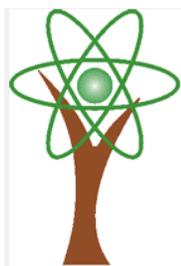


Адсорбция родамина Ж малослойным графеном из водных растворов

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

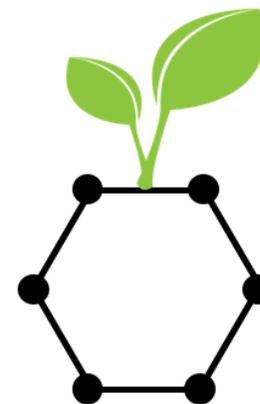
лаборатория физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе



Пятая международная конференция • Школа молодых учёных

**ФИЗИКА —
НАУКАМ О ЖИЗНИ**

Санкт-Петербург • 16–19 октября • 2023



ЭКОГРАФЕН

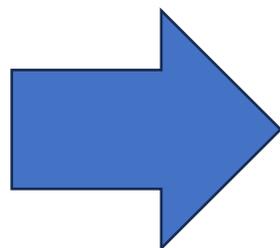


18.10.2023



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.

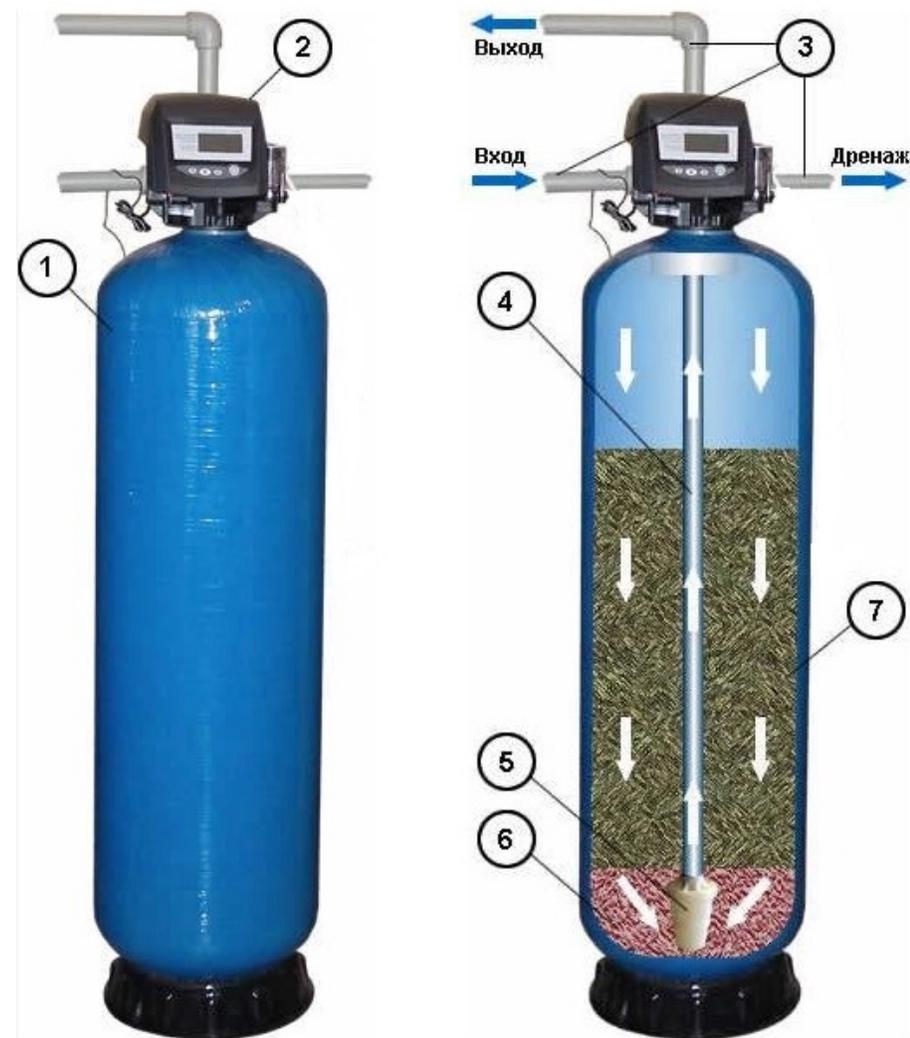
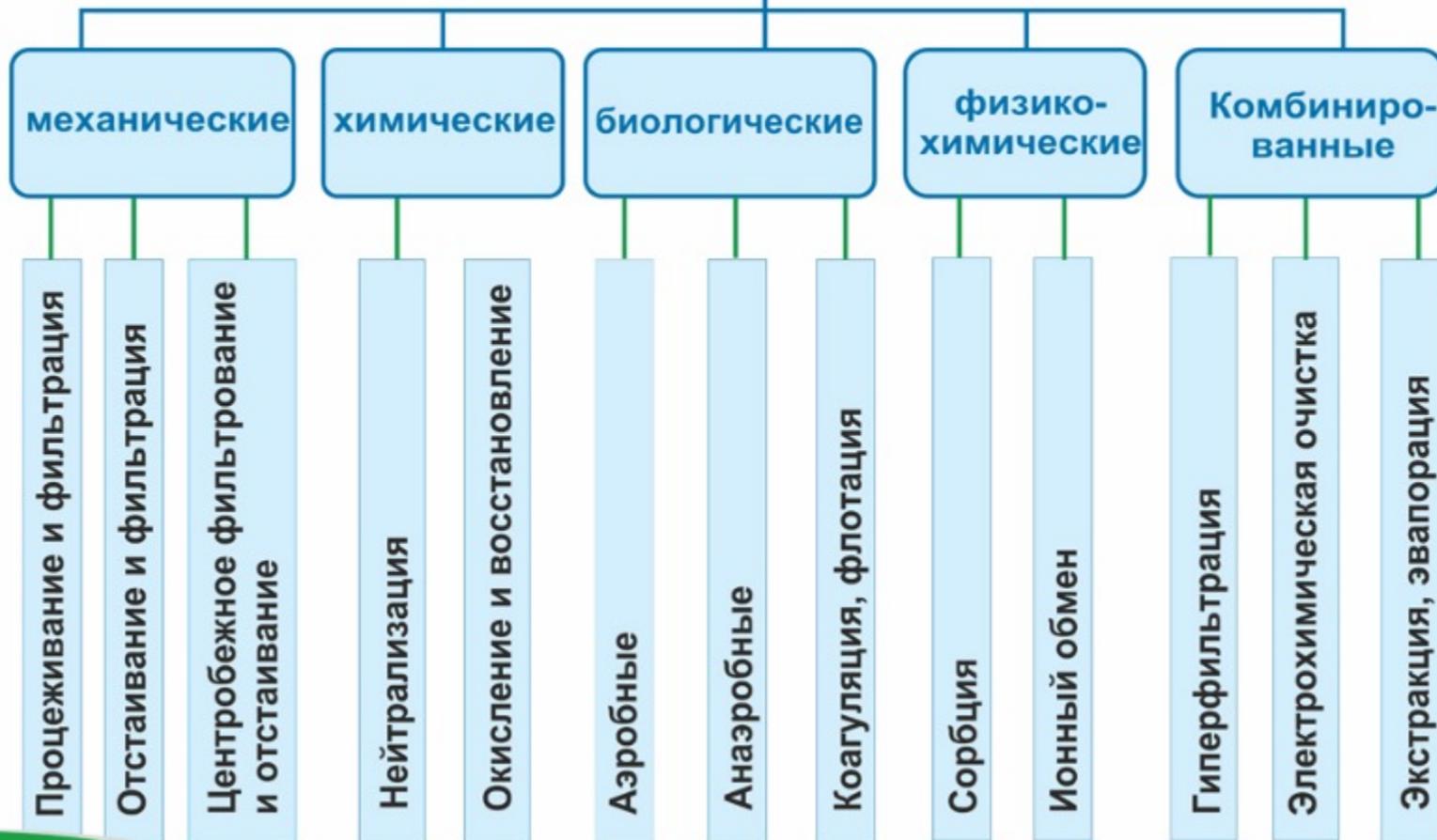


