

ISSN 1608-8425

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

КАЗАХСТАНА

издается с 2000 года

идеи ► технологии ► результат

- 
- Приоритеты экономической политики
 - Развитие нефтепереработки и нефтехимии как условие минимизации кризисных явлений
 - Перспективы эффективного роста машиностроительных отраслей
 - Потенциал производства редких и редкоземельных металлов
 - Кризис как шанс для науки
 - Тендер технологий
 - Тургенская костяная пластина

ПК

1(94)
2016

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА КАК ГИДРОФОБНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

• В работе показана возможность получения трехмерных, ультралегких и пористых структур – аэрогелей на основе оксида графена путем его химического восстановления с последующей сублимационной сушкой. Синтезированные аэрогели проявляют высокие сорбирующие свойства по отношению к нефтепродуктам различных плотностей, способны к регенерации и повторному использованию, при этом они гидрофобны – активно отталкивают воду. Полученные экспериментальные данные позволяют считать аэрогели на основе восстановленного оксида графена возможными кандидатами в качестве водоотталкивающих сорбентов, применяемых в сферах разделения нефти и воды, ликвидации разливов нефти.

• Осы жұмыста графен оксиді негізінде химиялық тотықсыздану мен сублимациялық кептіру арқылы алынатын үшөлшемді, ультраеңіл және кеуекті құрылымы бар аэрогельдерді алу мүмкіндігі көрсетілген. Синтезделген аэрогельдер гидрофобты және әр түрлі тығыздықты мұнай өнімдеріне қатысты жоғары сорбциялық қасиет көрсетеді. Алынған эксперименттік нәтижелер бойынша, тотықсызданған графен оксиді негізіндегі аэрогельдерді мұнай мен суды бөлу саласы, мұнай төгілу ликвидациясы үшін кандидат ретінде көрсетуге болады.

• In this research the possibility of obtaining of 3D ultralight and porous structures – aerogels based on graphene oxide by its chemical reduction with subsequent freeze-drying process is shown. As-synthesized aerogels show high sorption capacities to oil products of different densities, they can be regenerated and re-used as well as they are hydrophobic – actively repel the water. Obtained experimental data allow clarify aerogels based on reduced graphene oxide as a possible candidates for water-repellent sorbents which may be used in areas of water and oil separation, oil spills elimination.

С ростом потребности охраны окружающей среды и возможности рециркуляции воды необходимо развивать направление в сфере получения новых материалов – сорбентов, способных эффективно сорбировать и удалять нефтяные разливы, а так же загрязнения органическими растворителями. Огромное количество сорбентов было получено на основе сшитых сополимеров, органических и неорганических нанополенок, макропористых нанокомпозитов и т. д. Однако данные материалы обладают некоторыми недостатками при сравнении их с идеальными характеристиками и параметрами, которыми должны обладать сорбенты. К таким характеристикам относятся супергидрофобность, низкая плотность, высокая сорбционная емкость, низкое значение поглощения воды, невысокая стоимость, экологичность и возможность многократного использования.

Аэрогели – класс материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газообразной.

