

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 76 – 81

**RESEARCH OF FORMATION CARBON MICRO-
AND NANOCLUSTERS OF SORBENTS**

**M. Z. Mambetova, Sh. E. Gabrasheva, A. Dzhubanshkalieva, G. Esen,
M. I. Tulepov, S. B. Lyubchik, K. K. Kudaybergenov, Z. A. Mansurov**

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Key words: nanostructured carbon adsorbents; intercalation of the carbon matrix; water purification from heavy metals, carbon matrix, adsorption.

Abstract. From the given scanning electronic microscope and optical microscopic pictures the carbonization process course allowing to receive sharp change of structure of sorbents with high porosity in comparison with initial samples is established. Mass spectrometry data showed that carbonizate can evaporate from the surface under laser influences in the form of atoms of carbon and stick together in carbon clusters which have the big section of affinity to an electron.

УДК 544.46:665.75:662.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО-
И НАНОКЛАСТЕРОВ СОРБЕНТОВ**

**М. З. Мамбетова, Ш. Е. Габдрашева, А. Джубаншкалиева, Г. Есен,
М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, К. К. Кудайбергенов, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углеродные наноструктурированные сорбенты, интеркалирование углеродной матрицы, очистка воды от тяжелых металлов, углеродная матрица, адсорбция.

Аннотация. Из данных сканирующего электронного микроскопа и оптических микроскопических снимков установлено протекание процесса карбонизации, позволяющее получить резкое изменение структуры сорбентов с высокой пористостью по сравнению с первоначальными образцами. Данные масспектрометрии показали, что карбонизаты могут испаряться с поверхности под лазерным воздействием в виде атомов углерода и склеиваться в углеродные кластеры, которые имеют большое сечение сродства к электрону.

Углеродные сорбенты применяют в различных технологических процессах обезвреживания газовых и сточных выбросов, в медицине, хроматографии. Пути их использования в современной промышленности рассмотрены, например, в монографии [1].

Для различных областей применения требуются углеродные сорбенты со специфическим комплексом свойств: определенной пористой структурой, специфическим составом поверхностных функциональных групп требуемой формы, прочностью, степенью чистоты.

Пористые углеродные материалы вначале получали преимущественно термической обработкой древесины, затем – каменного угля. Сейчас их производят почти из всех видов углеродсодержащего сырья: древесины и целлюлозы, каменных и бурых углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пеков, синтетических полимерных материалов, жидких и газообразных углеводородов, различных органических отходов.

Мы задались целью создания принципиально нового высокоэффективного сорбента с изучением углеродной микроструктуры сорбентов, что позволило бы создать сорбенты с высокой удерживающей способностью нефтепродуктов с отсутствием ее десорбции и высокими эксплуатационными характеристиками.

Экспериментальная часть

Объектами исследования рисовая шелуха (РШ), полученная молотьюбой Казахстанского риса, выращенного в Кызыл-ординской области. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях. Модифицирование образцов проводили в реакторе в среде азота при температуре 300–800 °С. Газообразный азот подавался со скоростью 100 см³/мин. Температура печи была увеличена линейно от комнатной температуры до заданной температуры пиролиза более чем за 1 ч и далее держалась в заданной температуре 1–5 ч. Время выдержки определялось как время пиролиза.

Также нами был проведен со-термолиз растительных углеродных материалов и аренов каменноугольного происхождения, последние были получены в условиях выделения углерода в смеси углей в присутствии пропан бутанового газа при температурах 500–700 °С, далее сорбенты подвергались щелочной активации.

Структуру сорбентов исследовали методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной ионизацией на приборе Reflex IV. Исходный твердотельный образец помещался в один из растворителей (толуол, спирт или вода). После выдерживания некоторого времени в растворителе на анализ забирался отстоявшийся раствор. Раствор исследуемого вещества подсушивается до полного удаления растворителя. Затем этот образец вносится в высоковакуумную камеру и облучается коротким импульсом лазера. При облучении плотность мощности и длительность импульса лазера порядка 0.3–3 МВт/см² и 4 нсек, соответственно.

