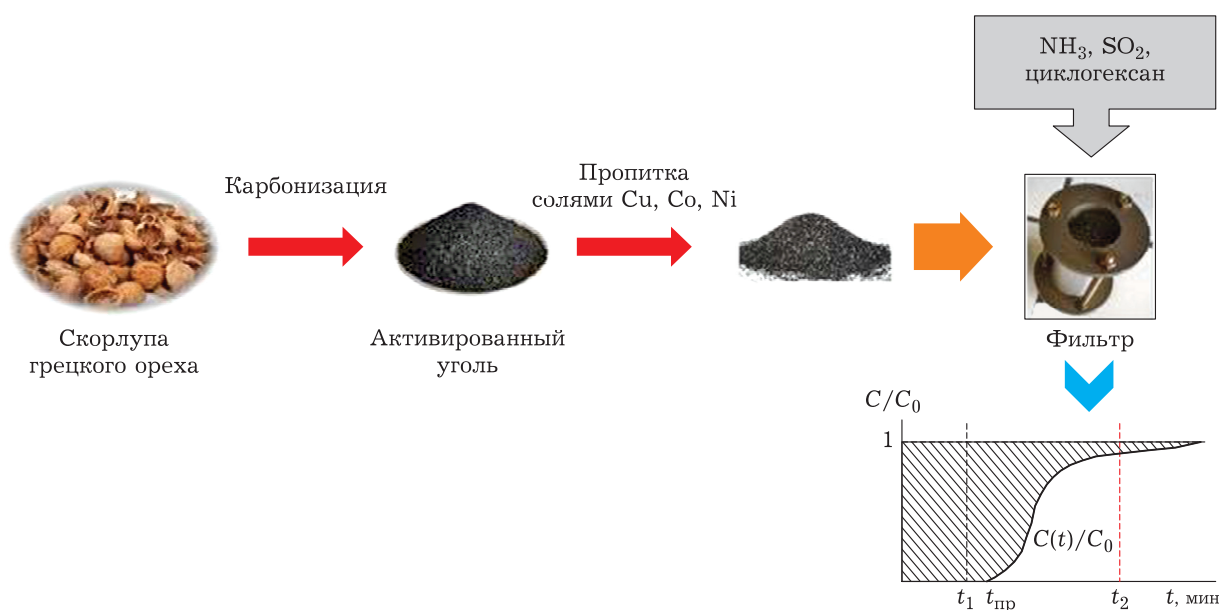


Рис. 7. Переработка отходов биомассы в высокоэффективные реакционноспособные сорбенты для очистки атмосферы от выбросов токсичных газов. На графике показана эффективность очистки на разных стадиях адсорбции токсичных газов (например, NH₃, SO₂ или пары циклогексана): C₀, C – концентрация адсорбируемого вещества до и после фильтрации через сорбент соответственно, t_{пр} – время проскока.

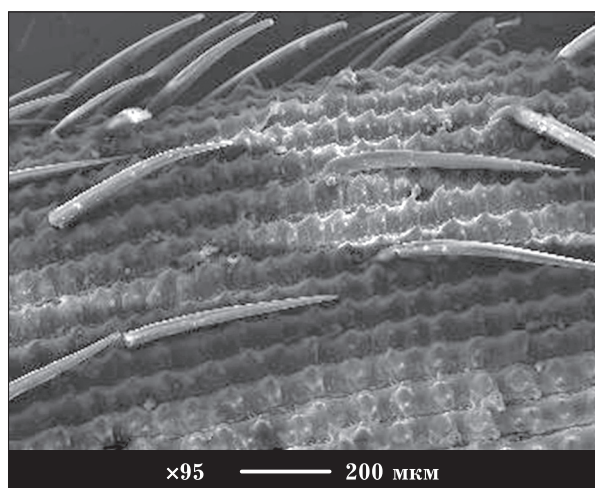


Рис. 8. Микрофотография поверхности скорлупы грецкого ореха.

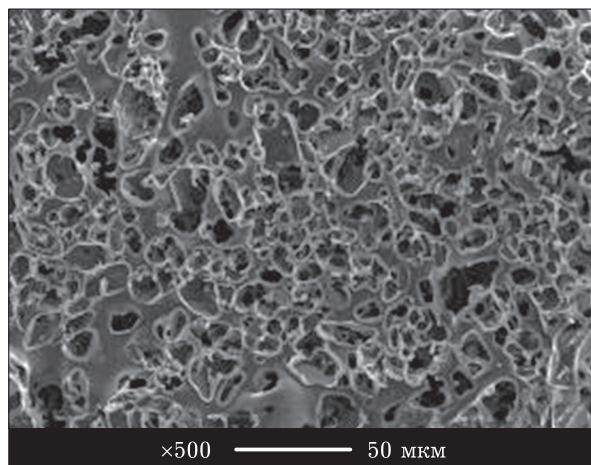


Рис. 9. Микрофотография поверхности углеродного материала из скорлупы грецкого ореха.

