

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

М.А.Сейтжанова^{1,2*}, Д.И.Ченчик², С.К.Танирбергенова², З.А.Мансуров^{1,2}¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби²Институт проблем горения

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

Аннотация

В настоящей работе предложен способ получения карбонизованной рисовой шелухи содержащей графен. Полученные образцы исследовались с помощью рамановской спектроскопии, ПЭМ, СЭМ и РФА. Полученные пики характеризуют присутствие графитовых и графеновых пленок в составе образца.

Ключевые слова: рисовая шелуха, гидроксид калия, графен

Введение

Углерод - один из самых распространенных элементов. Вся природа и ее ископаемые остатки - нефть и уголь - построены на основе ее соединений. Своим разнообразием простых форм углерод в свое время «взорвал» идею о том, что каждый элемент должен существовать только в виде одного простого вещества и продолжает это делать до сих пор. Наглядным примером этого является появление в поле зрения исследователей графена. Он дополнил количество простых веществ на основе углерода и дал новый импульс развитию нанотехнологий [1-5].

В 2004 году был получен графен с помощью методик микромеханических расщеплений графита совместными усилиями физиков из Манчестерского университета (Великобритания) под руководством Андрея Гейма и Константина Новоселова с использованием обычной ленты для последовательного отделения слоев от обычной кристаллической графита [6-9].

В последние годы графен становится все более популярным среди инженеров и исследователей из-за его необычных механических, термических, электрических и оптических свойств. Так, если в 2007 году было опубликовано 797 статей, посвященных графенам, то в 2008 году их было 801 публикация, в 2016 году их число уже превысило много 1000 наименований [10-12].

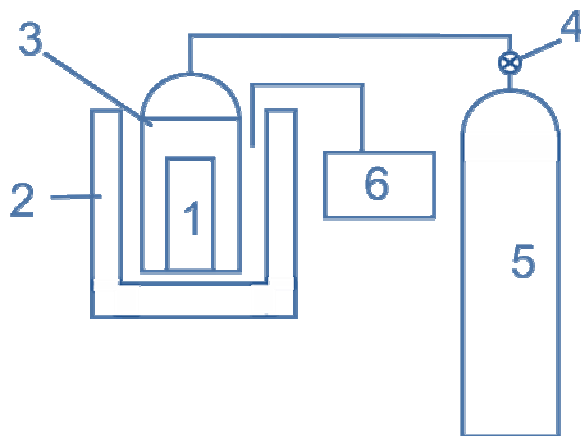
К настоящему времени методами его роста графена являются главным образом каталитическое химическое осаждение из паровой фазы, термическая обработка SiC и восстановление оксида графена. Тем не менее,

все еще есть место для методов, которые являются более простыми, экономически эффективными и масштабными. В статье мы рассмотрим синтез и характеристику карбонизованной рисовой шелухи (КРШ) содержащую графен. Предполагается, что получение графена из рисовой шелухи (РШ) открывает возможность разработки различных приложений за счет его недорогого, простого и масштабируемого производства [13-15].

Материалы и методы

В качестве исходного материала использовали рисовую шелуху, которая является многотонажным и возобновляемым отходом. В данной работе КОН используется в качестве типичного химического реагента для индуцирования пористости [16]. Карбонизованную рисовую шелуху содержащую графен получали в две последовательные стадии: карбонизация РШ и химическая активация КРШ. На первой стадии, РШ несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления примесей и сушили при 383 К течение 1 часа. Карбонизацию РШ проводили во вращающемся реакторе в инертной среде при температуре 523-573 К, со скоростью подачи аргона ~ 5 см³/мин, время карбонизация составляло 45 мин. Затем полученные образцы десилицировали в 1М растворе NaOH и подогревали до температуры 353 К в течение 3 ч. Затем несколько раз промывали дистиллированной водой для установления нейтральной среды и сушили при 383 К, в течение 2 часов. На втором этапе высушенную КРШ смешивали с измельченным КОН в соотношении 1:4. Смесь прессовали в

огнеупорном тигле и нагревали в муфельной печи до температуры 1123 К в течение 2 часов. Для предотвращения окисления подовали аргон со скоростью 5 см³/мин (рис. 1). Полученные образцы несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при 383 К в течение 24 часов. Выход продукта составил ~ 10 мас. %.



