

ISSN 1683-3902



ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

Том 16

1

2018

ГОРЕНИЕ И ПЛАЗМОХИМИЯ

ТОМ 16

№ 1

2018

СОДЕРЖАНИЕ

NANOCOMPOSITE MATERIAL LIKE ADVANCED SORBENT MATERIALS FOR CARBON DIOXIDE CAPTURE

A. Zhumagaliyeva, V. Gargiulo, Ye. Doszhanov, M. Alfe 3

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА

М.А. Елеуов, М.А. Сейтжанова, Д.И. Ченчик, А.Т. Таурбеков, Ж.К. Елемесова,
Ж.А. Супиева, З.А. Мансуров 7

МОДИФИКАЦИЯ ПЛАЗМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ТЕТРАХЛОРИДА ОЛОВА

Е.А. Грушевская, Е.А. Дмитриева, С.А. Ибраимова, И.А. Лебедев, К.А. Мить,
Д.М. Мухамедшина, А.И. Федосимова 15

ПОРОШОК НАНОАЛЮМИНИЯ В НЕЛЕТАЛЬНОМ ОРУЖИИ

А. Галиева, М. Садуакас, С. Мадиев, М. Тулепов, Ю. Казаков, Ж. Кудьярова. 24

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ЦИНКА НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

С. Болосхаан, К.А. Умбеткалиев, Ю.В. Казаков, З.А. Мансуров З.А. 30

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ В СИСТЕМЕ $MgCr_2O_4 - MgO$ С ДОБАВКОЙ СОЛЕ-КИСЛОТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

А.Акишев, С.М. Фоменко, С.А. Джиенкулов, А.К. Абишева, М.Т. Бекджанова. 37

ТВЕРДЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ И УГЛЕВОДОРОДНОГО ГОРЮЧЕГО-СВЯЗУЮЩЕГО (ГСВ)- КАУЧУКА СКД, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО НЕФТЯНЫМ МАСЛОМ

А.Б. Сейсенова, С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, О.С. Капизов, О.С. Байракова,
Хуан Мария Гонсалес-Лил 45

POWDERED MIXTURES FOR FLAMELESS HEATERS

А.М. Kaliyeva, Ye. Tileuberdi, Ye. K. Ongarbayev, Z.A. Mansurov 53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВЫХ КРОШЕК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Калибек, Н.Е. Отарова, Б. Баймаханова, Е. Тилеуберди, Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров ... 60

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ РУЧНОЙ ГРАНАТЫ С ПОВЫШЕННОЙ МОЩНОСТЬЮ

М.Р. Садуакас, Ж.Б. Кудьярова, Ю.В. Казаков 67

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ

Е.О. Досжанов, О.М. Досжанов, Т.Т. Толебаев, С. Манакбай, Н. Нурланулы,
У. Рахимбердиев 72

Правила для авторов. 78

УДК 54.05; 54.055

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА

М.А. Елеуов^{1,3}, М.А. Сейтжанова^{1,2}, Д.И. Ченчик¹, А.Т. Таурбеков^{1,2},
Ж.К. Елемесова^{1,2}, Ж.А. Супиева^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³Сатпаевский университет, ул. Сатпаева, 22а, Алматы, Казахстан

E-mail: mukhtar.yu@gmail.com

Аннотация

В настоящей работе было рассмотрено метод получения графеновых слоев из отходов сельскохозяйственной промышленности, таких как рисовая шелуха и грецкий орех. Способ получения многослойных графенов из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха включает следующие стадии: дробление сырья (в случае греческого ореха), промывка, при-карбонизация, десиликация, активация. Полученные образцы изучались с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (Раман спектроскопия). Рамановские пики характеризуют присутствие графеновых слоев в составе образца. Детальное наблюдение спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что полученные образцы состояли из графеновых слоев с высоким содержанием аморфного компонента.

Ключевые слова: графен, рисовая шелуха, грецкий орех

Введение

Металл-органические каркасные структуры (metal-organic frameworks (MOF)) – одно из интересных направлений в широкой области применения. Пористая кристаллическая структура привлекают все большее внимание из-за их высокой площади поверхности и управляемых структур. MOF являются отличными прекурсорами для изготовления наноструктурированных углеродных материалов и оксидов металлов, особенно для иерархических наноструктур [1,2]. Однако способ получения этих объемных полимеров является дорогостоящим и многоступенчатым. В связи с указанным представляет интерес поиск альтернативных методов получения объемных материалов на основе многослойных графенов [3-4].

