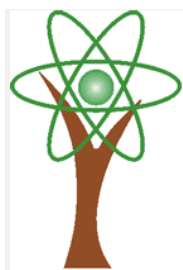


# Адсорбция родамина Ж малослойным графеном из водных растворов

А.А. Возняковский, Н.Д. Подложнюк, А.П. Возняковский, С.В. Кидалов, Е.И. Богачева, Е.В. Овчинников

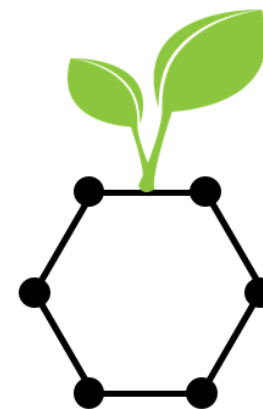
лаборатория физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе



Пятая международная конференция • Школа молодых учёных

**ФИЗИКА —  
НАУКАМ О ЖИЗНИ**

Санкт-Петербург • 16–19 октября • 2023



**ЭКОГРАФЕН**

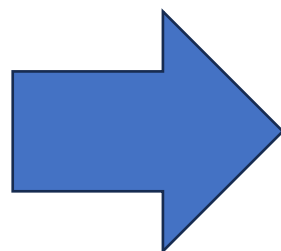


18.10.2023



# Загрязнение воды промышленными красителями

Промышленные красители выпускаются сотнями тысяч тонн и используются в различных областях: Большая часть красителей (до 80 %) применяется на предприятиях текстильной и легкой промышленности, около 10 % — в различных отраслях химической промышленности, 4 % — в целлюлозно-бумажной промышленности, 3 % — в полиграфии и 3 % — во всех других отраслях производства.

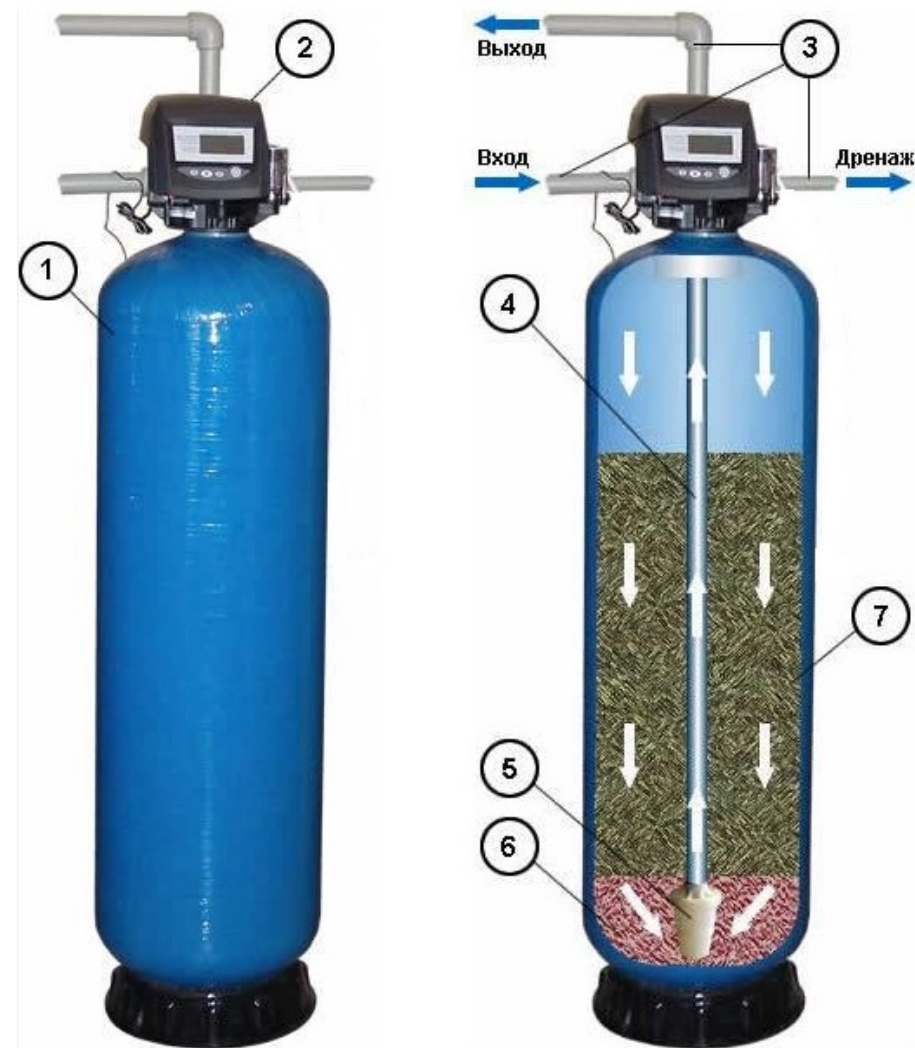
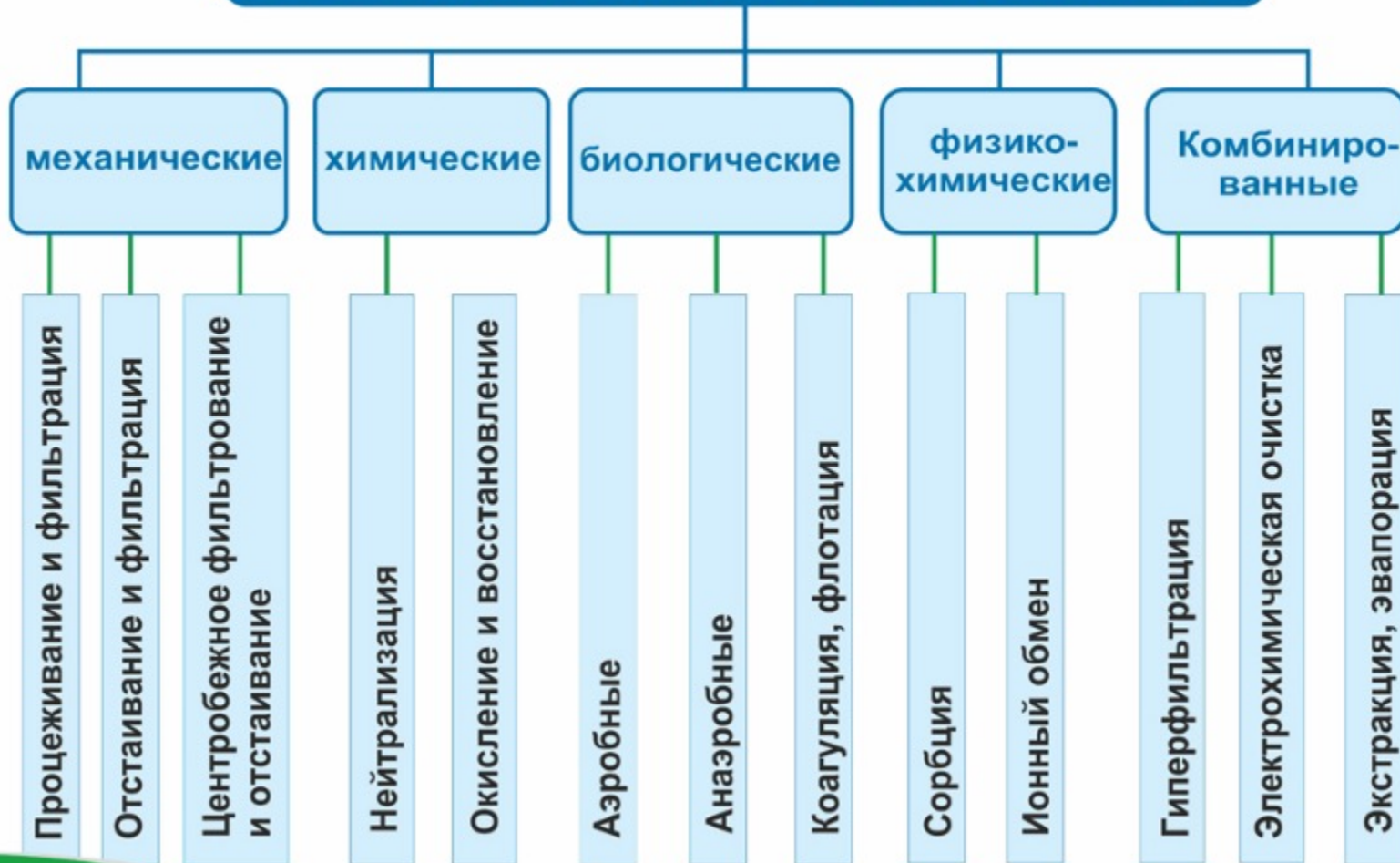