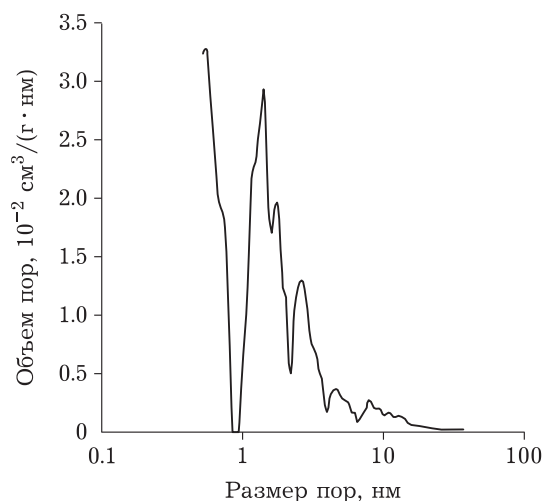


Рис. 10. Дифференциальное распределение пор образца углеродного материала из скорлупы грецкого ореха.

тивированный образец затем промывали дистиллированной водой до pH 7, чтобы удалить оставшуюся фосфорную кислоту. После этого полученный образец помещали в микроволновую печь при 383 К для просушки в течение 12 ч. Пропитку образцов нитратами меди, кобальта и никеля проводили обработкой в ультразвуковой ванне в течение 2 ч с последующей очисткой дистиллированной водой до достижения нейтрального pH.

Анализ микроструктуры образцов углеродных материалов показывает (рис. 8 и 9), что применяемая активация способствует образованию большого количества мелких пор и развитию пористой текстуры сорбентов. Активированные образцы обладают высоким объемом микропор и выраженной мезопористостью, что

подтверждается соответствующими изотермами низкотемпературной адсорбции азота и кривыми распределения пор по размерам (рис. 10). Кроме того, было показано, что при активации получены образцы с различной кислотностью, и это свойство поверхности оказывает большое влияние на характеристики материалов [13, 14].

Затем были использованы различные соли металлов для получения серии пропитанных активированных углей. Эффективность этих материалов в отношении удаления органических паров и смесей (циклогексан, циклогексан + 1,2-дихлорэтан), а также неорганических газов (SO_2 , NH_3) оценивалась с помощью экспериментов по времени проскока ($t_{\text{пр}}$) на специальной испытательной установке. В этой связи особенно многообещающие результаты для сорбции как органических паров, так и неорганических газов были получены с использованием наноглерода на основе ореховой скорлупы, насыщенного кобальтом – образец NCo (рис. 11). Эти результаты демонстрируют высокий потенциал данных материалов в сфере очистки воздуха, что открывает перспективы для их дальнейшего применения и разработки более эффективных технологий сорбции. Особое внимание следует уделить именно наноглеродным материалам, так как они показали значительные преимущества в эффективности по сравнению с традиционными сорбентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графеновые мембраны из карбонизированной рисовой шелухи, полученные методом иммер-

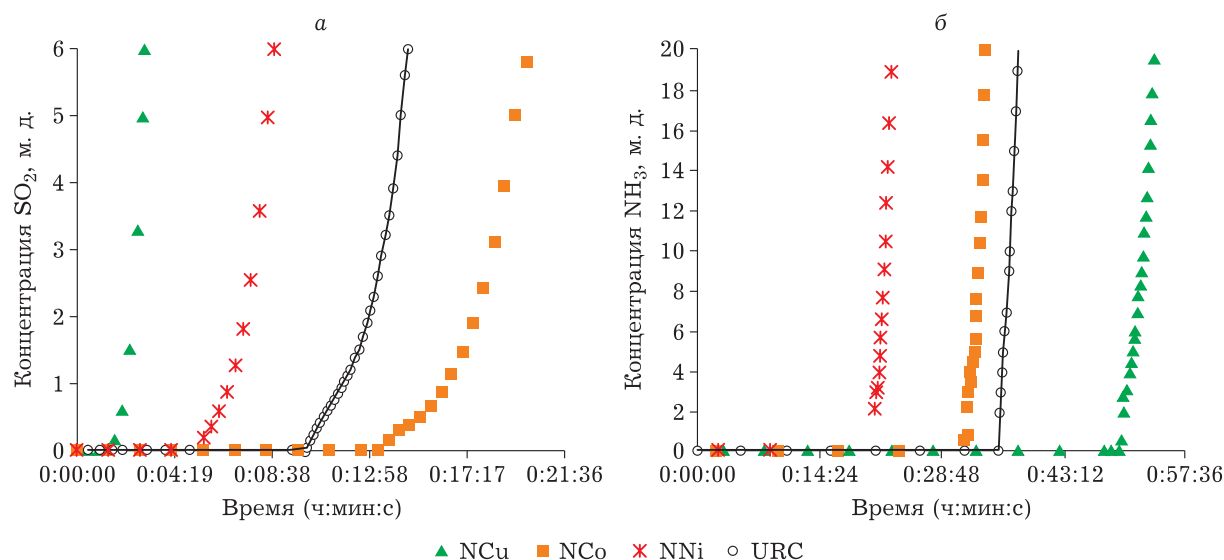


Рис. 11. Экспериментальные кривые времени проскоков SO_2 (а) и NH_3 (б) через углеродные сорбенты NCu, NCo, NNi (активированный уголь, пропитанный нитратами меди, кобальта и никеля соответственно) и коммерческий сорбент URC.