Актуальность развития методов получения графена обусловлена уникальностью его физических свойств. Благодаря оптической прозрачности, высоким значениям механической жесткости, теплопроводности, электропроводности графен является перспективным материалом для использования в самых различных приложениях [13-14]. Однако технология изготовления графена с такими характеристиками очень дорога и

недостаточно отработана. Основным препятствием служит то, что значительная часть времени и усилий уходит на процесс «расслаивания» углерода и получение графеновых пленок в случае механического расслаивания графена [15-17]. Метод CVD-синтеза позволяет с большей эффективностью, производительностью и с использованием существующего оборудования и материалов получать графен. Однако он также имеет ряд недостатков. Представляется перспективным, простым и экономически эффективным получение из рисовой шелухи (РШ) и скорлупы грецкого ореха (СГО). В Институте проблем горения ведутся работы по синтезу многослойных графенов из рисовой шелухи и грецких орехов. Анализ показал, что это 5-10 слойные графены [5-12], которые можно рассматривать как объемные материалы вместо полимера и использовать как каркасные структуры для ионов или малых кластеров оксидов металлов (Рис. 1).

В работе мы рассмотрим синтез и характеристику активированной РШ и СГО содержащую многослойных графенов. Предполагается, что получение графена из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха открывает возможность разработки новых объемных материалов за счет его недорогого, простого производства. В последнее время материалы на основе оксида графена (GO) вызывают огромный интерес для отраслей, связан-

ных с энергией, из-за его многофункциональной гибкости. Необходимая пористость и доступная площадь поверхности могут быть легко настроены для электрохимического/газового хранения и каталитичес-

кой способности, путем изменения расстояния между слоями графена или путем функционализации с различными химическими группами.

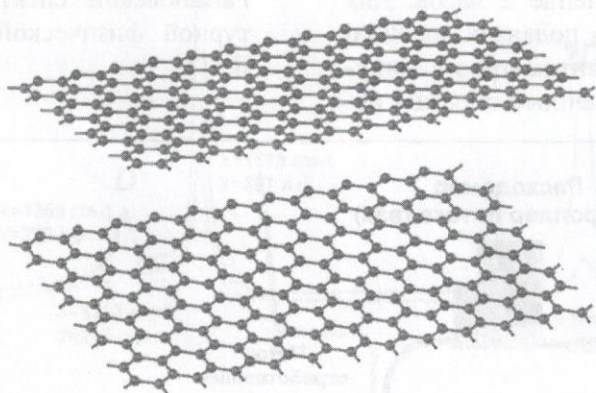


Рис. 1 – Представления двухслойного графена для образования каркасные структуры для ионов или малых кластеров оксидов металлов

Материалы и методы

В процессе синтеза мы использовали РШ и СГО в качестве источника углерода для синтеза графена и КОН в качестве активатора. Процесс синтеза многослойных графенов показан на рисунке 2. Способ получения многослойных графенов из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха включает следующие стадии:

- дробление сырья (в случае греческого ореха),
- прикарбонизация,

- десиликация (в случае рисовой шелухи),

- активация.

Во-первых, РШ и СГО несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления примесей и высушивали при 110°C в течение 1 часа. Метод предварительной карбонизации РШ и СГО проводили в сделанный нами реакторе из железа при температуре 250-500°C со скоростью нагрева 10 °C/мин при скорости подачи аргона ~ 5 стандартный кубический сантиметр в минуту, время карбонизации составляло 60 минут (Рис. 2).



Рис. 2 – Иллюстрация процесса получения графеновых слоев

Предварительно карбонизированные образцы РШ десилицировали в 1 М раствора КОН и нагревали до 80°C в течение 3 часов для удаления SiO₂, а затем оставляли до осаж-

дения. После этого раствор декантировали для удаления гидроксида калия. Затем, раствор промывали 5-7 раз дистиллированной водой (методом кипение-осаждение-декантация) для

достижения $pH \sim 7$ и высушивали в печи с горячим воздухом в течение 2 ч при 110°C . Затем высушенных образцов смешивали с измельченным КОН в соотношении 1:5 и подогрели до плавления КОН. Смесь переносили в реактор из нержавеющей стали 304L и активировали при 850°C в течение 2 часов. Для предотвращения окисления подавали аргон со скоростью 5 кубических сантиметров в минуту. После активации полученные образцы не-

сколько раз промывали дистиллированной водой выше указанным способом. На рисунке 3 показана принципиальная схема системы карбонизации и активации. Полученные образцы изучались с помощью методов сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), Рамановской спектроскопией, низкотемпературной физической адсорбции азота (метод БЭТ).