**Необходимо очищать гигантские объемы воды**



# Методы очистки воды от промышленных красителей

## МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД



Сорбция



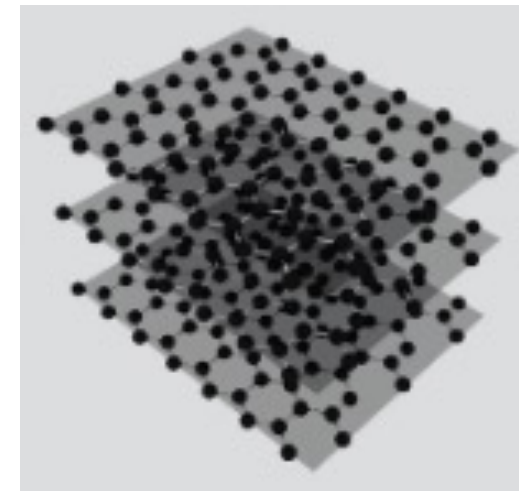
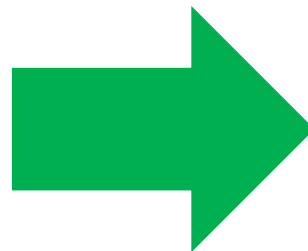


Активированный уголь



Цеолиты

Классические сорбенты не обеспечивают нужной эффективности



Графеновые наноструктуры

Удельная поверхность до  $2600 \text{ м}^2/\text{г}$

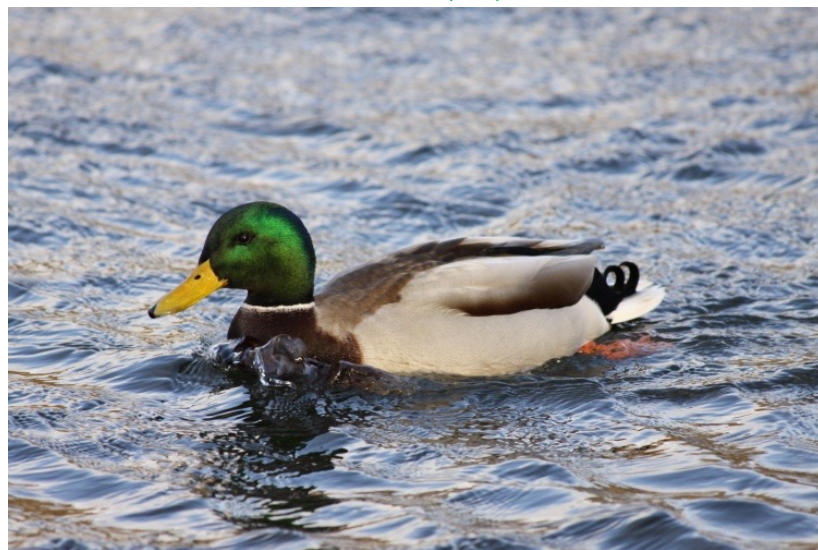


# Графен и графеновые наноструктуры (ГНС)

- 1) Как называть материалы состоящие из 2 и более слоев графена?
- 2) Где грань между ГНС и графитом?
- 3) Какие основные параметры характеризуют ГНС?

ISO/TR 19733:2019(E)

Принцип  
утки  
“Duck test”