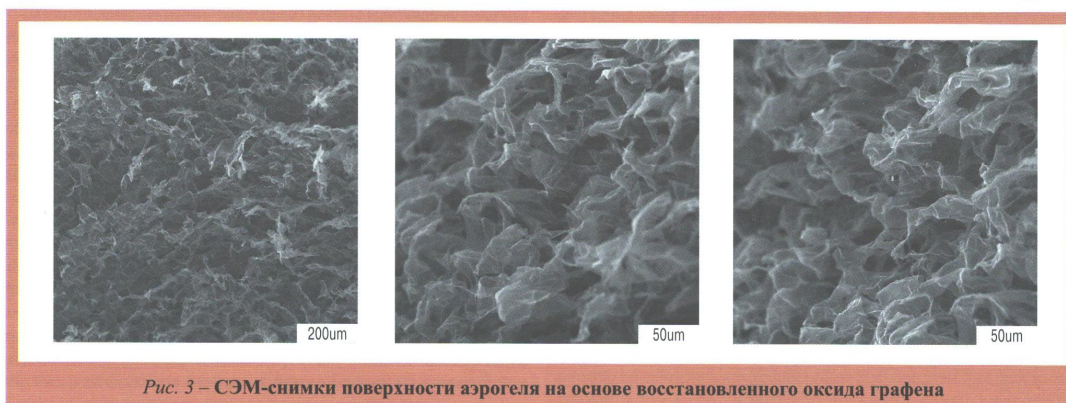
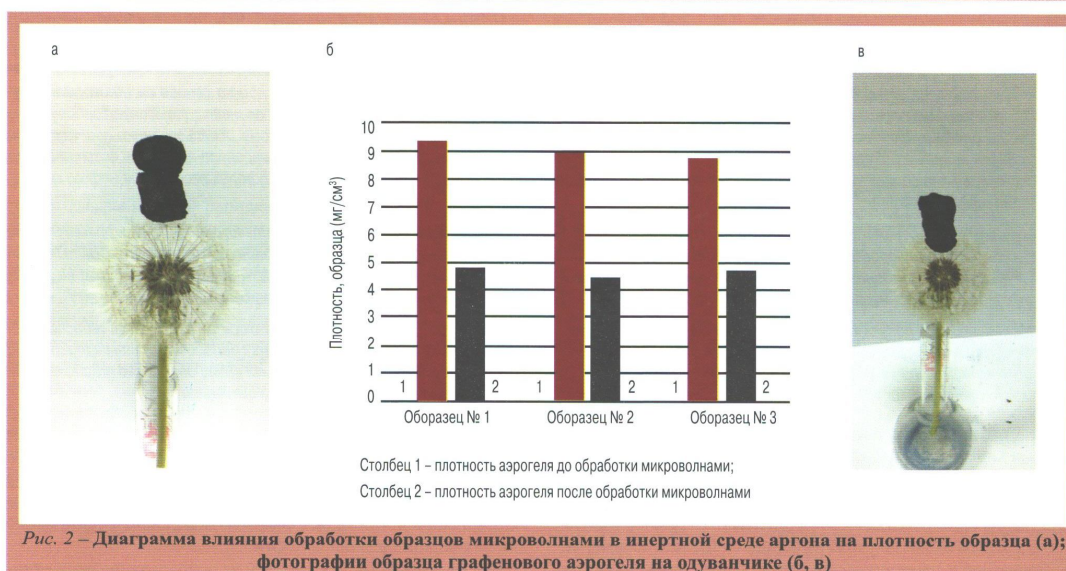
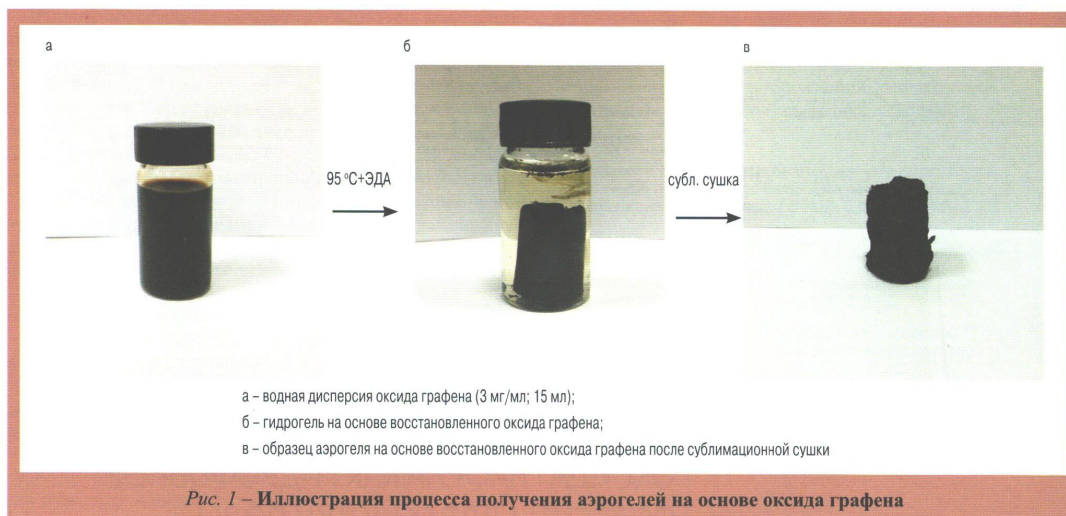
Развитие науки в сфере получения аэрогелей, начиная от кремния и глинозема до полимерно-углеродных аэрогелей, началось около 60 лет назад. На протяжении последних 20 лет проводятся работы по получению аэрогелей на основе пиролитического углерода, углеродного нановолокна, углеродных нанотрубок, графита и графена [1-4].