Величину удельной поверхности (S , м²/г) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Micromeritics ASAP 2010. Конструкция анализатора позволяет тщательно дегазировать образцы перед анализом (при температуре 240 °С и давлении 10⁻³ Па, не менее 24 ч) и, кроме общей удельной площади поверхности (на основании изотермы БЭТ) и общей пористости, определять также распределение пор по размерам. Наличие макропор выявляли с помощью оптического цифрового микроскопа Leica DM 6000 M с двумя режимами освещения – «на просвет» и «на отражение».

Результаты и их обсуждение

Нами был проведен со-термолиз рисовой шелухи и аренов каменноугольного происхождения в присутствии пропан бутанового газа.

На рисунке 1 представлены снимки сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) рисовой шелухи до термообработки. Как видно из рисунков, образцы в исходной форме очень плотные и не содержат пор на своей поверхности.

Также можно увидеть белые частицы оксида кремния с разными формами на поверхности матрицы рисовой шелухи. В этом случае, матрицы состоят в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В ходе карбонизации происходит изменение структуры шелухи. На рисунке 2 (а, б) видны поры и выпуклости на поверхности частиц рисовой шелухи, образовавшиеся в результате термообработки, ранее замкнутые, не сообщавшиеся с поровым пространством. Это можно объяснить тем, что повышение температуры вызывает термическое разложение органических веществ в рисовой шелухе и, следовательно, количество пор и выпуклостей увеличивается.

Макропоры и переходные поры играют, как правило, роль транспортирующих каналов, адсорбционная способность активированных углей определяется микропористой структурой. Растворенные органические вещества, имеющие размер частиц менее 0,001 мкм, заполняют объем микропор сорбента, полная емкость которых соответствует поглощающей способности сорбента.