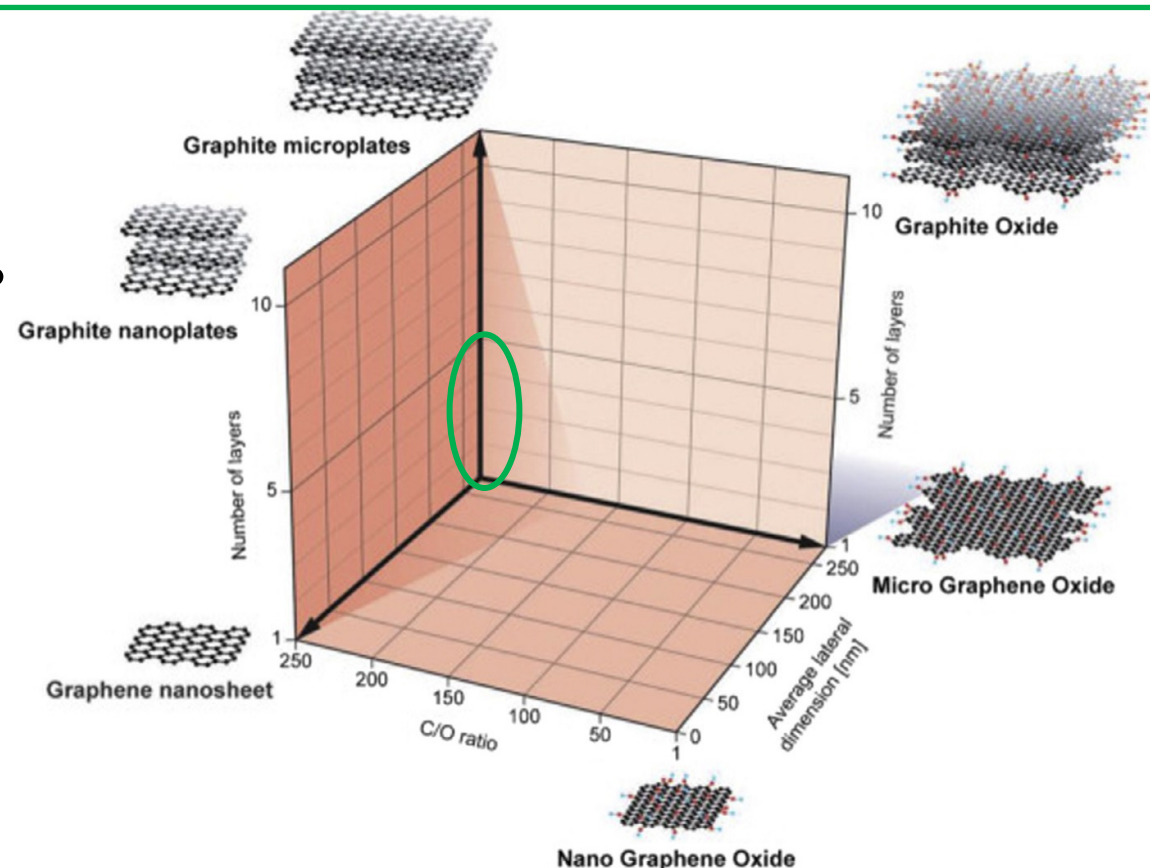
Если это:

~~Выглядит как утка~~ **выглядит как ГНС**

~~Крякает как утка~~ **имеет свойства как у ГНС**

~~Плавает как утка~~ **влияет на материалы как ГНС**

То это ~~утка~~ **ГНС**

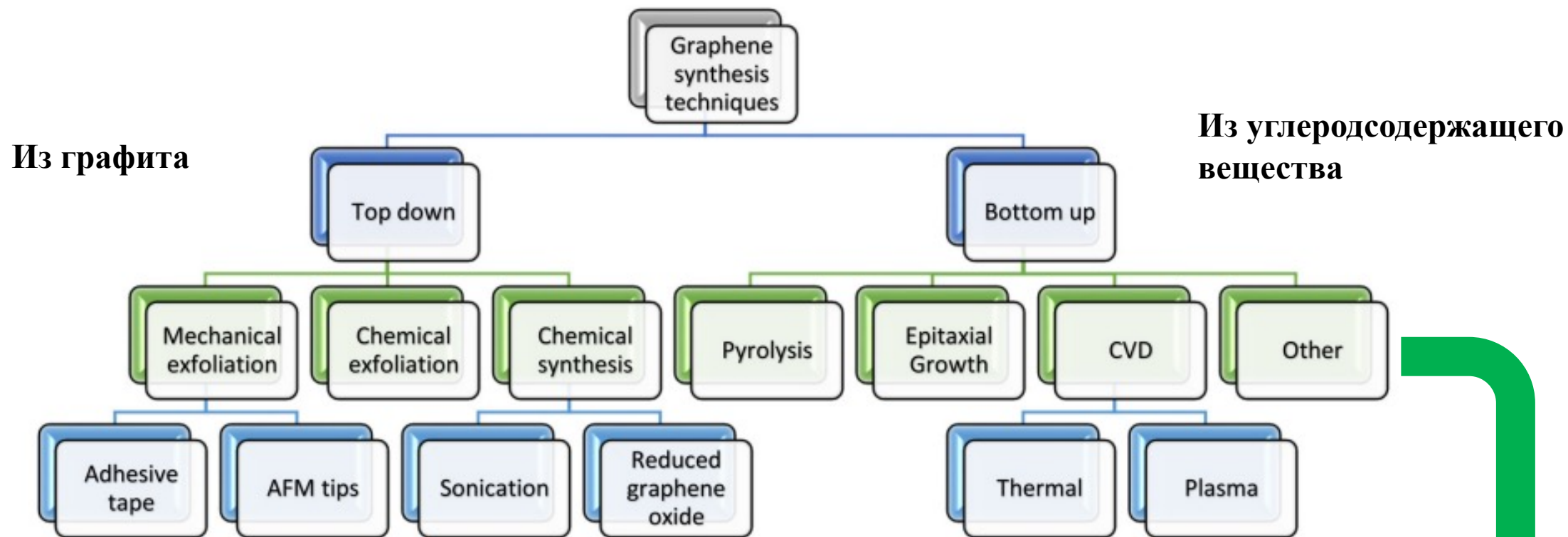


**Основные параметры ГНС:**

- 1) Количество слоев (до **10** слоев)
- 2) Соотношение углерода и кислорода
- 3) Линейные размеры
- 4) Дефектность



# Существующие методики синтеза ГНС



Существующие методики синтеза не позволяют синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью

Объем рынка на 2022 год **200-500 млн. \$**

К 2030 году составит **1,802 млрд. \$**

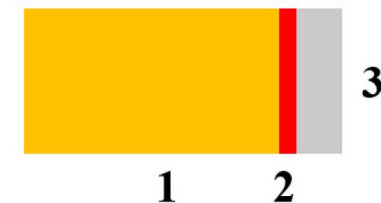
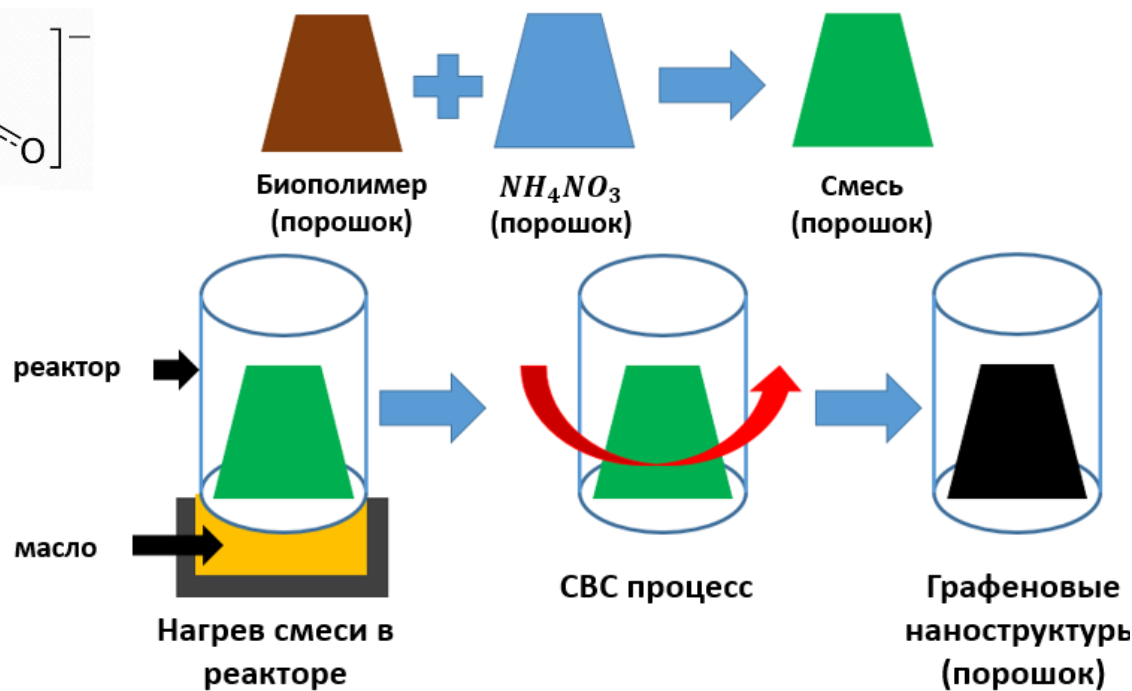
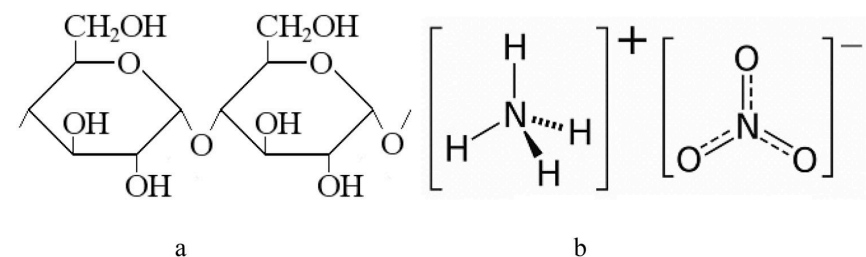
Нужны новые методики синтеза **6**





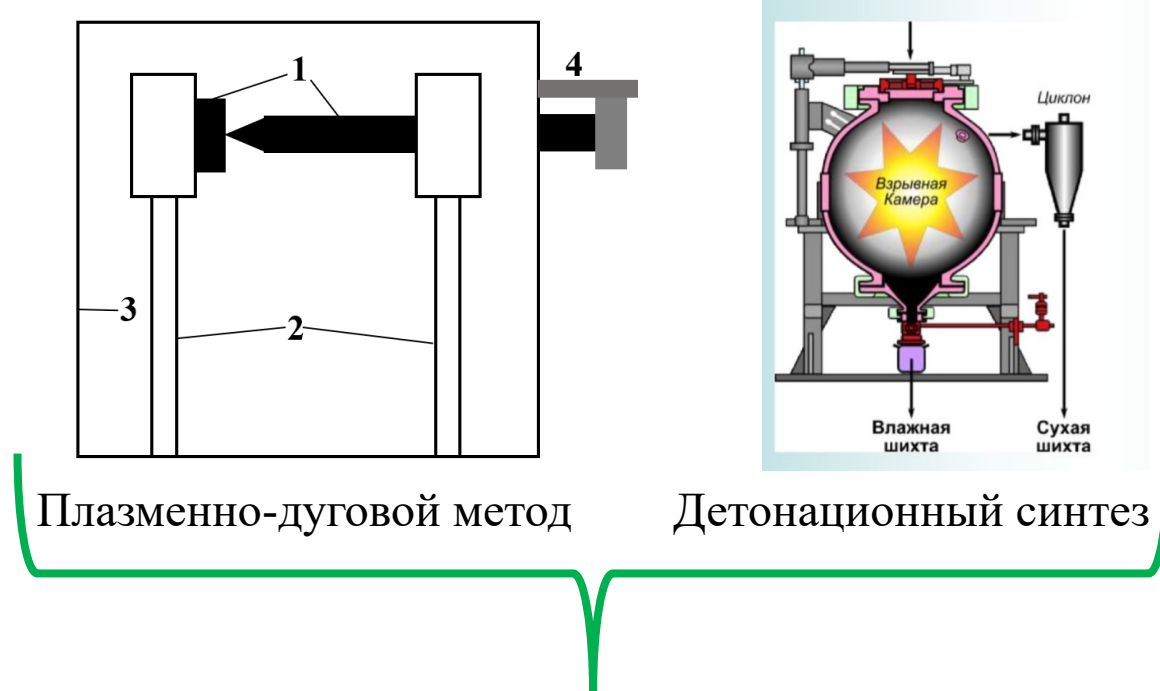
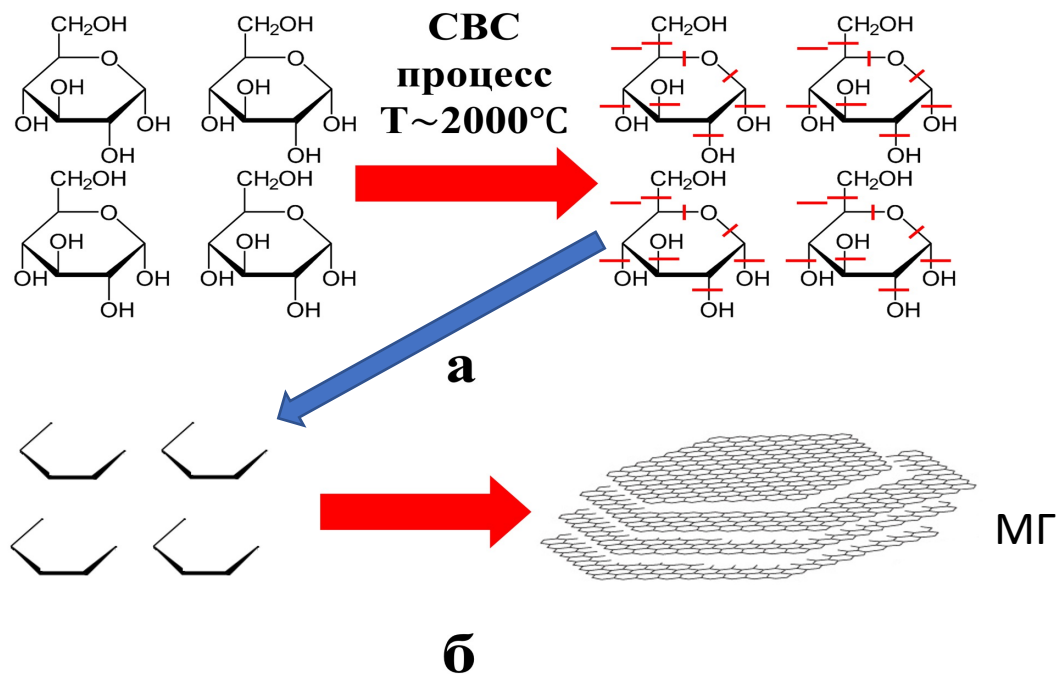
# Синтез МГ в условиях СВС с использованием биополимеров