1 – алундовый тигель, 2 – муфельная печь,
3 – стальной стакан, 4 – игольчатый кран,
5 – баллон с аргонем, 6 – контроллер температуры

Рис. 1 – Экспериментальная установка для синтеза графена, полученного из КРШ

Для выявления морфологических и структурных особенностей слоев графена применялся метод ПЭМ и СЭМ. Исследования проводились на микроскопе Quanta 3D 200i

DualSystem, FEI. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-3М”. Для определения количества слоев графена применялся метод рамановской спектроскопии. Быстрый и точный способ определения количества слоев графена имеет большое значение для ускорения исследования этого материала. Хотя метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) является наиболее понятным способом определения количества слоев графена, но он требует много времени. Рамановская спектроскопия в настоящее время является наиболее эффективным способом определения количества слоев графена без разрушения его кристаллической решетки. Результаты спектров комбинационного рассеяния были получены на приборе Solver Spectrum (NT-MDT) на физическом факультете КазНУ им аль-Фараби. Рамановские спектры были получены при возбуждении синим лазером с длиной волны 473 нм, время накопления сигнала составлял 30 секунд. Спектральное разрешение решетки составляет 4 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

Карбонизованная рисовая шелуха обладает сложной структурой, однако имеет характерную макроструктуру и текстуру поверхности. На рисунке 2 представлены микроснимки СЭМ образцов КРШ.

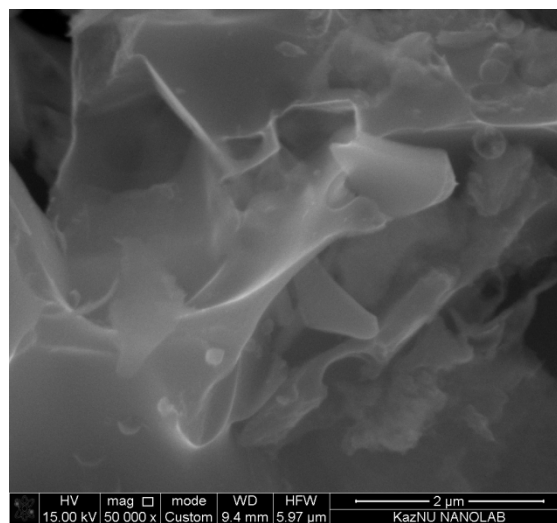
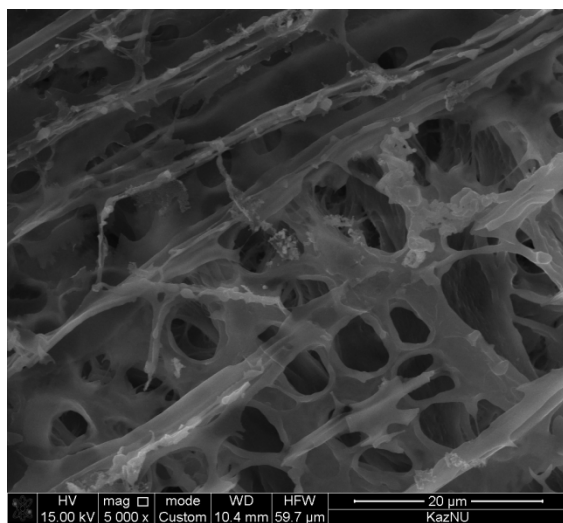


Рис. 2 – SEM-изображения образца

Как видно из рисунка 2, все образцы углерод-керамического материала имеют

развитую поверхность. Используемые методики в целом не влияют на макроструктуру

образцов, которая определяется исходной структурой РШ, однако карбонизация и химическая активация увеличивает удельную поверхность, как это было показано в предыдущих исследованиях [17].

Для определения фазового состава образцы анализировались данные рентгенофа-

зового анализа. На рисунке 3 представлена рентгенограмма полученного образца КРШ. Основной фазой образца является рентгеноаморфная фаза ($d=4.02 \text{ \AA}$). Одной из аморфных составляющих является графит, который идентифицируется по очень размытой линии $d=3.37 \text{ \AA}$.