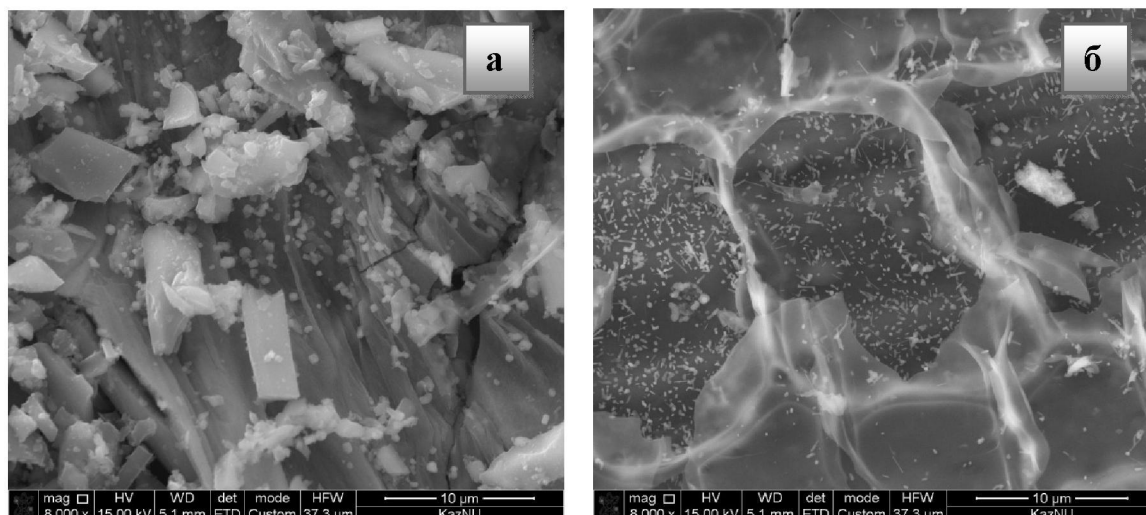


Рисунок 1 – СЭМ снимки рисовой шелухи до карбонизации

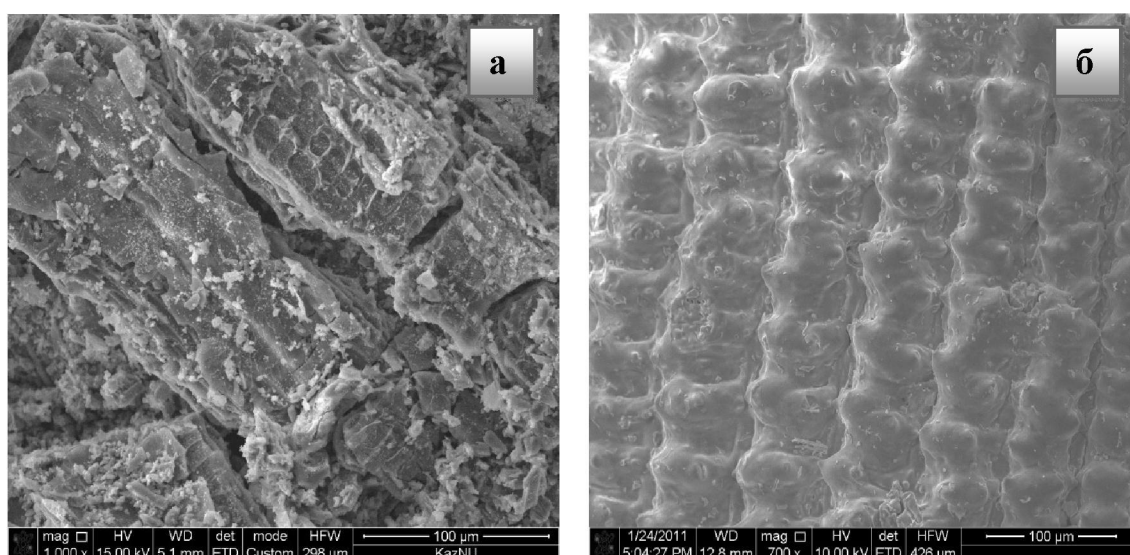


Рисунок 2 – СЭМ снимки рисовой шелухи после карбонизации

Адсорбционные свойства активированных углей в значительной мере зависят от структуры пор, их величины, распределения по размерам. Активные угли должны слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо – с органическими веществами, быть относительно крупнопористыми (с эффективным радиусом адсорбционных пор в пределах 0,8–5,0 нм), чтобы их поверхность была доступна для больших и сложных органических молекул [2, 3].

Внешний вид рисовой шелухи с каменноугольными аренами углей после со-термолиза изучался также оптическим цифровым микроскопом Leica DM 6000 M с двумя режимом освещения – «на просвет» и «на отражение». В режиме «на отражение» использовались методики светлого и темного поля. На рисунке 3 показаны оптические микроскопические изображения рисовой шелухи с углем. Из рисунка видны некоторые частицы оксида кремния и углерода. Также можно видеть наличие пор диаметром 5–15 мкм на поверхности.

Таким образом, из СЭМ и оптических микроскопических снимков можно увидеть протекание процесса карбонизации, позволяющее получить резкое изменение структуры с высокой пористостью по сравнению с первоначальными образцами [4].

Удельная поверхность карбонизованной рисовой шелухи (КРШ) возрастает с увеличением температуры карбонизации, достигает максимума, а затем снижается (таблица). С возрастанием температуры протекает процесс горения, который удаляет основные компоненты из рисовой шелухи и превращает большинство из них в пепел. С ростом температуры карбонизации происходит