**СВС** представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (биополимера и окислителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени — (0,1-20) см/с; максимальная температура горения — (2300 - 3800) К; скорость нагрева вещества в волне — ( $10^3$  -  $10^6$ ) град/с.

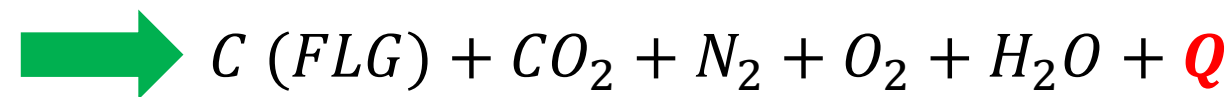




# Модель синтеза МГ в условиях СВС



Высокая температура >4000°C



**НЕ** Пиролиз

(разложение веществ под воздействием температуры)

Vozniakovskii A.A., Voznyakovskii A.P., Kidalov S.V., Osipov V. Yu, Structure and Paramagnetic Properties of Graphene Nanoplatelets Prepared from Biopolymers Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis, J. Struct. Chem., 2020, V. 65, №5, 869-878. DOI: 10.1134/S0022476620050200





# Реализация методики СВС

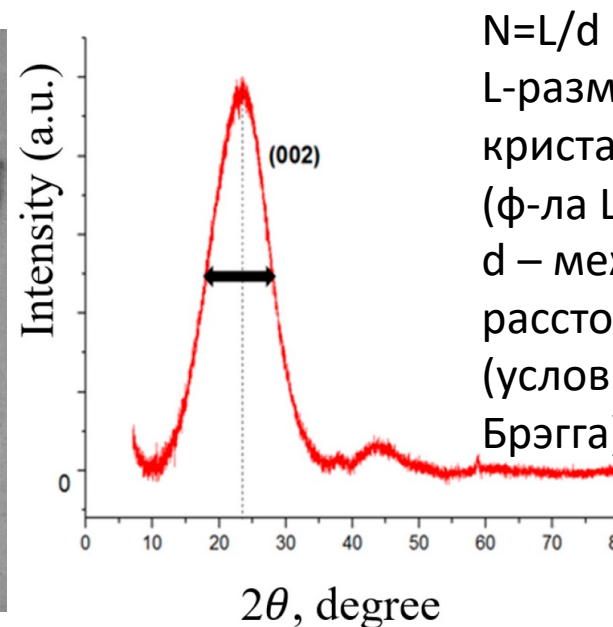
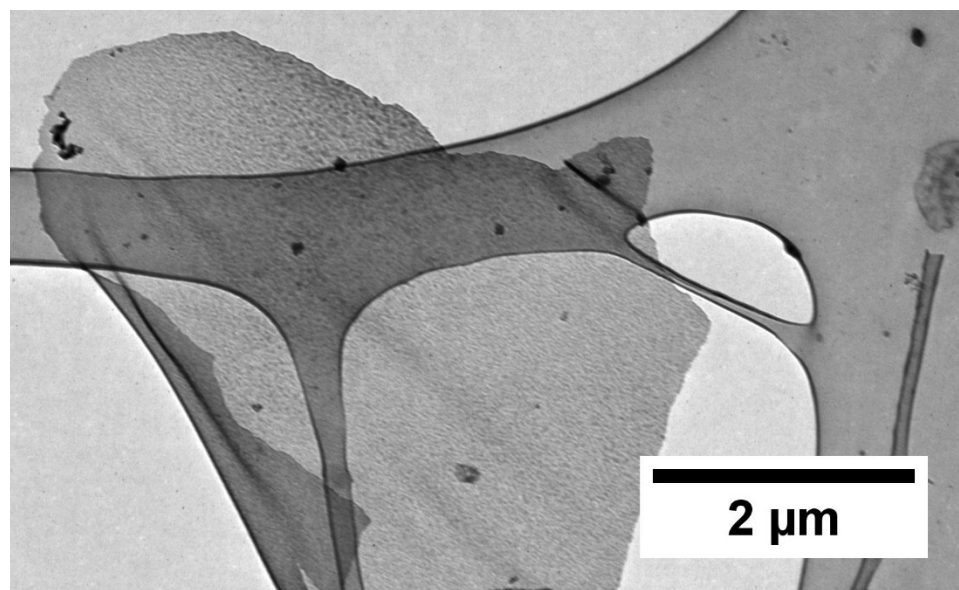
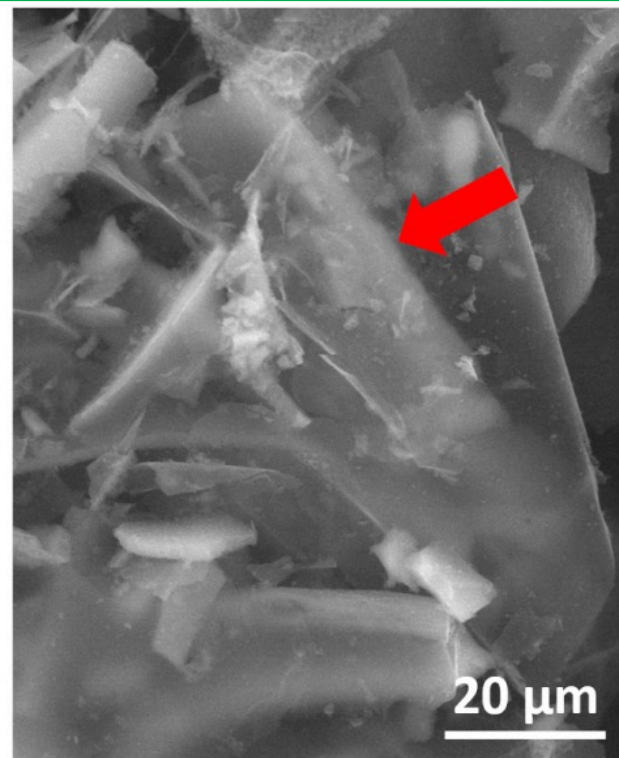
В качестве сырья могут использоваться различные отходы такие как лигнин, кора деревьев, стебли борщевика, осадки сточных вод, памперсы, грязная целлюлоза и т.д.