В виду огромного многообразия аэрогелей более интересными для дальнейшего изучения являются аэрогели на основе углеродных наноматериалов благодаря своим уникальным

свойствам – чрезвычайно низкой плотности, низкой теплопроводности, высокой эластичности (способность восстанавливать форму после многократных сжатий и растяжений) и способностью сорбировать огромные количества органических жидкостей. Последнее свойство может найти применение для ликвидации разливов нефти [5].

Высокая пористость аэрогелей на основе углеродных наноматериалов, которая является объяснением их низкой плотности и большой удельной площади поверхности наряду с такими свойствами, как супергидрофобность и высокая сорбционная емкость, вызывает огромный интерес благодаря возможности их потенциального применения в качестве сорбентов, подложек для катализаторов, газовых сенсоров. Учитывая факт, что данные аэрогели обладают электропроводными свойствами, открывается возможность их применения в качестве материала для суперконденсаторов и электродов.

Из-за природной гидрофобности слоев графена аэрогель на основе восстановленного оксида графена так же обладает ярко выраженной гидрофобностью, развитой морфологией поверхности с высокой пористостью и высокой сорбционной емкостью по отношению к органическим жидкостям. При внедрении углеродных нанотрубок в структуру графенового аэрогеля значительно улучшаются его механические свойства, усиливается гидрофобность его поверхности, формируется упорядоченная система пор определенного размера [6].



Синтез аэрогелей на основе полученного оксида графена

Сущность синтеза аэрогелей на основе оксида графена заключается в самосборке графеновых слоев, находящихся в водной дисперсии, в трехмерную структуру при ее химическом и термальном восстановлении.

Синтез аэрогелей на основе оксида графена состоит из 5 важных этапов:

- получение оксида графена из природного графита модифицированным методом Хаммерса;
- создание водной дисперсии оксида графена определенной концентрации посредством обработки ультразвуком;
- синтез аэрогеля посредством химического и термального восстановления водной дисперсии оксида графена с образованием трехмерной структуры;
- сублимационная сушка замороженных гидрогелей с целью получения аэрогелей;
- стабилизация поверхности аэрогелей посредством термического нагрева в электрической печи или под воздействием микроволн в атмосфере инертного газа.

Синтез аэрогеля на основе оксида графена проводился в стеклянном контейнере с герметично закрывающейся крышкой, в которую добавляли взвешенное количество оксида графена (0,045 грамма) и дистиллированной воды (15 миллилитров). Затем полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 минут с образованием гомогенной водной дисперсии оксида графена (стойкая жидкость коричневого цвета). Далее к полученной дисперсии микрошприцом добавляли восстанавливающий агент – этилендиамин, доводя pH среды до 10–11, что по количеству в среднем составляло 60 мкл. После чего содержимое нагревалось в течение 5–7 часов в сушильном шкафу при температуре 95°C с образованием гидрогеля в результате самосборки графеновых слоев в трехмерную структуру вследствие химического восстановления функциональных гидроксогрупп, находящихся на поверхности слоев оксида графена, аминогруппами.

После формирования устойчивого, химически сшитого гидрогеля, необходимо произвести удаление воды из его структуры. Для удаления воды из структуры гидрогеля использовали сублимационную сушку.

Образцы замораживались в жидком азоте, после чего помещались в откачивающую камеру с температурой среды от –5 до –15°C. Давление в откачивающейся камере составляло 30–80 Па. При данных условиях лед переходит в газообразное состояние, минуя жидкую фазу – сублимирует. В результате формируется пористая структура аэрогеля, так как при заморозке гидрогеля в жидком азоте происходит формирование его пор из-за образования микро- и макрочастиц в структуре льда, которые, сублимируя, оставляют пустоты.

Исследование гидрофобности и сорбционной емкости аэрогелей по отношению к органическим жидкостям различных плотностей

Для определения гидрофобности поверхности аэрогелей использовался метод замера угла контакта между поверхностью аэрогеля и каплей воды. Исходя из значения полученного угла делались выводы о степени гидрофобности образца.

Сорбционные свойства аэрогелей были изучены для ряда органических жидкостей: н-гексан (0,65 г/см³), н-октан (0,7 г/см³), бензин (0,77 г/см³), дизельное топливо (0,83 г/см³), моторное масло (0,89 г/см³). Образцы аэрогелей помещались в объемы органических жидкостей на определенное количество времени (1 минута), затем вынимались, встряхивая остаточные количества органической жидкости и взвешивались. По разнице масс образца аэрогеля до погружения и после подсчитывалась масса сорбированной органической жидкости.

Углеродные аэрогели представляют собой привлекательную форму углеродных монолитов, которые имеют практическое значение благодаря легкому весу, высокой пористости, высокой удельной площади поверхности и электрической проводимости.