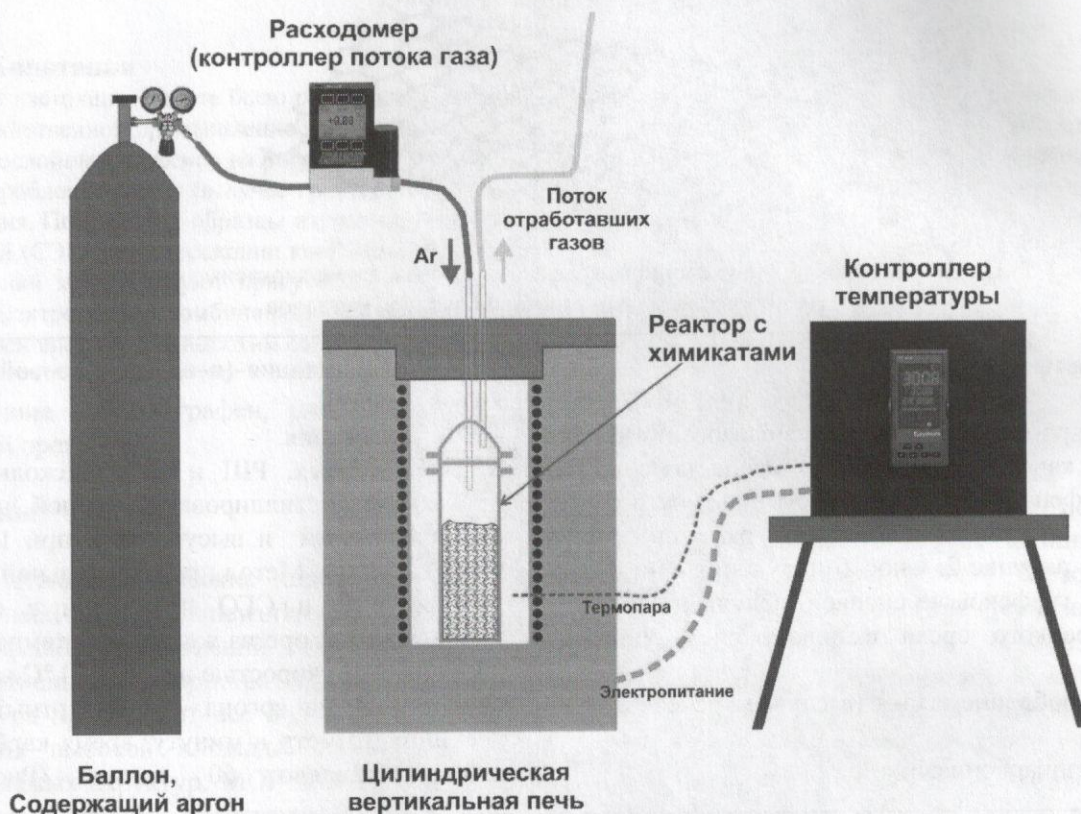


Рис. 3 - Принципиальная схема системы карбонизации и активации

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований была изучена методика получения слоев графена, полученных согласно технологии, описанной в статье [5-11].

Известно, что Рамановская спектроскопия является информативным методом для исследования графена [18]. В настоящей работе графеновые слои, полученные из РШ и СГО, исследовались с помощью методики, совмещающей в себе два метода измерений микро- и наноструктурированных объектов: метод сканирующей электронной микроскопии и Ра-

мановская спектроскопия. Такая методика позволяет оценить топологию сформированной графеновой структуры, количество слоев графена, присутствие химических примесей и дефекты структуры графена.

Спектральный анализ графена полученный из РШ показал: интенсивность пиков G и 2D свидетельствует о том, что графеновая пленка состоит из областей с четырьмя и более слоями ($I_G/I_{2D} = 1.57$ и $I_D/I_G = 0.39$). Спектральный анализ графена полученный из СГО: интенсивность пиков G и 2D свидетельствует о том, что пленка состоит из областей с мультислоями ($I_G/I_{2D} = 1.65$ и $I_D/I_G = 0.78$) (Рис. 4).