**Производительность лабораторной установки – 10 кг/мес**



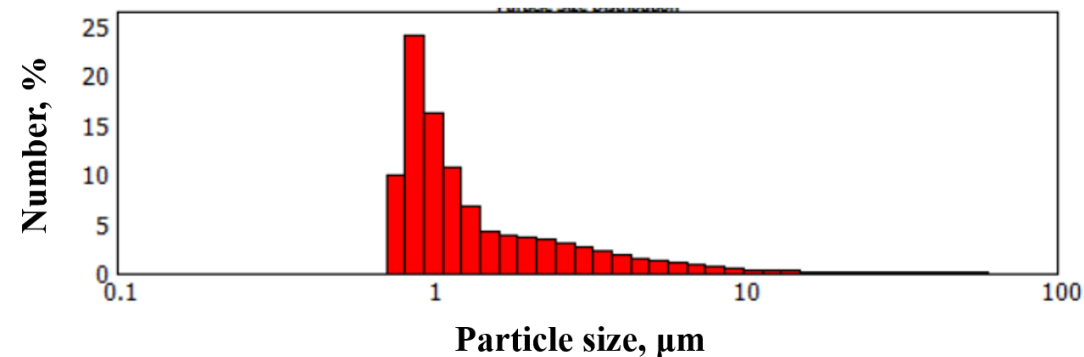


# Характеризация МГ полученного в условиях СВС



$N=L/d$   
L-размер кристаллита (ф-ла Шеррера)  
d – межплоскостное расстояние (условие Вульфа-Брэгга)

**Количество слоев < 5**



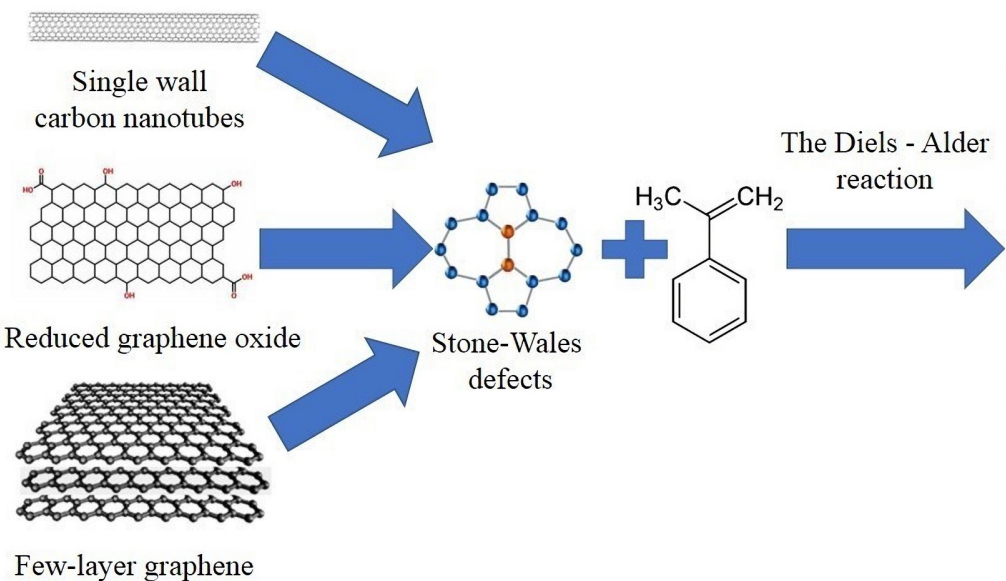
Sample of FLG	Specific Surface, m <sup>2</sup> /g	True Density, g/cm <sup>3</sup>
From cellulose	672	2.13
From glucose	512	2.11
From Lignin	500	2.12

Voznyakovskii A, Vozniakovskii A, Kidalov S. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers. *Nanomaterials*. 2022; 12(4):657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>

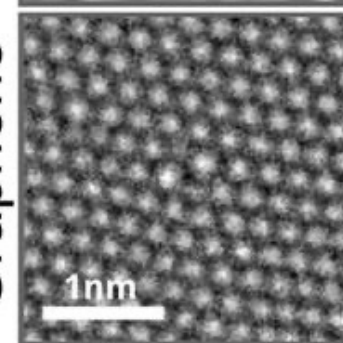
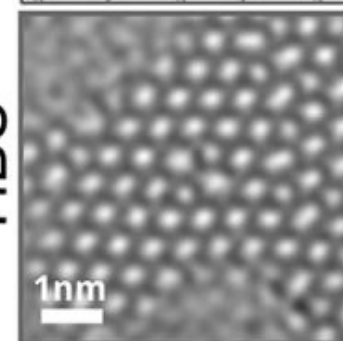
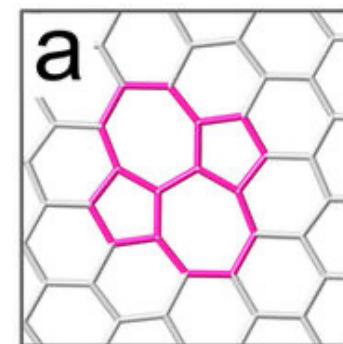
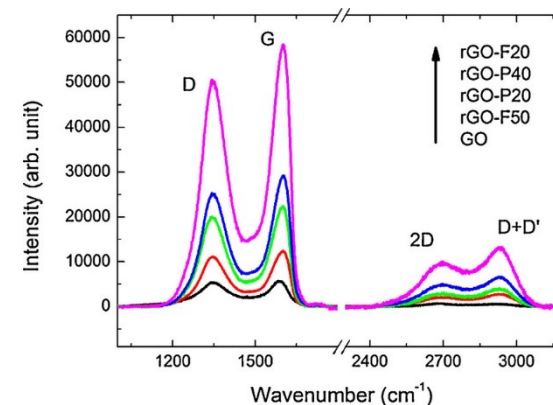


# Химическая методика определения дефектов Стоуна-Уэйлса (Stone & Wales) в 1D и 2D наноматериалах

Разработана химическая методика **количественного** высокоточного детектирования дефектов Стоуна — Уэйлса по всему объему пробы.