сионного осаждения (технология NIPS), показали высокую эффективность при фильтрации солей. Процесс карбонизации/активации рисовой шелухи приводит к образованию смеси слоев графена и аморфного углерода. Большое количество активирующего агента (соотношение углерод/КОН = 1 : 5), по-видимому, увеличивает относительное количество графенового компонента, в то время как количество слоев остается неизменным. Эксфолиация образцов пероксидом водорода, вероятно, отрицательно повлияла на содержание графена и привела к его отслаиванию от аморфного углерода. Результаты СЭМ-исследований показали, что графеновые мембраны толщиной ~200 мкм имеют развитую макропористую структуру с порами ~10 мкм. Опресняющие свойства графеновых мембран были протестированы для солей NaCl , KCl , MgCl_2 , CaSO_4 и MgSO_4 . В результате было выявлено, что после фильтрации содержание этих солей уменьшилось до 70–95 %.

Из скорлупы грецкого ореха получены активированные угли, модифицированные металлами (Cu, Co и Ni). Установлено, что в результате применяемой активации образуются наносорбенты с различной кислотностью, которые характеризуются большим количеством мелких пор и развитой пористой текстурой. Данный подход направлен на переработку отходов биомассы в высокоэффективные реакционноспособные сорбенты для очистки воздуха от выбросов токсичных газов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mansurov Z. A. Soot Formation. Almaty: Kazakh University, 2015. 167 p.
2. Ren S., Rong P., Yu Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: a concise review // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, No. 11. P. 11940–11955.
3. Alfè M., Gargiulo V., Di Capua R., Chiarella F., Rouzaud J.-N., Vergara A., Ciallo A. Wet chemical method for making graphene-like films from carbon black // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4, No. 9. P. 4491–4498.
4. Sankar S., Lee H., Jung H., Kim A., Ahmed A. T. A., Inamdar A. I., Kim H., Lee S., Im H., Kim D. Y. Ultrathin graphene nanosheets derived from rice husks for sustainable supercapacitor electrodes // New J. Chem. 2017. Vol. 41, No. 22. P. 13792–13797.
5. Сейтжанова М. А., Керимкулова М. Р., Шынтореев Е. Б., Азат С., Керимкулова А. Р., Мансуров З. А. Разработка метода получения карбокерамических адсорбентов на основе пористого углерода // Вестн. Казахского нац. ун-та. Сер. химическая. 2015. № 2 (78). С. 37–41.
6. Azat S., Busquets R., Pavlenko V. V., Kerimkulova A. R., Whitby R. L. D., Mansurov Z. A. Applications of activated carbon sorbents based on Greek walnut // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 467. P. 49–51.
7. Seitzhanova M. A., Chenchik D. I., Yeleuov M. A., Mansurov Z. A., Capua R. D., Elibaeva N. S. Synthesis and characterization of graphene layers from rice husks // Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2018. Vol. 89, No. 2, P. 12–18.
8. Сейтжанова М. А., Яшник С. А., Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Мансуров З. А., Монтаева А. А. Исследование природы функциональных групп графеновых мембран методом ИК-спектроскопии // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28, № 5. С. 494–500.
9. Jandosov J. M., Shikina N. V., Bijsenbayev M. A., Shamalov M. E., Ismagilov Z. R., Mansurov Z. A. Evaluation of synthetic conditions for H_3PO_4 chemically activated rice husk and preparation of honeycomb monoliths // Eurasian Chem. Technol. J. 2009. Vol. 11, No. 3. P. 245–252.

10. Thomas M., Corry B., Hilder T. A. What have we learnt about the mechanisms of rapid water transport, ion rejection and selectivity in nanopores from molecular simulation? // *Small*. 2014. Vol. 10, No. 8. P. 1453–1465.
11. Hebbar R. S., Isloor A. M., Prabhu B., Inamuddin, Asiri A. M., Ismail A. F. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. Art. 4665.
12. Мансуров З. А., Velasco L. F., Lodewyckx P., Досжанов Е. О., Азат С. Модифицированные углеродные сорбенты на основе скорлупы грецкого ореха для сорбции токсичных газов // *Инженерно-физический журнал*. 2022. Т. 95, № 6. С. 1408–1418.
13. Мансуров З. А., Досжанов Е. О., Lodewyckx P., Velasco L. F., Boutillara Y., Азат С. Синтез и применение углеродных материалов для очистки от токсичных газов. Алматы: Дарын, 2022. 223 с.
14. Mansurov Z. A., Lodewyckx P., Velasco L. F., Azat S., Kerimkulova A. R. Modified sorbents based on walnut shell for sorption of toxic gases // *Mater. Today Proc.* 2022. Vol. 49, No. 6. P. 2521–2526.

Поступила в редакцию 03.09.2023

Одобрена после рецензирования 01.06.2024

Принята к публикации 12.07.2024