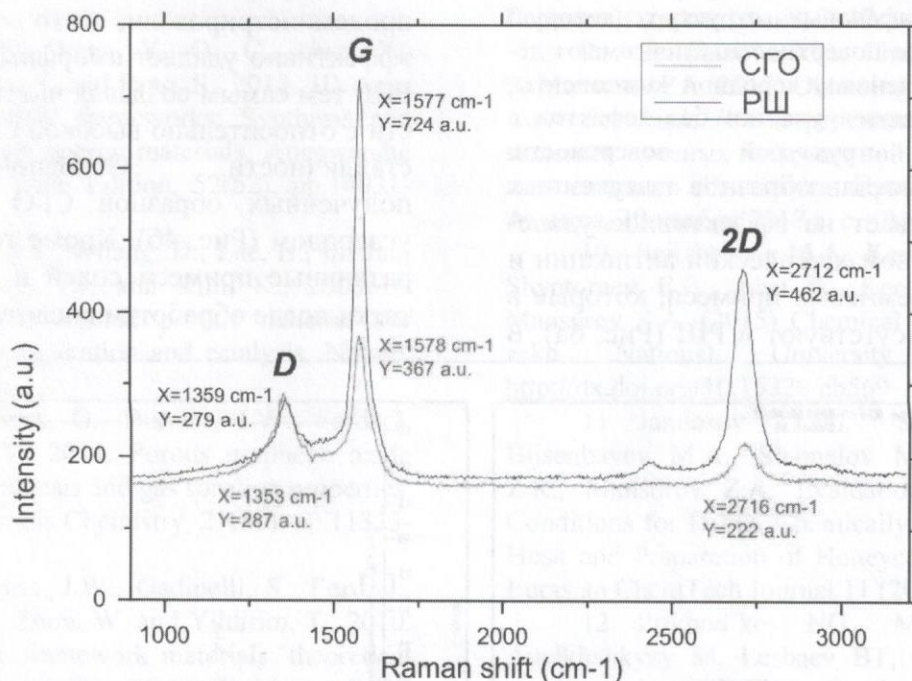
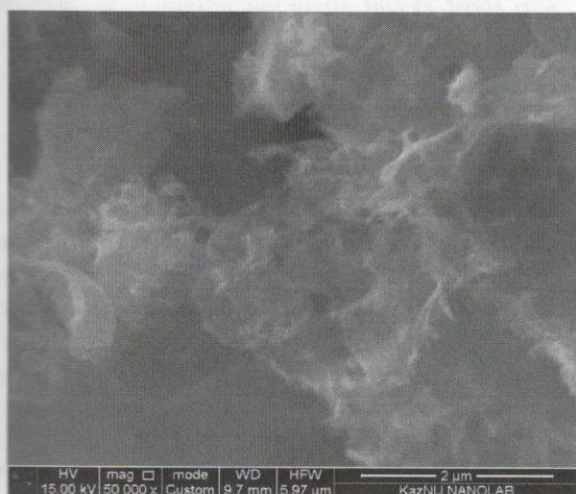


Рис. 4 – Рамановские спектры графена полученный из РШ и СГО

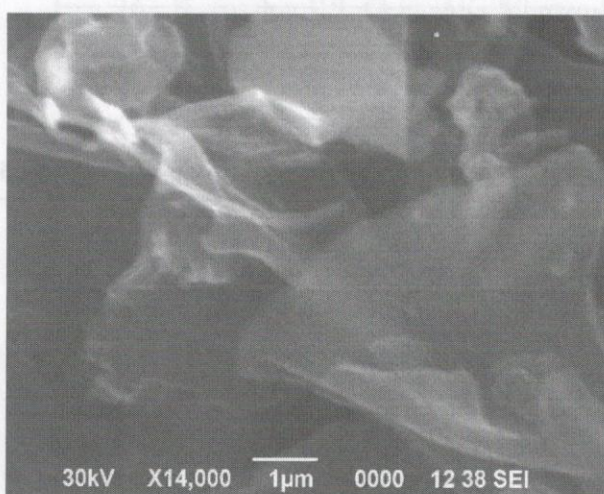
Рамановские спектры распределения 2D указывает, что в большей мере сформированная структура состоит из многослойных графенов. На всех спектрах присутствуют D, G и 2D пики, свидетельствующие о наличии деформаций в кристаллической структуре графеновой пленки, а также механических напряжений. Детальное наблюдение спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что полученный образцы из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха состояли из графено-

вых слоев с содержащими аморфные компоненты.