Необходимо очищать гигантские объемы воды



Методы очистки воды от промышленных красителей

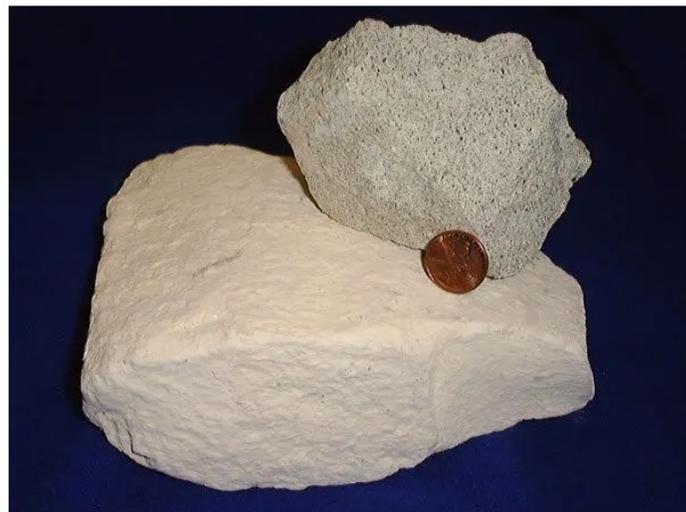
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД



Сорбция

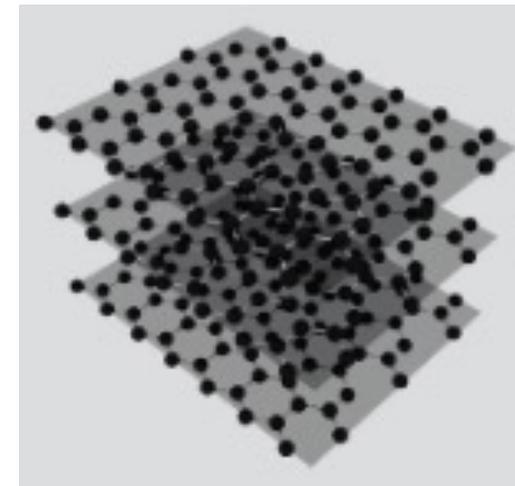
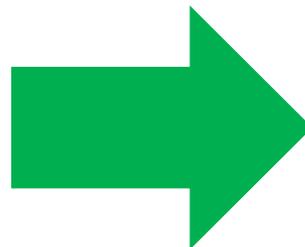


Активированный уголь



Цеолиты

Классические сорбенты не обеспечивают нужной эффективности



Графеновые наноструктуры

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

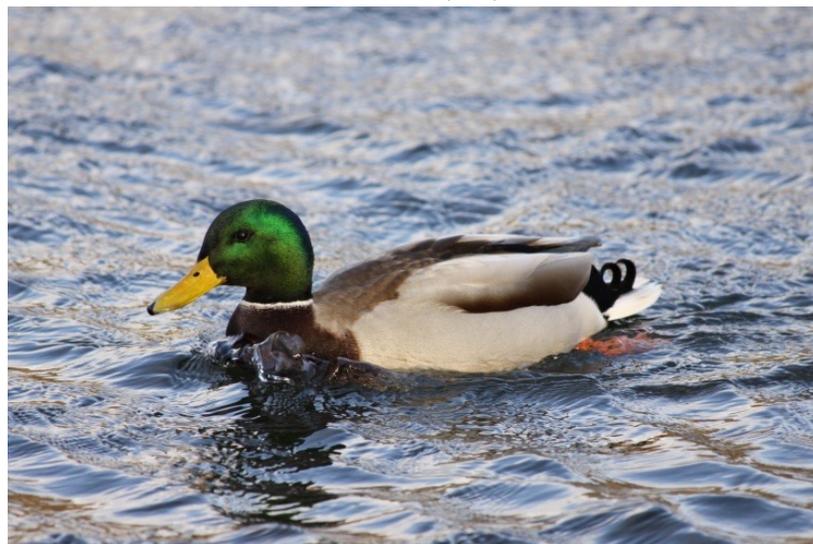


Графен и графеновые наноструктуры (ГНС)