Суть синтеза аэрогелей на основе углеродных наноматериалов заключается в создании их водных дисперсий с последующими их химическим и термальным восстановлением и сублимационной сушкой для удаления влаги из их структуры. По завершении сушки образцы подвергают термической обработке в инертной среде для увеличения содержания углерода – карбонизации.

Устойчивость оксида графена и его водной дисперсии в основном заключается в наличии карбоксильных групп в среде. Наиболее подходящее значение pH среды для формирования трехмерной структуры гидрогеля находится в интервале от 10 до 11. Было установлено, что при значении pH 12 (что говорит о содержании большого количества этилендиамина в водной дисперсии) так же происходило сжатие образца. Поэтому при синтезе аэрогелей на основе оксида графена этилендиамин добавлялся специальным микрошприцом при постоянном перемешивании и замере pH используемой дисперсии. Наиболее благоприятный pH при использовании этилендиамина находился в интервале 10–10,7 (рис. 1).

Интересным является то, что при самосборке графеновых слоев в трехмерную структуру при химическом восстановлении оксида графена формируемый гидрогель принимает форму контейнера, в котором производится его восстановление. Данное явление позволяет контролировать и задавать определенную форму образцу вовремя его синтеза.

В целом синтез аэрогелей на основе оксида графена заключается в 3 основных этапах: создании водной дисперсии оксида графена под воздействием ультразвука; химическом восстановлении оксида графена посредством ввода этилендиамина в качестве восстановительного агента и строительного блока с последующим нагревом при 95°C в течение 6–7 часов; сублимационной сушке полученных образцов.

Плотность полученного образца является очень важной характеристикой. Расчет плотности образца производился делением массы полученного аэрогеля на его объем. Образцы представляли собой форму цилиндра, поэтому брался в расчет объем цилиндра, учитывая основные размерности полученного аэрогеля. Формула для расчета плотности аэрогелей на основе восстановленного оксида графена выглядит следующим образом:

$$\rho = m / (\pi h r^2), \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, мг/см³, h – высота цилиндра, см; r – радиус цилиндра, см. (см).

На рисунке 2 представлена диаграмма, которая показывает характер влияния обработки аэрогелей микроволнами на изменение их плотности. Из диаграммы видно, что после термальной обработки аэрогелей в инертной среде аргона плотность образца значительно снижается. Данное явление может быть объяснено полным термическим восстановлением оксида графена, которое также сопровождается окончательным высушиванием образца после сублимационной сушки.

При расчете плотности было установлено, что после сублимационной сушки образец более плотный, плотность варьируется от 9,2 до 10 мг/см³, в зависимости от условий проведения синтеза. Однако после термальной обработки в инертной среде плотность снижается и находится в интервале от 3,9 до 5,1 мг/см³. Полученные данные могут служить подтверждением тому, что аэрогели на основе углеродных наноматериалов обладают рекордно низкими значениями плотности и могут считаться одними из самых легковесных материалов, которые были получены за последнее время.

Таблица

Количественные значения сорбции органических жидкостей различных плотностей аэрогелями на основе восстановленного оксида графена

Плотность аэрогеля, мг/см ³	Масса адсорбированного н-гексана, г	Масса адсорбированного н-октана, г	Масса адсорбированного бензина, г	Масса адсорбированного дизтоплива, г	Масса адсорбированного моторного масла, г
9,73	51,2	81,3	79,2	99,3	98,1
6,25	61,3	87,8	86,3	106,7	102,6
5,63	69,8	93,2	97,6	118,2	114,2
4,21	73,2	99,1	106,8	129,3	120,3