Sample	Stone-Wales Defect Concentration, mol/m <sup>2</sup>
single wall carbon nanotubes	$1.1 \times 10^{-5}$
reduced graphene oxide	$3.6 \times 10^{-5}$
Few-layer graphene	0



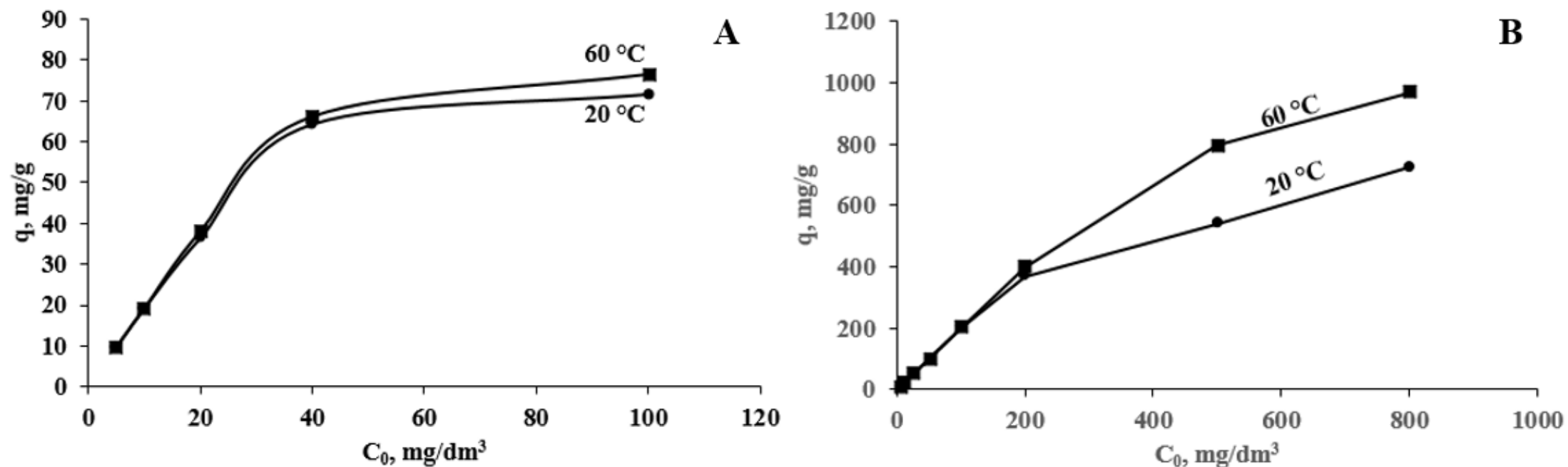
Реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера)  
Убыль α-метилстирола  
Неизменность концентрации о-ксилола (стандарт)  
Контроль с помощью хроматографа

Sample	Stone-Wales Defects Concentration $C_{SW}$ (mol/m <sup>2</sup> )	$I_d/I_g$	Specific Surface m <sup>2</sup> /g
SWCNT	$1.1 \times 10^{-5}$	0.028	300
rGO	$3.6 \times 10^{-5}$	0.76	580
FLG	0	1.2	660





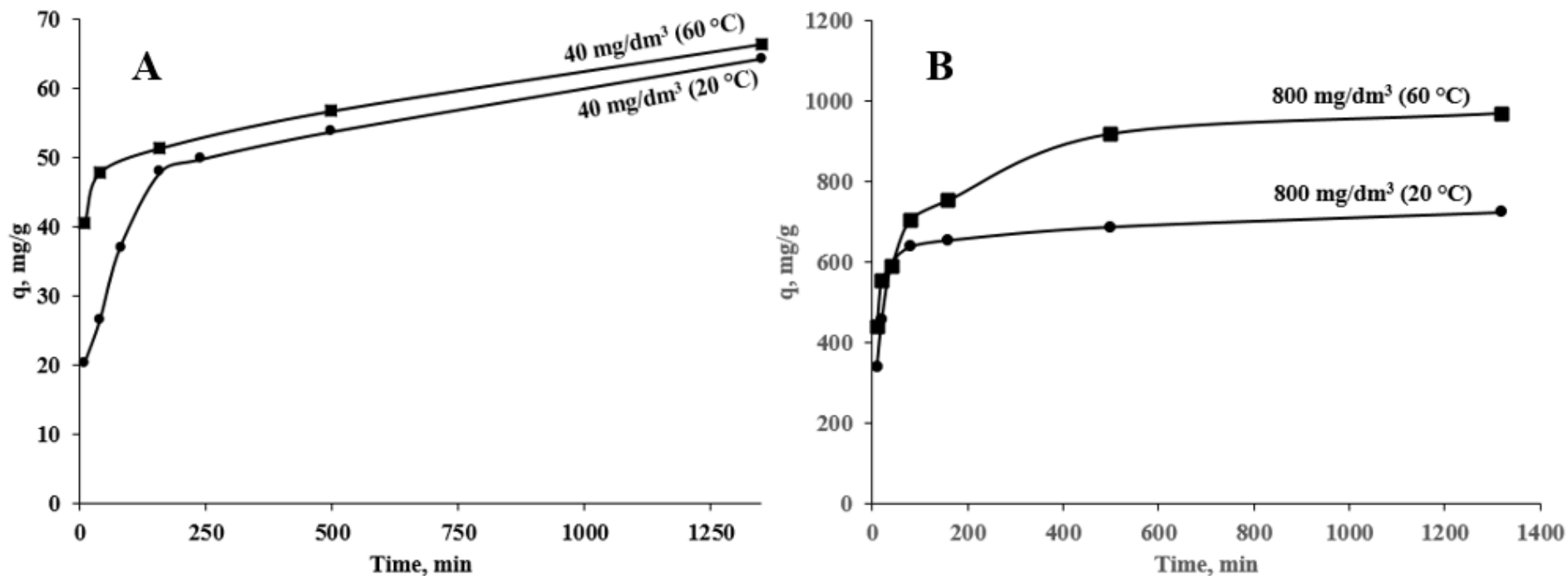
# Зависимость сорбционной емкости от концентрации раствора