- 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”



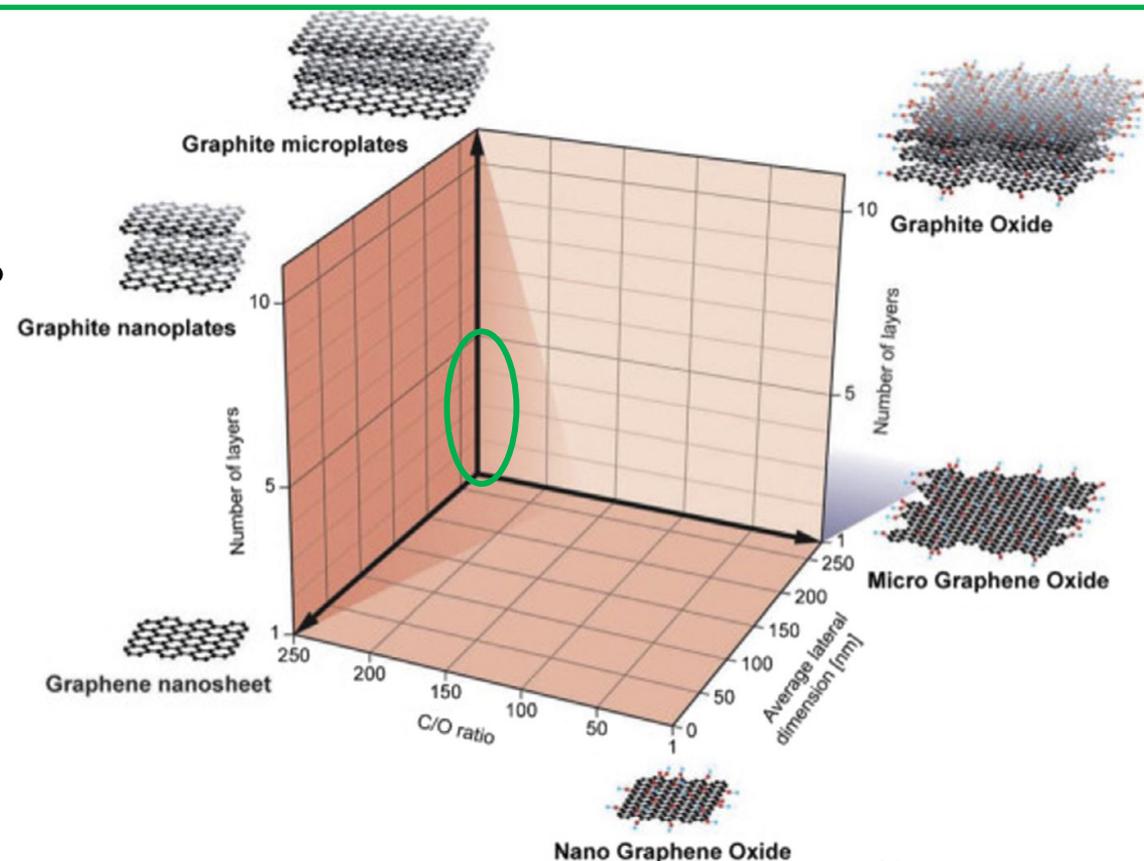
Если это:

~~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**

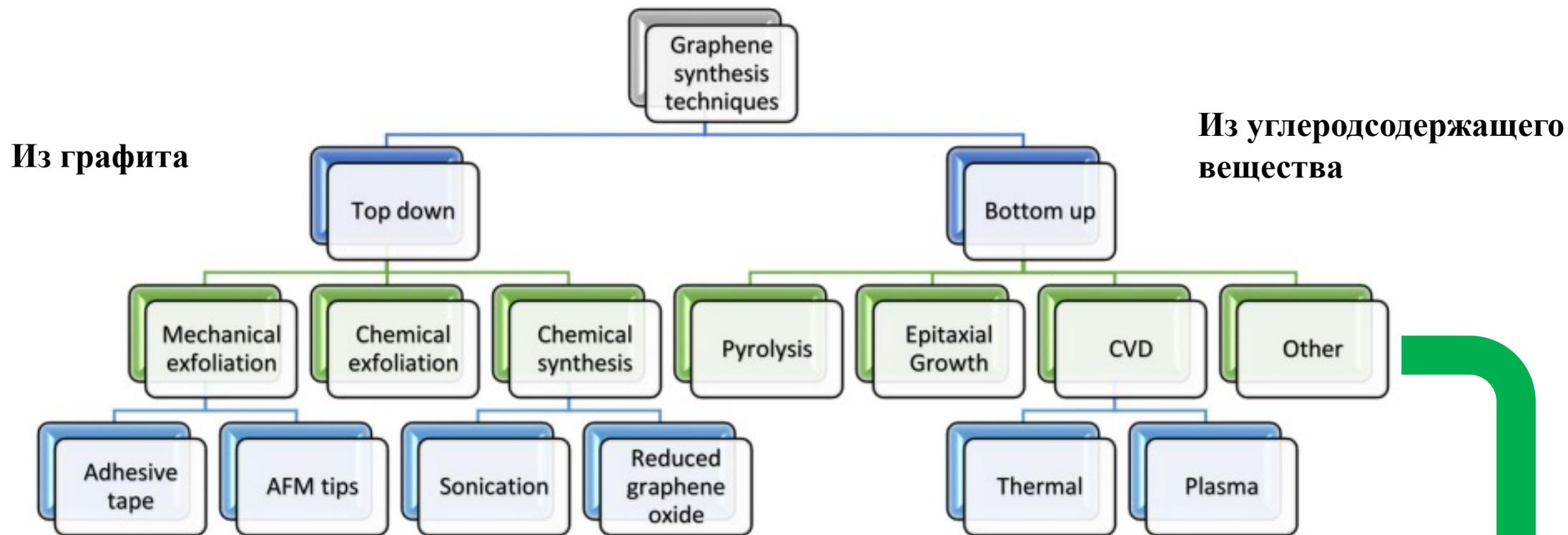


Основные параметры ГНС:

- 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. \$**

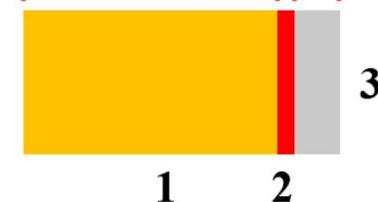
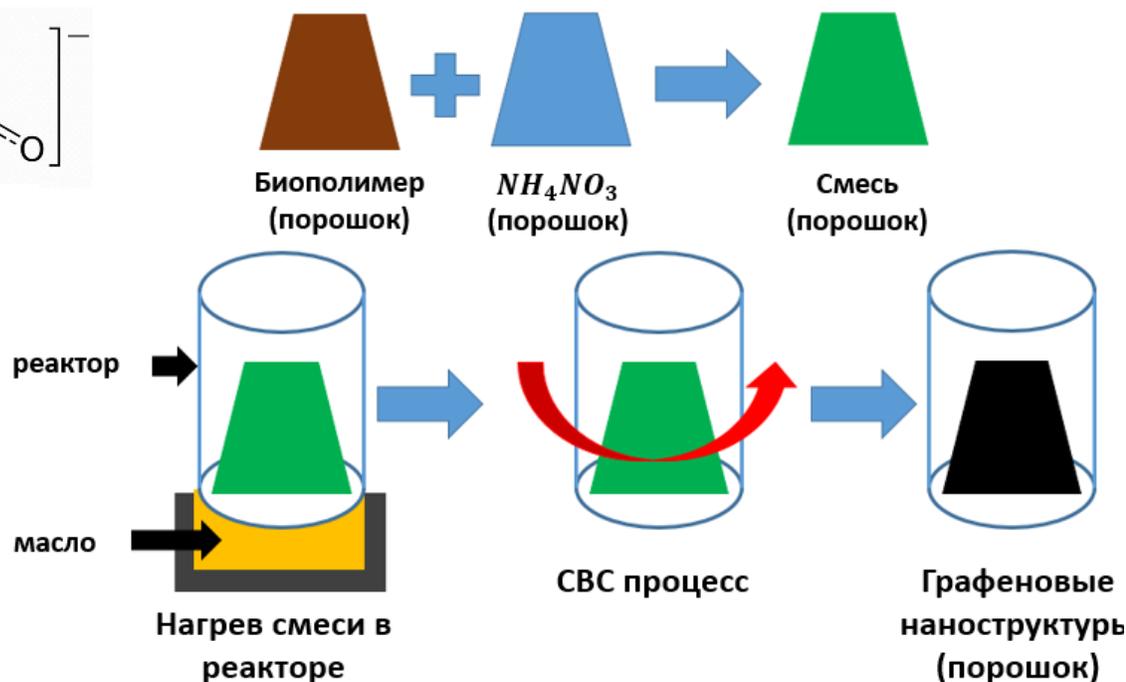
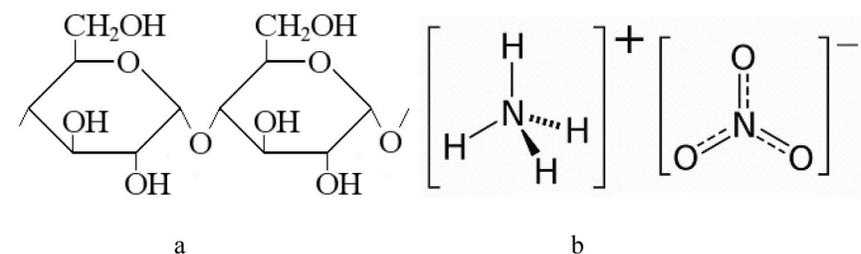
К 2030 году составит **1,802 млрд. \$**