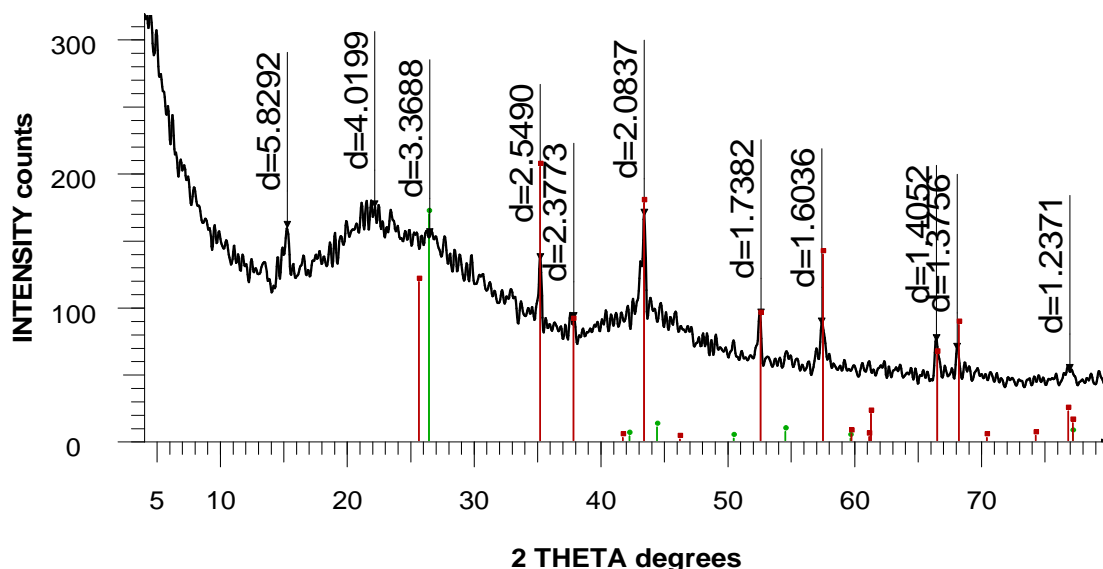


Рис. 3 – Рентгенограмма полученного образца КРШ

Метод Рамановской спектроскопии позволяет определять количество слоев графена на основании отношения интенсивностей G и 2D пиков - двух хорошо исследованных и характерных пиков в Рамановском спектре графена. Из рисунка 4 видно, что в полученных образцах КРШ после активации

присутствуют пики соответствующие упорядочным углеродным слоям. Спектр имеет ярко выраженные пики (G и 2D) при параметрах 1580 cm^{-1} и 2680 cm^{-1} . Из соотношения пиков можно сказать что образцы КРШ содержат в основном многослойные упаковки графена.

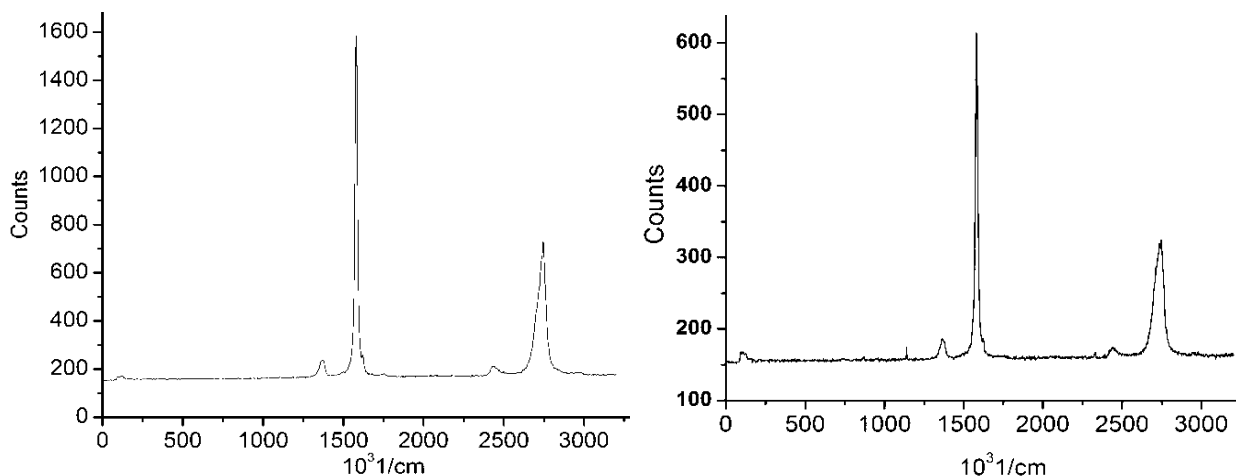


Рис. 4 – Рамановские спектры графена

Далее были исследованы структуры слоев графены методом просвечивающей

электронной микроскопии на приборе ПЭМ (JEM-2100) с высокой стабильностью высоко-