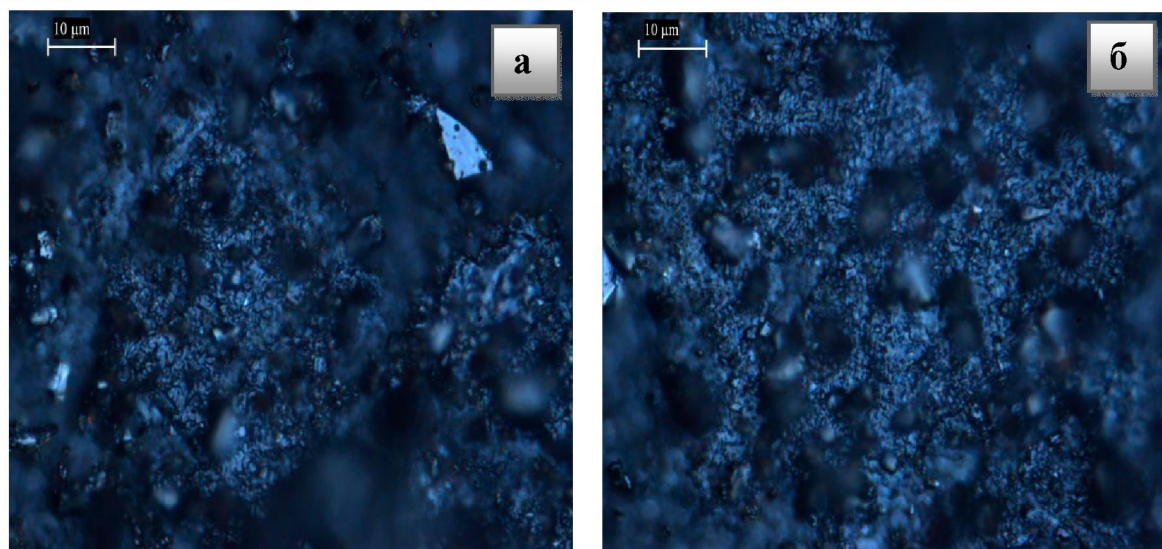


Рисунок 3 – Оптические микроскопические изображения рисовой шелухи с углем

Таблица 1 – Влияние температуры карбонизации на удельную поверхность рисовой шелухи

Образцы	Удельная поверхность, м ² /г	Внешняя поверхность мезопористых частиц	Удельный объем пор, см ³ /г по предельному заполнению	Объем микропор, нм
КРШ - 300	25	3,9	0,003	4,32
КРШ - 400	70	4,5	16,57	4,2
КРШ - 500	130	7,9	24,3	18,3
КРШ - 600	100	7,2	27,2	20,3

выделение органических компонентов, которые приводит к образованию пористой структуры твердого образца и увеличению удельной поверхности. Поскольку удельная поверхность увеличивается, что происходит в капиллярах, следовательно, увеличивается поглощение.

Нами были исследование структуры сорбентов методом масс-спектрометрии. Исходный сорбент помещался в растворитель из спирта и после некоторого времени выдерживания в растворе, на анализ забирался отстоявшийся раствор. Раствор подсушивался в сушильном шкафу при температуре 70–80°C до полного удаления растворителя. Затем этот образец вносился в высоковакуумную камеру и облучался коротким импульсом лазера.

После длительного наблюдения ряда спектров, была замечена некая повторяемость появления пика в спектре положительных ионов соответствующего отношению заряда к массе $M = 465 \text{ m/z}$ (рисунок 3).

В спектре же отрицательных ионов (для этих же образцов) наблюдались характерные пики соответствующие малым углеродным кластерам (C_2 – C_{12}) (рисунок 4). Интенсивное появление малых углеродных кластеров указывает на наличие в облучаемом образце графита образуемого в результате лазерного облучения или аморфного углерода. Из рисунка 4 следует отметить, что вид ионного пика (изотопная структура) ясно указывает на то, что в его состав входит большое количество атомов углерода (от 21 до 34).

Эти вещества могут испаряться с поверхности под лазерным воздействием в виде атомов углерода и склеиваться в углеродные кластеры, которые имеют большое сечение сродства к электрону.

Достоверность полученных результатов подтверждаются спектрами ионов калия, которые предварительно были обнаружены при проведении элементного анализа. После проведенного элементного анализа мы предположили, что в состав иона $M = 465 \text{ m/z}$ может входить и атом калия. Калий очень хорошо выходит в виде иона в газовую фазу при лазерной абляции. Так как спиртовые экстракты из сорбентов прямо содержали следы калия и натрия полученные в результате активации, то мы и наблюдали в спектре соответствующие ионы (465 с калием и 449 с натрием).