Нужны новые методики синтеза **6**



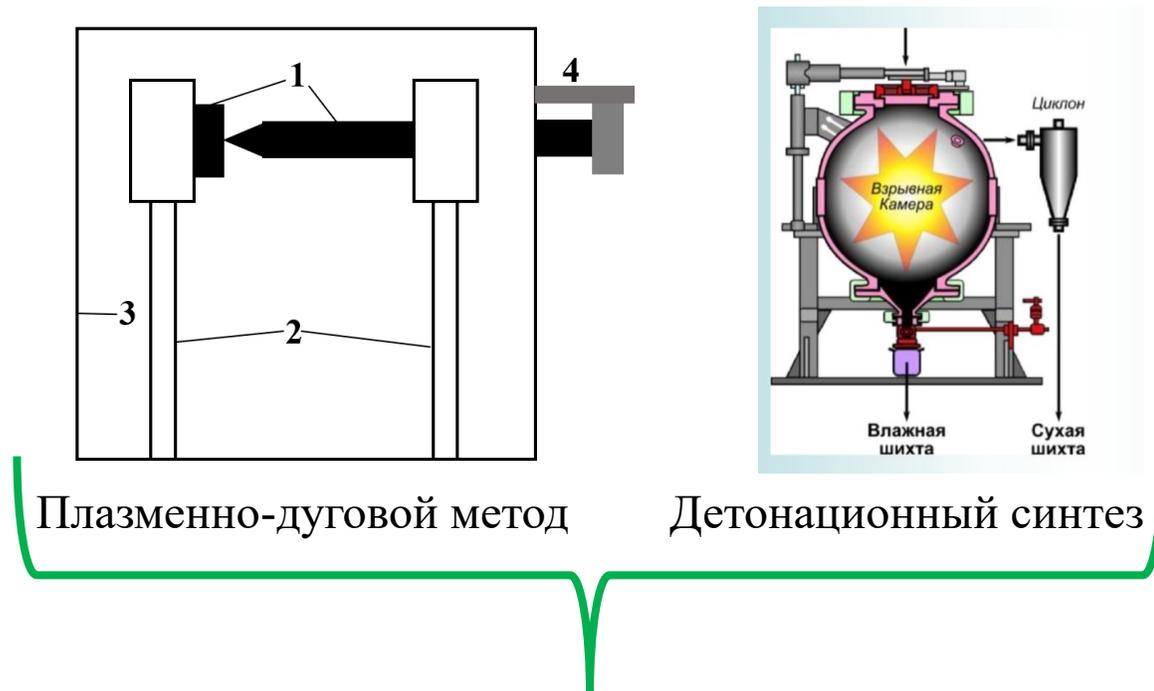
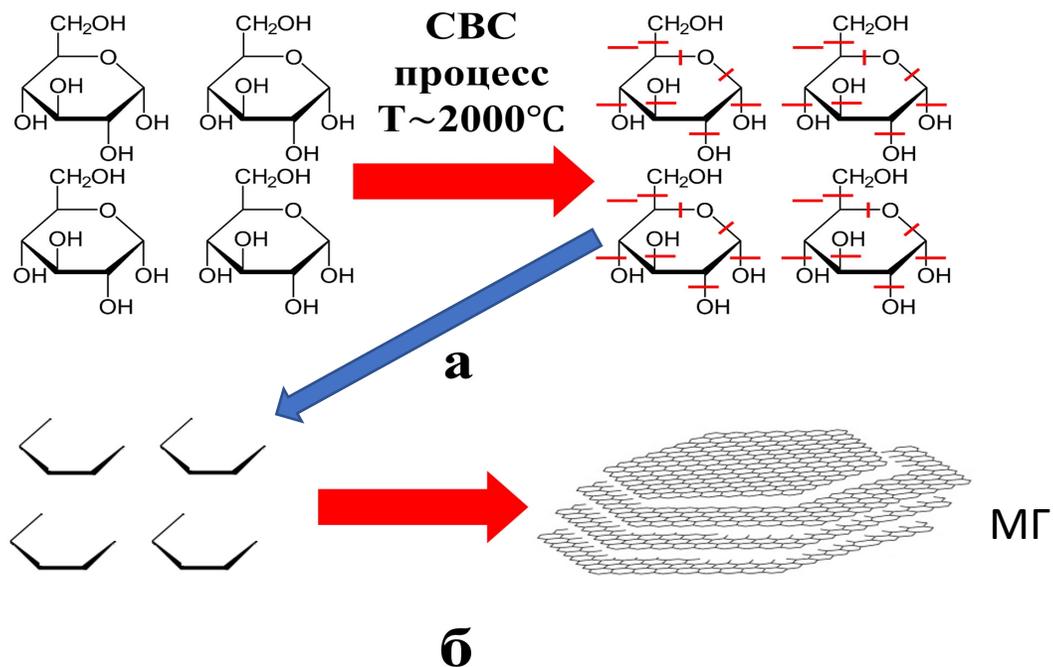
Синтез МГ в условиях СВС с использованием биополимеров

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.