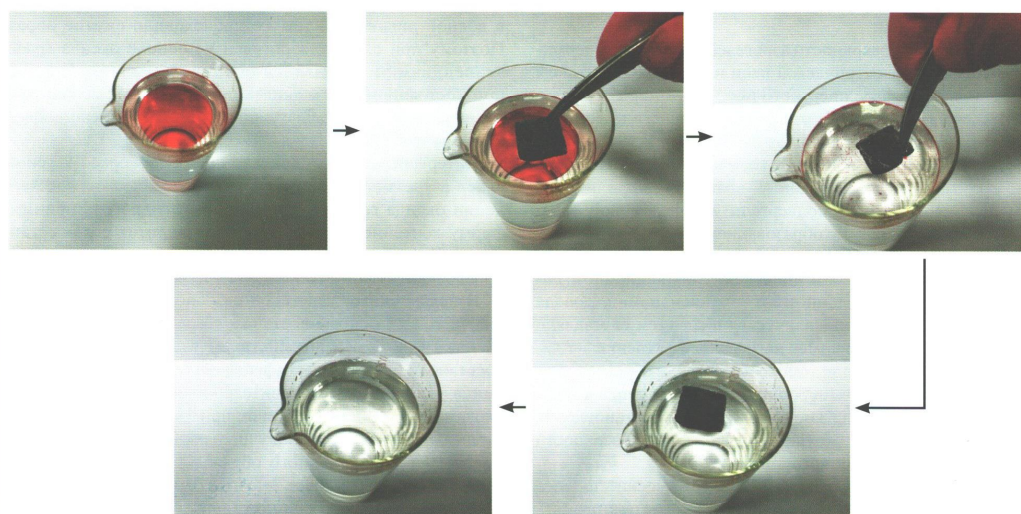


Рис. 4 – Иллюстрация процесса сорбции окрашенного бензина аэрогелем с поверхности воды

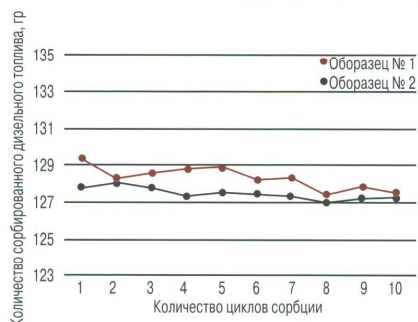


Рис. 5 а – Изучение влияния регенерации образца графенового аэрогеля на изменение его сорбционной емкости по отношению к дизельному топливу



Рис. 5 б – Фотография процесса регенерации графенового аэрогеля методом поджога и испарения из него дизельного топлива

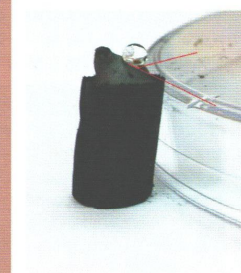


Рис. 5 в – Фотография капли воды на поверхности синтезированного аэрогеля на основе восстановленного оксида графена с обозначенным углом смачивания

В качестве подтверждения и для более легкого понимания легковесности данных материалов, нами был сделан фотоснимок образца аэрогеля на поверхности одуванчика (рис. 2 б, в). Наглядно видно, что образец аэрогеля на основе восстановленного оксида графена способен удерживаться на поверхности одуванчика, что, несомненно, говорит о его низкой плотности и легком весе.

Методом СЭМ была изучена морфология поверхности аэрогелей на восстановленной основе восстановленного оксида графена (рис. 3). Из полученных снимков видно, что аэрогель представляет собой губчатую структуру с взаимосвязанными порами, размер которых варьируется в интервале от десятка до сотен микрометров. Каркас аэрогеля был сформирован в результате образования связей между слоями графена, а также пустотами между ними, которые формировались за счет заморозки гидрогеля в азоте перед сублимационной сушкой, что вело к образованию частиц микро- и макрочастиц льда, которые после сублимации оставляли пустоты.

Известно, что из-за своей низкой плотности и пористости аэрогели на основе углеродных наноматериалов обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к органическим жидкостям, нефти и нефтепродуктам. Учитывая факт, что их поверхность гидрофобна, то есть способна отталкивать воду, при этом сорбируя органические жидкости, появляется перспективная возможность их применения в качестве сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Данное потенциальное применение так же подтверждается возможностью их регенерации простым отжимом либо нагревом, при котором вся сорбированная органическая жидкость испаряется из структуры аэрогеля, после чего возможно его повторное использование.

На рисунке 4 представлен процесс сорбции бензина образцом аэрогеля, окрашенного красителем для органических жидкостей «Судан». Как видно из рисунка, аэрогель эффективно поглощает бензин, при этом отталкивая воду за счет гидрофобной поверхности. Скорость кинетики сорбции бензина высокая, процесс поглощения составляет 4-5 секунд.

В таблице представлены значения сорбции органических растворителей различных плотностей аэрогелями на основе восстановленного оксида графена. Из таблицы видно, что 1 грамм полученного образца способен сорбировать до 130 граммов дизельного топлива. Так же из результатов таблицы можно сделать вывод о том, что сорбционная емкость графенового аэрогеля обратно пропорциональна значению его плотности, то есть чем ниже значение плотности образца, тем выше его сорбционная емкость.