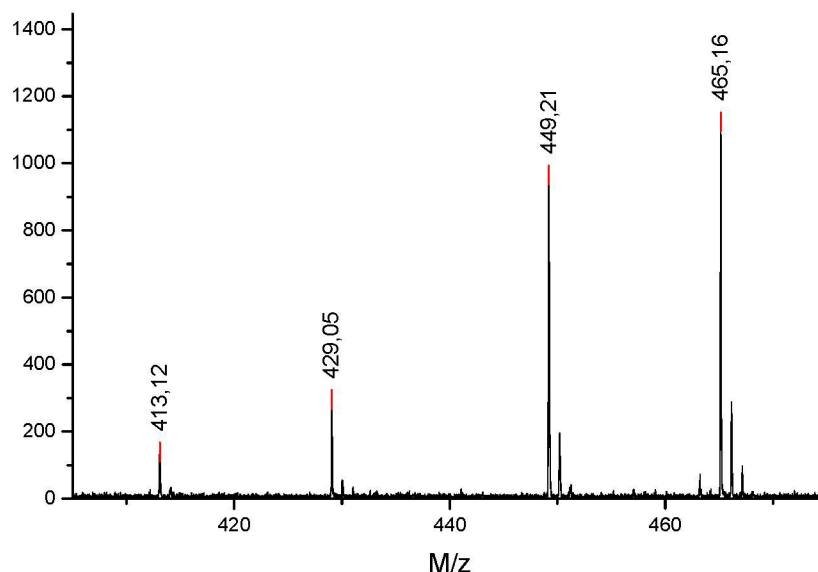


Рисунок 3 – Типичный масс спектр в области положительных ионов

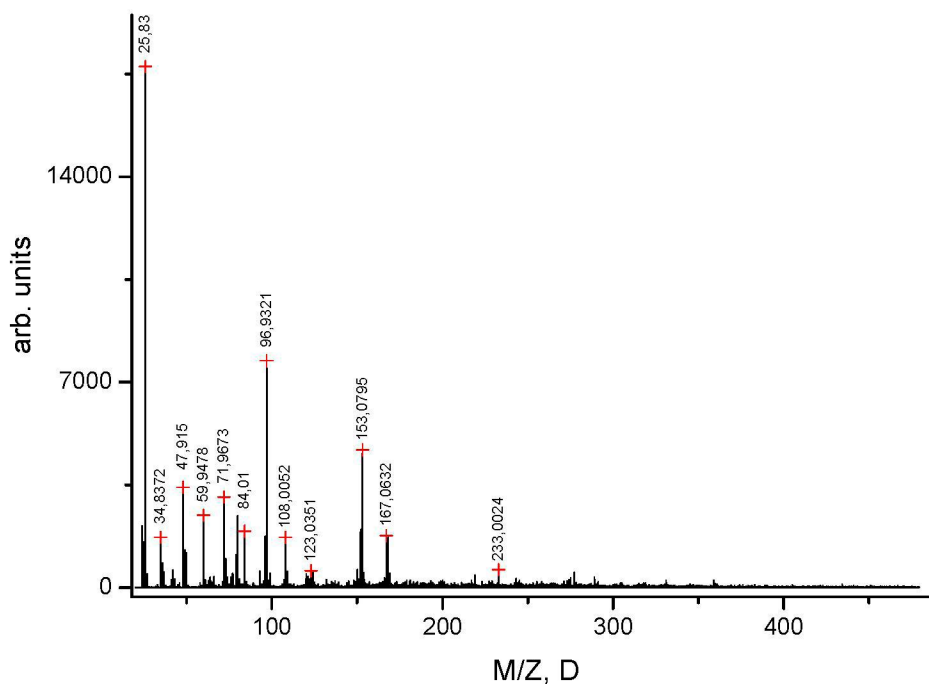


Рисунок 4 – Типичный масс спектр в области отрицательных ионов

Полученные данные масс спектрометрии можно суммировать следующим образом. При добавлении в углеродные структуры щелочных металлов последние связываются химически с углеродсодержащими структурами, наблюдение которых напрямую невозможно в силу их высокой реакционной способности. Вступая в реакцию с ионами щелочных металлов, их энергия связи с окружением уменьшается и мы можем их испарить с поверхности в виде положительного иона. Количество этих соединений зависит в случае исходных графитовых образцов от степени нарушения графитовых слоев.

Углеродная структура содержит определенное количество атомов углерода, которое определяется исходной структурой графитоподобного соединения. В случае графита, где эффективность сигнала обсуждаемого соединения наиболее максимальна, количество атомов углерода составляет 23 или 24. В случае фуллереновой сажи, помимо этого соединения наблюдается высокое содержание еще одного с количеством атомов углерода большим на два, т.е. 25–26.