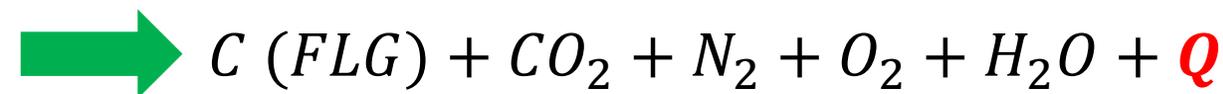




Модель синтеза МГ в условиях СВС



Высокая температура $>4000^\circ\text{C}$



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

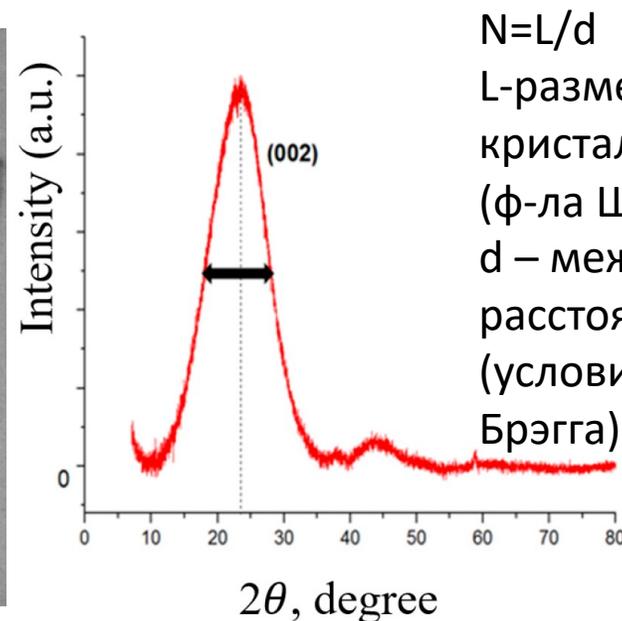
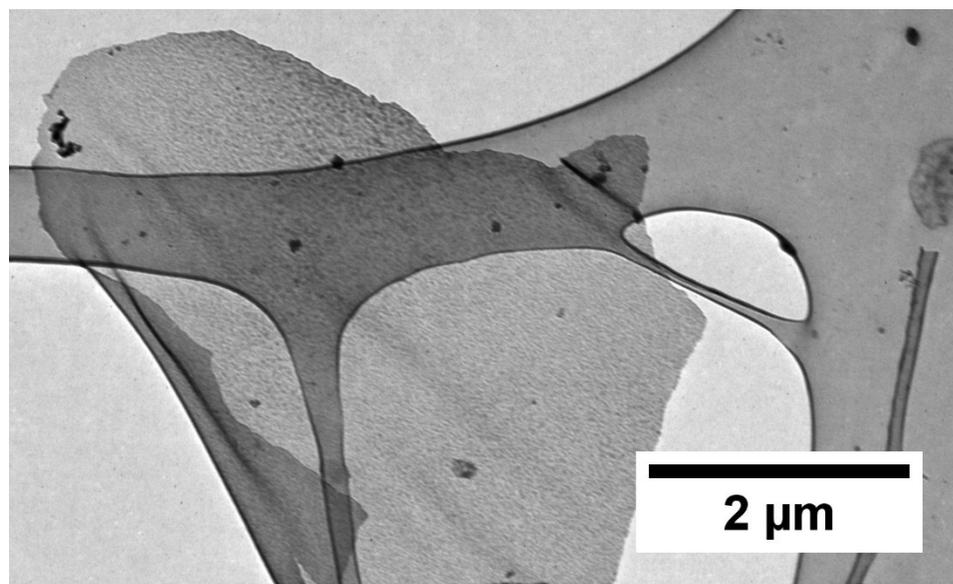
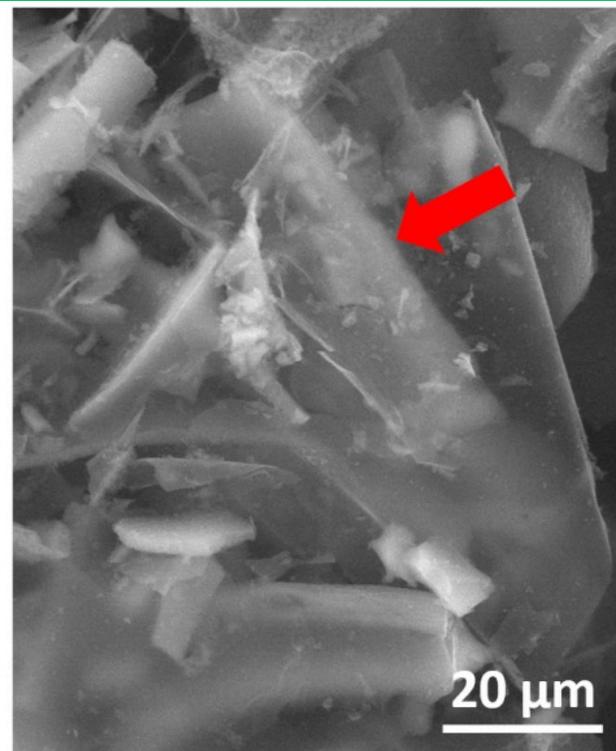
В качестве сырья могут использоваться различные отходы такие как лигнин, кора деревьев, стебли борщевика, осадки сточных вод, памперсы, грязная целлюлоза и т.д.

Производительность лабораторной установки – 10 кг/мес



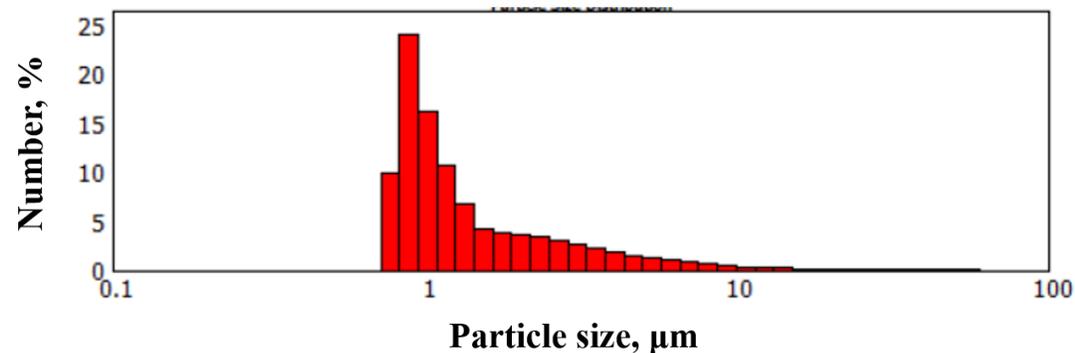


Характеризация МГ полученного в условиях СВС



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

Количество слоев < 5



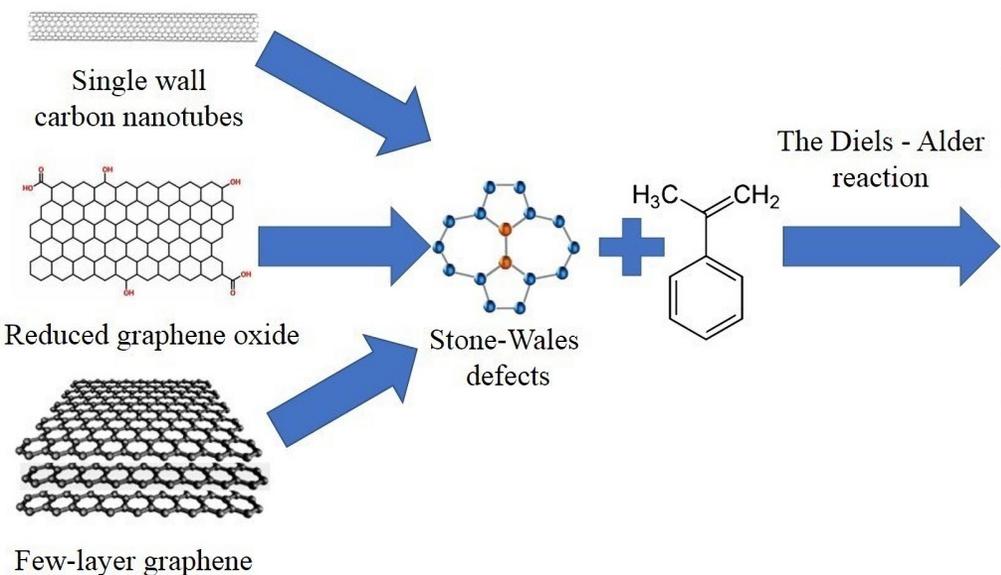
Sample of FLG	Specific Surface, m ² /g	True Density, g/cm ³
From cellulose	672	2.13
From glucose	512	2.11
From Lignin	500	2.12