Изотермы адсорбции А) родамина 6Ж и В) МС и 20 и 60 °С



# Зависимость сорбционной емкости от времени



Графики зависимости адсорбционной емкости от времени  
А) родамин 6Ж В) МС



## Сравнение с другими работами

Материал <sup>а</sup>	Адсорбтив <sup>а</sup>	Условия <sup>а</sup>	q <sub>max</sub> -(эксп) <sup>а</sup>
МГ <sup>а</sup>	Родамин-6Ж <sup>а</sup>	293-К, pH-6 <sup>а</sup>	71,64 <sup>а</sup>
	МС <sup>а</sup>		723,83 <sup>а</sup>
АУ <sup>а</sup>	МС <sup>а</sup>	303-К-pH-6-7 <sup>а</sup>	454,2 <sup>а</sup>
CNT <sup>а</sup>	МС <sup>а</sup>	333-К, pH-6-7 <sup>а</sup>	60 <sup>а</sup>
Graphene <sup>а</sup>	МС <sup>а</sup>	333-К, pH-6-7 <sup>а</sup>	205 <sup>а</sup>
GA-(graphene-aerogel) <sup>а</sup>	МС <sup>а</sup>	- <sup>а</sup>	650 <sup>а</sup>
АУ <sup>а</sup>	Родамин-6Ж <sup>а</sup>	298-К, pH-7 <sup>а</sup>	120 <sup>а</sup>
GO <sup>а</sup>	МС <sup>а</sup>	298-К, pH-7 <sup>а</sup>	598 <sup>а</sup>
АУ <sup>а</sup>	МС <sup>а</sup>	- <sup>а</sup>	21 <sup>а</sup>
GO <sup>а</sup>	Родамин-6Ж <sup>а</sup>	- <sup>а</sup>	23,3 <sup>а</sup>

**Сорбционные свойства МГ сопоставимы с мировым уровнем**





# Исследование механизмов сорбции

Адсорбция может описываться кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. При этом лимитирующим фактором в модели псевдо-первого порядка является физическая адсорбция, а в модели псевдо-второго порядка лимитирующей стадией является химическая адсорбция

Модель	Параметры	Родамин 6Ж		Метиленовый С	
		293 К	333 К	293 К	333 К
Кинетическая модель псевдо-первого порядка	$q_{\text{exp}}$ (mg/g)	64,29	66,32	723,83	969,5
	$q_{\text{cal}}$ (mg/g)	47,81	24,02	202,82	456,14
	$R^2$	0,97	0,98	0,69	0,98
Кинетическая модель псевдо-второго порядка	$q_{\text{exp}}$ (mg/g)	64,29	66,32	723,83	969,5
	$q_{\text{cal}}$ (mg/g)	56,18	52,36	714,29	1000
	$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99

**Кинетическая модель псевдо-второго порядка** лучше описывает процесс адсорбции родамина 6Ж и МС на поверхности МГ и, следовательно, лимитирующей стадией является **химическая адсорбция**.

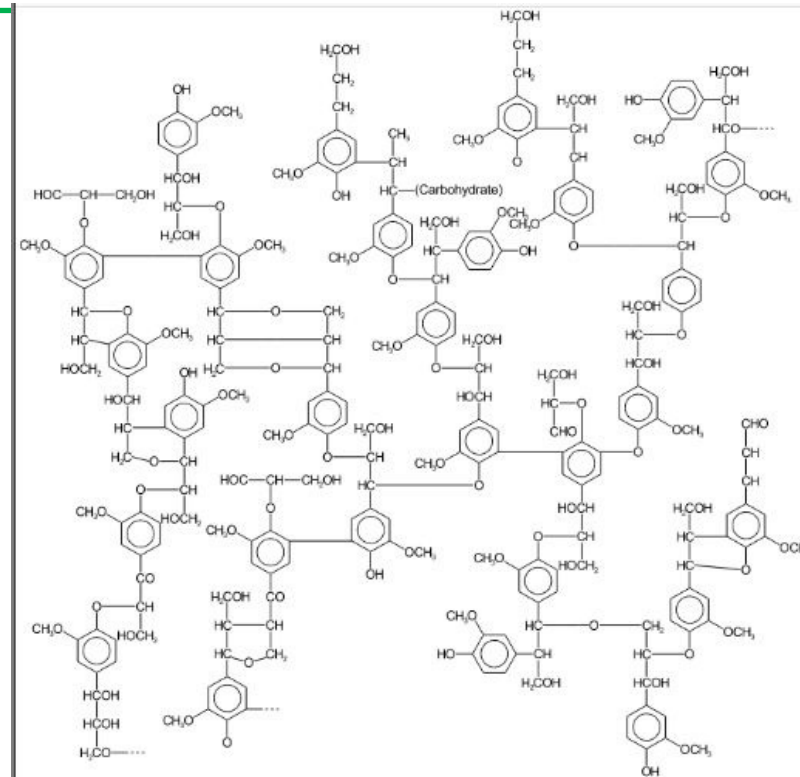


## Переработка отходов-биополимеров

**Лигнин** – отход деревообрабатывающей промышленности

### Проблемы:

- 1) В мире **УЖЕ** накоплено более **100 млн. т.** технического лигнина в виде отходов!
- 2) **Ежегодно** в мире образуется **около 70 млн. т.** технических лигнинов. Из них перерабатывается **не более 2%**.
- 3) Самовозгорание могильников лигнина
- 4) Появление т.н. “биотоплива” (Этанол) только усугубляет ситуацию!
- 5) Кора – аналогичная ситуация:  
**50-60% - в отвал**  
**20-30% - сжигается**  
**10-15% - перерабатывается**
- 6) грязная целлюлоза – картон, бумага с жиром, пятнами и т.д.



**СВС процесс получения МГ – путь эффективно переработать отходы во что-то полезное!**



- 1) Разработана методика синтеза больших объемов малослойного графена не содержащего дефекты Стоуна-Уэльса из циклических биополимеров в т.ч. из отходов деревообрабатывающей промышленности в условиях СВС.
- 2) Показана высокая эффективность синтезируемого малослойного графена в качестве сорбента при очистке воды от промышленных красителей.
- 3) Запущена лабораторная установка по синтезу МГ производительностью до 10 кг/мес. Процесс СВС синтеза – легко масштабируемая технология.



**Спасибо за внимание!**  
**Приглашаем к сотрудничеству!**

**КОНТАКТЫ:**

**alexey\_inform@mail.ru**  
**+79052203509**



**Публикации**

**[https://www.researchgate.net/  
profile/Aleksei-Vozniakovskii](https://www.researchgate.net/profile/Aleksei-Vozniakovskii)**