Микроструктурный и элементный анализ были исследованы с использованием СЭМ фирмы Quantum 3D, модель 200i DualSystem и растровый электронный микроскопом фирмы JEOL, модель JSM-6490LA. СЭМ микрофотография успешно синтезированного многослойного графена путем активации РШ и СГО с использованием КОН показаны на рисунке 5.



а

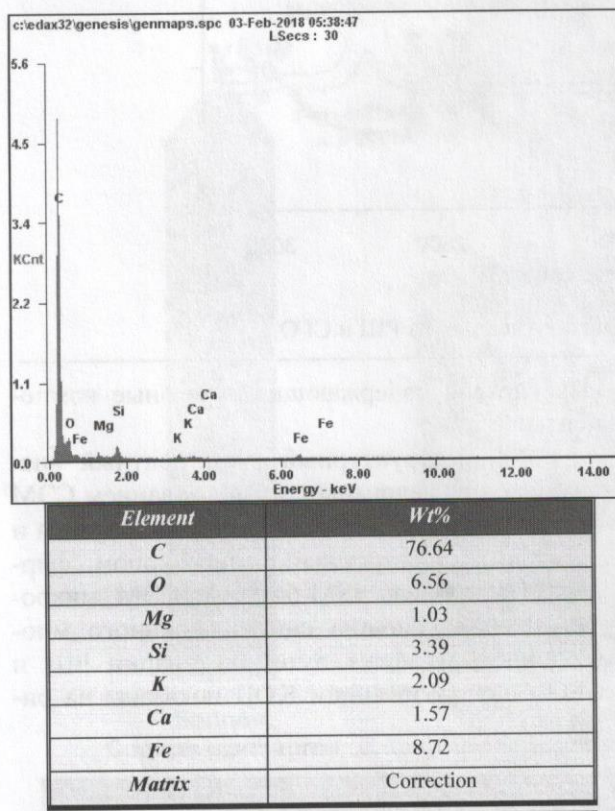


б

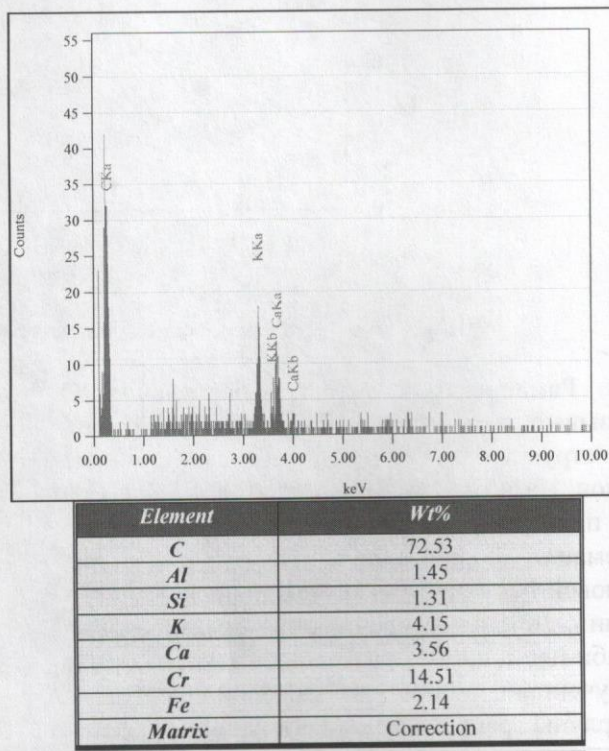
Рис. 5 – СЭМ микрофотография полученных образцов из РШ (а) и СГО (б)

Из рисунка можно четко наблюдать многослойных графеновых структур, которую имеют развитую поверхность. Слои имеют дефекты и включения углеродной компоненты, однако встречаются участки без дефектов с однородной структурой поверхности. Элементный состав образцов полученных из РШ указывает на эффективное удаление, посредством химической активации и промывки, кремневых примеси, которые в основном присутствуют в РШ (Рис. 6а). В

наших графен содержащих образцах мы продемонстрировали, что десиликация эффективно удаляет аморфный углерод из РШ, тем самым создавая чистые поверхности с относительно высокой степенью кристалличности. Основной объем полученных образцов СГО представлен углеродом (Рис. 4б). Кроме того, имеются различные примеси солей и оксидов (остатки после обработки кислотами).