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>

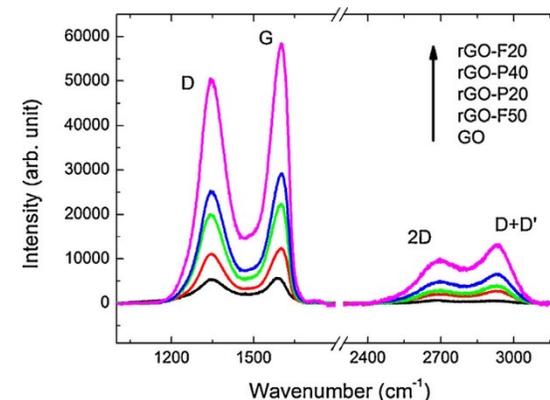


Химическая методика определения дефектов Стоуна-Уэйлса (Stone & Wales) в 1D и 2D наноматериалах

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

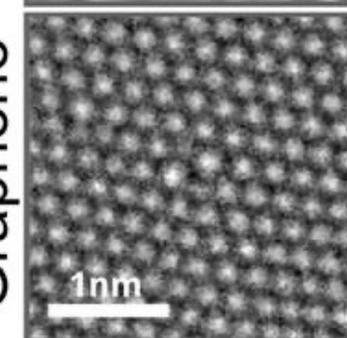
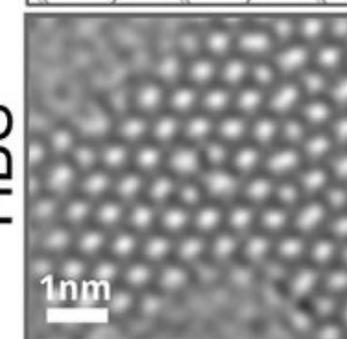
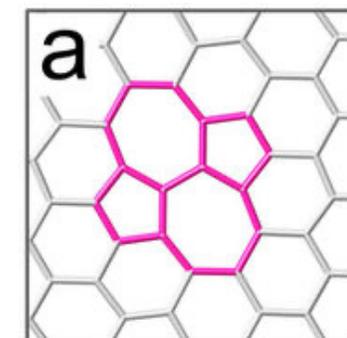


Sample	Stone-Wales Defect Concentration, mol/m ²
single wall carbon nanotubes	1.1×10^{-5}
reduced graphene oxide	3.6×10^{-5}
Few-layer graphene	0



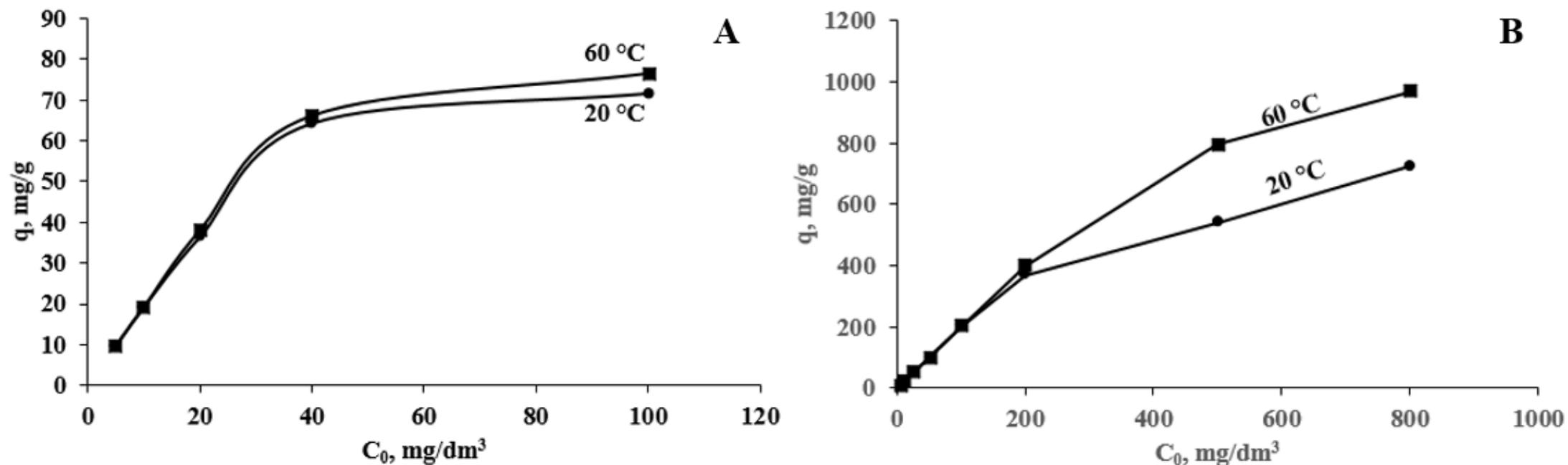
Реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера)
Убыль α-метилстирола
Неизменность концентрации о-ксилола (стандарт)
Контроль с помощью хроматографа

Sample	Stone-Wales Defects Concentration C _{SW} (mol/m ²)	I _d /I _g	Specific Surface m ² /g
SWCNT	1.1×10^{-5}	0.028	300
rGO	3.6×10^{-5}	0.76	580
FLG	0	1.2	660