Установленная высокая сорбционная емкость полученных аэрогелей по отношению к органическим жидкостям прежде всего объясняется их низкой плотностью, а также хорошо развитой морфологией поверхности, в частности наличием огромного количества пор.

Полученные аэрогели на основе восстановленного оксида графена способны сорбировать органические растворители многократно, вплоть до 10 циклов с максимальным значением сорбционной емкости.

На рисунке 5а представлены результаты анализа влияния многократной сорбции графеновым аэрогелем дизельного топлива на изменение его сорбционной емкости. Сорбция дизельного топлива проводилась до 10 циклов, затем измерялся вес сорбированной аэрогелем органической жидкости. Регенерация образца проводилась его обычным поджогом до полного испарения органической жидкости, после чего производился замер его массы. Погрешность эксперимента в отношении первоначальной массы аэрогеля составляет до 0,0002 грамма.

Из рисунка 5а наглядно видно, что образец аэрогеля на основе восстановленного оксида графена способен

сорбировать органические жидкости с последующей регенерацией многократно (до 10 циклов) без значительного уменьшения своей сорбционной емкости. Регенерацию образца можно проводить методом отжима и поджога. В случае отжима выделение сорбированной органической части из образца происходит не полностью, поэтому применялся метод поджога и испарения органической жидкости. В перспективе испарившиеся пары органической жидкости можно конденсировать и улавливать в сборные емкости (рис. 5б).

Наличие дефектов и пор определенного размера на поверхности графенового аэрогеля, общей шероховатости его поверхности определяет его природную гидрофобность – способность отталкивать воду. Из рисунка 5в видно, что полученные образцы обладают ярко выраженными гидрофобными свойствами, угол смачивания поверхности аэрогеля каплей воды составляет свыше 130°.

Учитывая природную гидрофобность полученных аэрогелей, их низкую плотность, высокую пористость и сорбционную емкость по отношению к органическим растворителям, что в совокупности с их способностью восстанавливать первоначальную форму после механического сжатия, открывают возможность их применения в качестве отличных губчатых сорбентов многократного использования. Данные аэрогели способны подвергаться многократной регенерации посредством нагрева и испарения органических продуктов из структуры или путем обычного отжима содержимого без значительного уменьшения их сорбционной емкости.

Аэрогели на основе восстановленного оксида графена являются губчатыми, легковесными и ультрапористыми материалами, характеризующиеся рекордно низкими значениями плотности. Установлено, что 1 грамм образца графенового аэрогеля способен сорбировать до 129,3 грамма дизельного топлива. Обладая хорошими механическими свойствами, в частности способностью восстанавливать первоначальную форму после сжатия, гидрофобностью, что в совокупности со способностью сорбировать большие количества органических жидкостей различных плотностей, открывают возможность их потенциального применения в качестве эффективных водоотталкивающих сорбентов многократного использования для разделения нефти, нефтепродуктов и воды, а также ликвидации локальных разливов нефти.

Литература

1. Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Yu., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels // Adv. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 2219-2223. DOI: 10.1002/adma.201204530
2. Li J., Li J., Meng H., Xie S., Zhang B., Li L., Ma H., Zhang J., Yu M. Ultra-light, compressible and fire-resistant graphene aerogel as a highly efficient and recyclable adsorbent for organic liquids // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 2934-2941. DOI: 10.1039/c3ta14725h
3. Kim K. H., Vural M., Islam M. F. Single wall carbon nanotube aerogel-based elastic conductors // Adv. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 2865-2869. DOI: 10.1002/adma.201100310
4. Xiao N., Zhou Y., Ling Zh., Qiu J. Synthesis of a carbon nanofiber/carbon foam composite from coal liquefaction residue for the separation of oil and water // Carbon. – 2013. – V. 59. – P. 530-536. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.03.051
5. Sultanov F. R., Pei S. S., Auyelkhanzy M., Smagulova G., Lesbayev B. T., Mansurov Z. A. Aerogels Based on Graphene Oxide with Addition of Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2014. – V. 16. – P. 263-267
6. Z. Mansurov, F. Sultanov, S. Pei, S. Chang, S. Xing, F. Robles-Hernandez, Y. Chi, K. Huang. Microwave Plasma Enhanced CVD graphene-based aerogels: synthesis and study // Proceedings of Carbon. 2015. – Germany, Dresden. – P. 232

Работа по данной научной статье осуществлялась на базе Института проблем горения (г. Алматы, Казахстан) и Центра перспективных материалов при Хьюстонском университете (г. Хьюстон, шт. Техас, США) в рамках действующего проекта, финансируемого МОН РК.