а



б

Рис. 6 – Элементный состав образцов полученных из РШ (а) и СГО (б)

Заключение

Мы продемонстрировали простой химический подход к синтезу графена. Слои графена были получены из отходов сельскохозяйственной промышленности, таких как рисовая шелуха и грецкий орех. Полученные образцы изучались с использованием Рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопией. Рамановские пики свидетельствовали о наличии многослойных графеновых структур в образце. Подробное

наблюдение спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что полученный образцы из РШ и СГО состояли из графеновых слоев с содержанием аморфного компонента. Полученные результаты показывали возможность получения графена путем химической активации РШ и СГО. Предполагается, что получение графена из РШ и СГО открывает возможность для применения в новых объемных материалах.

Литература

1. Li, S., Wang, Y., Qi, C., Zhao, X., Zhang, J., Zhang, S. and Pang, S., 2013. 3D energetic metal–organic frameworks: Synthesis and properties of high energy materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(52), pp.14031-14035.
2. Seo, J.S., Whang, D., Lee, H., Im Jun, S., Oh, J., Jeon, Y.J. and Kim, K., 2000. A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*, 404(6781), p.982.
3. Srinivas, G., Burress, J.W., Ford, J. and Yildirim, T., 2011. Porous graphene oxide frameworks: synthesis and gas sorption properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21(30), pp.11323-11329.
4. Burress, J.W., Gadipelli, S., Ford, J., Simmons, J.M., Zhou, W. and Yildirim, T., 2010. Graphene oxide framework materials: theoretical predictions and experimental results. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(47), pp.8902-8904.
5. Сейтжанова М.А., Мансуров З.А., Ченчик Д., Танирбергенова С.К., Даулбаев Ч.Б. Получение графена на основе рисовой шелухи для деминерализации морской воды с использованием мембранной технологии // II Конференция студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы», 10 марта 2017, КазНУ им аль-Фараби, Алматы, Казахстан, с. 48.
6. Seitzhanova MA, Chenchik DI, Mansurov ZA, Capua RD (2017) Development of a method of obtaining graphene layers from rice husk. *J. FUNCTIONAL NANOSTRUCTURES PROCEEDINGS* 1(3):6-8.
7. Seitzhanova MA, Mansurov ZA, Chenchik DI, Azat S, Jandosov JM, Galin AG (2017) Obtaining graphene oxide from rice husk. 3rd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials – ASIA, City University of Hong Kong, Hong Kong SAR, PR. P. 21.
8. Сейтжанова М.А., Ченчик Д.И., Танирбергенова С.К., Мансуров З.А. Получение графена из рисовой шелухи // Горение и плазмохимия, 2017, том 15, № 3.
9. Seitzhanova MA, Chenchik DI, Azat S, Mansurov ZA (2017) Obtaining graphene oxide from rice husk // Конференция студентов и молодых ученых посвященной 30-летию со дня создания Института Проблем Горения, Алматы, 30 ноября 2017 г. с. 40.
10. Seitzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Shyntoreev E.B., Azat S., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. (2015) Chemical bulletin of Kazakh National University 2(78):37-41. <http://dx.doi.org/10.15328/cb569>
11. Jandosov J.M., Shikina N.V., Bijsenbayev M.A., Shamalov M.E., Ismagilov Z.R., Mansurov Z.A. Evaluation of Synthetic Conditions for H₃PO₄ Chemically Activated Rice Husk and Preparation of Honeycomb Monoliths, *Eurasian ChemTech Journal* 11 (2009) 245-252
12. Prikhod'ko NG, Mansurov ZA, Auelkhanqyzy M, Lesbaev BT, Nazhipkyzy M and Smagulova GT Flame Synthesis of Graphene Layers at Low Pressure, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 9 (2015) 743–747. <http://dx.doi.org/10.1134/S1990793115050115>
13. Mansurov Z.A. Soot formation: textbook. Almaty: Kazakh University, 2015. P. 167. ISBN 978-601-04-0730-5
14. Белая книга по нанотехнологиям / под ред. З.А. Мансурова, М.Т. Габдуллина – Алматы. 2014. Т.1. -222 с. ISBN 978-601-04-0429-8
15. Novoselov KS, Geim AK, Dubonos SV et al. (2003) *Nature* 426:812-816. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02180>
16. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S et al. (2005) *Nature* 438:197. <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>
17. Geim AK, Novoselov KS (2007) *Nature Materials* 6:183. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
18. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. <http://www.tandfonline.com/loi/tadp20>