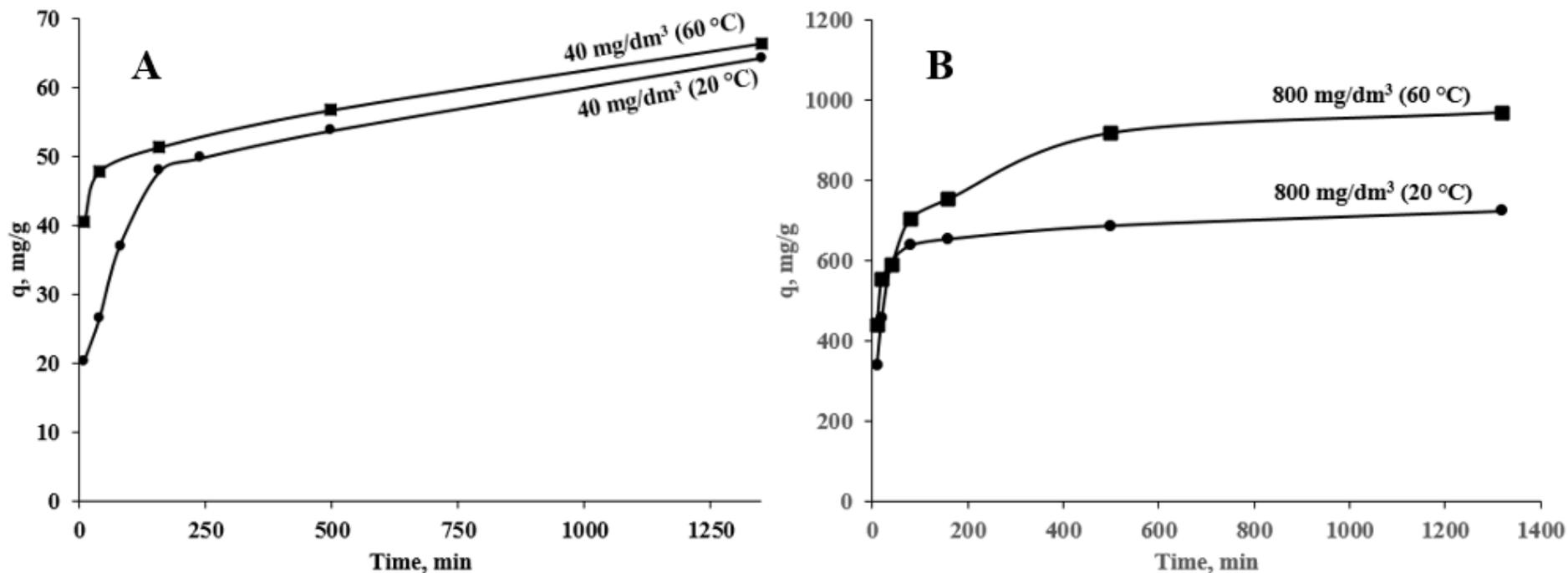
Зависимость сорбционной емкости от концентрации раствора



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 бЖ В) МС



Сравнение с другими работами

Материал ^α	Адсорбтив ^α	Условия ^α	q _{max} -(эксп) ^α
МГ ^α	Родамин-6Ж ^α	293-К, pH-6 ^α	71,64 ^α
	МС ^α		723,83 ^α
АУ ^α	МС ^α	303-К-pH-6-7 ^α	454,2 ^α
CNT ^α	МС ^α	333-К, pH-6-7 ^α	60 ^α
Graphene ^α	МС ^α	333-К, pH-6-7 ^α	205 ^α
GA-(graphene-aerogel) ^α	МС ^α	- ^α	650 ^α
АУ ^α	Родамин-6Ж ^α	298-К, pH-7 ^α	120 ^α
GO ^α	МС ^α	298-К, pH-7 ^α	598 ^α
АУ ^α	МС ^α	- ^α	21 ^α
GO ^α	Родамин-6Ж ^α	- ^α	23,3 ^α

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_{exp} (mg/g)	64,29	66,32	723,83	969,5
	q_{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_{exp} (mg/g)	64,29	66,32	723,83	969,5
	q_{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**.

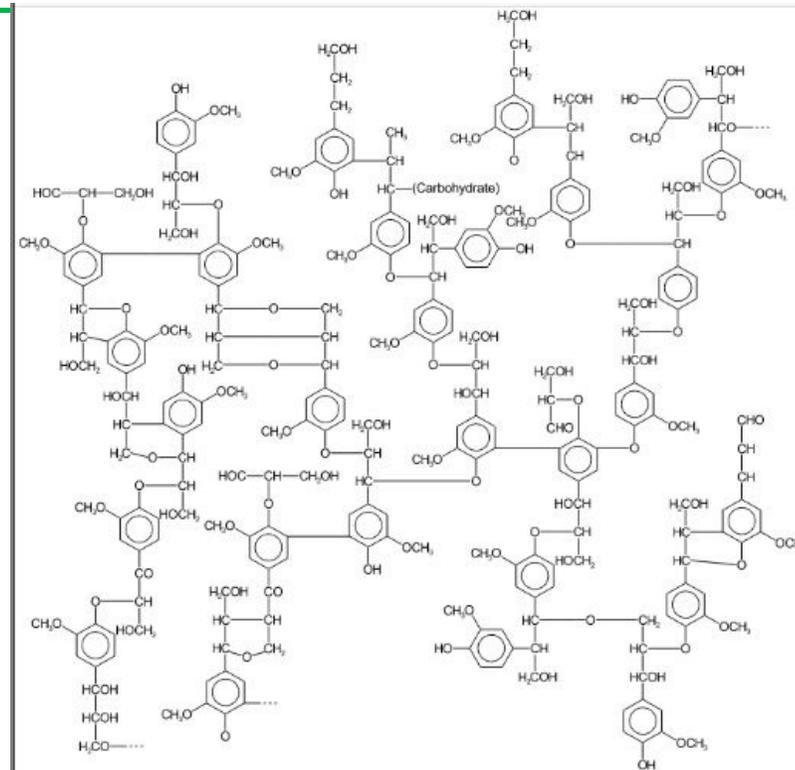


Переработка отходов-биополимеров

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)**