Возможные варианты вида этих структур могут быть сделаны исходя из литературных данных [5-7], касающихся расчетов наиболее устойчивых углеродных каркасов. Несмотря на разногласия в подходах, авторы расчетов сходятся в том, что если говорить о чисто углеродных образованиях – кластерах то, наиболее устойчивым соединением является графеновый слой, который состоит из 24 атомов углерода [8]. Следующее образование с 26 атомами углерода может существовать тоже в форме графенового слоя (листка), но избыточная энергия у такого листка уже заметно больше. В то же время, наиболее эргономичной структурой для 26 атомов углерода является фуллереновая.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Изд. ИК СО РАН, 1984. – 320 с.
- [2] Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 102-111.
- [3] З. Скрипченко Г.Б. Предпочтительная ориентация в углеродных волокнах // Химия твердого топлива. – 1994. – № 3. – С. 73-82.
- [4] Kudaybergenov K.K., Ongarbayev E.K., Mansurov Z.A. Tulepov M.I. The study of microstructures of the rice husk and apricot stone for wastewater treatment // International Journal of Biology and Chemistry. – 2013. – Vol. 4, N 2. – P. 3-7.
- [5] Acquaviva S., Caricato A. P., De Giorgi M. L., Luches A. and Perrone A.. Spectroscopic studies during pulsed laser ablation deposition of C–N films // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 10, N 11. – P. 408-412.
- [6] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, and Kwang-Woo Jung. Temporal Evolution and Ablation Mechanism of Laser-induced Graphite Plume at 355 nm // Bull. Korean Chem. Soc. – 1999. – Vol. 20, N 12. – P. 1501-1506.
- [7] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im and Kwang-Woo Jung. Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation // Int. J. Mass Spectrometry. – 1999. – Vol. 18, N 2-3. – P. 115-123.
- [8] Setton R. The graphite intercalation compounds: Their uses in industry and chemistry // Synthesis Metals. – 1989. – Vol. 23, N 1 – P. 467-473.

REFERENCES

- [1] Phenelonov V.B. *Novosibirsk: IK CO RAN*, **1984**, 320 (in Russ.).
- [2] Krestinin A.B., Kislov M.B., Raevskiy A.B., Kolesova O.I., Stesyk L.N. *Kinetika i katalyz*, **2000**, 41, 1, 102-111 (in Russ.).
- [3] Skrypchenko G.B. *Chimiya tverdogo topliva*, **1994**, 3, 73-82 (in Russ.).
- [4] Kudaybergenov K.K., Ongarbayev E.K., Mansurov Z.A. Tulepov M.I. *International Journal of Biology and Chemistry*, **2013**, 4, 2, 3-7 (in Eng.).
- [5] Acquaviva S., Caricato A. P., De Giorgi M. L., Luches A. and Perrone A. *Applied Surface Science*, **1997**, 10, 11, 408-412 (in Eng.).
- [6] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, Kwang-Woo Jung. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, 20, 12, 1501-1506 (in Eng.).
- [7] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im and Kwang-Woo Jung. *Int. J. Mass Spectrometry*, **1999**, 18, 2-3, 115-123 (in Eng.).
- [8] Setton R. *Synthesis Metals*, **1989**, 23, 1, 467-473 (in Eng.).

СОРБЕНТТЕРДІҢ КӨМІРТЕКТІ МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКЛАСТЕР ҚҰРЫЛУЫН ЗЕРТТЕУ

**М. З. Мамбетова, Ш. Е. Габрашева, А. Джубаншкалиева, Г. Есен,
М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, К. К. Құдайбергенов, З. А. Мансуров**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көміртекті нанокұрылымды, көміртекті матрицаны интеркалirлеу, ауыр металдадан суларды тазалау; көміртектік матрицалар, адсорбция.

Аннотация. Берілген сканирленген электронды микроскоп және оптикалық микроскопиялық суреттерден бастапқы үлгілермен салыстырғанда жоғары кеуекті сорбенттердің құрылымының айқын өзгерісіне алып келуіне мүмкіндік беретін карбонизация процесінің өтуі анықталды. Масспектрометрияның мәліметтері карбонизаттардың лазерлік әсерден көміртек атомы түрінде беттік буланатынын және электронға ұқсас үлкен қимасы бар көміртекті кластерге жабыстырылатынын көрсетті.

Поступила 15.09.2014г.