го напряжения и тока пучка вместе с превосходной электронно-оптической системой. ПЭМ-изображения графена, полученного из КРШ, с помощью активации КОН показаны на рисунке 5. Микрографические изображения

подтвердили синтез нескольких слоев графенов (рис. 5 а,б). Слои имеют дефекты и включения углеродной компоненты (рис. 5 в), однако встречаются участки без дефектов с однородной структурой поверхности (рис. 5 г)

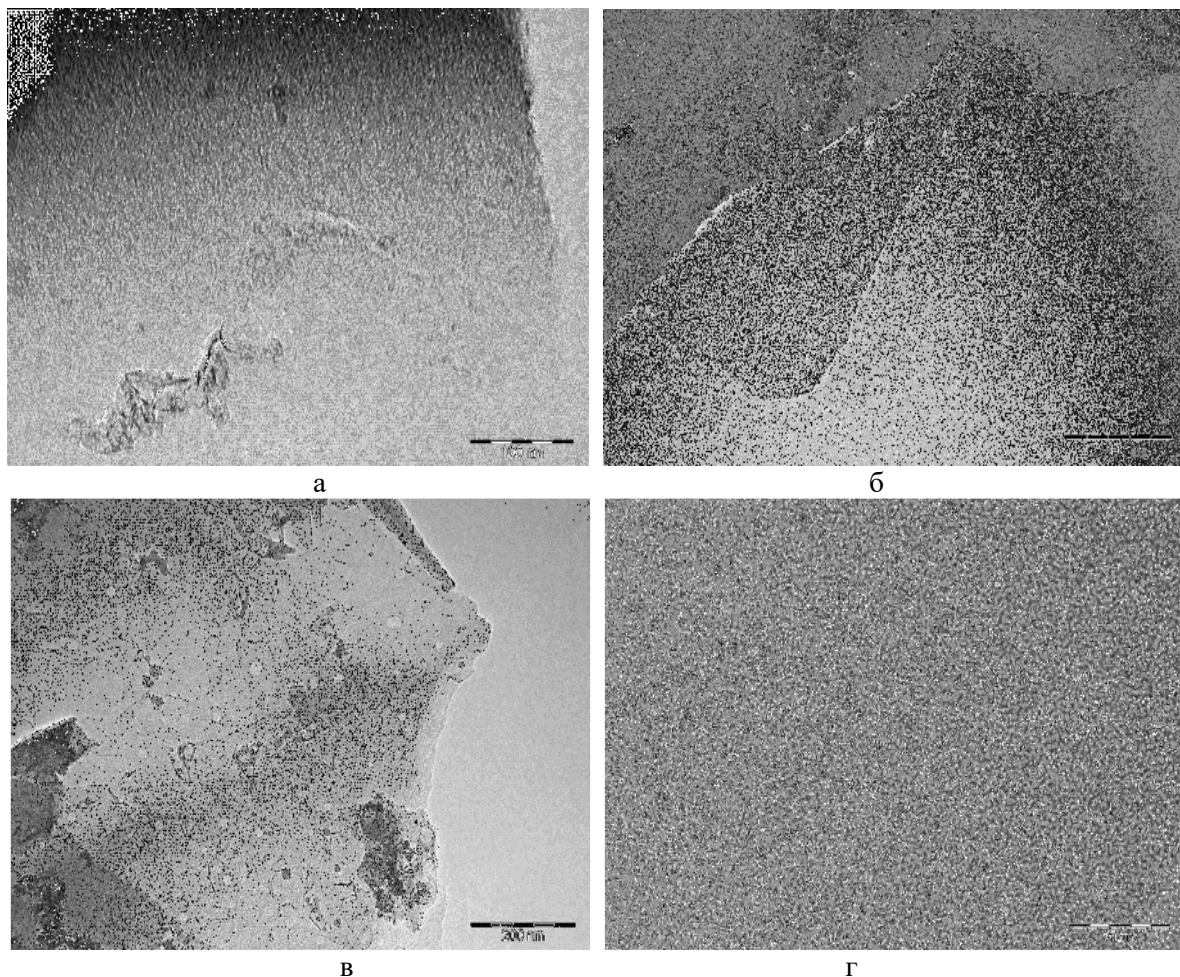


Рисунок 5 – ПЭМ снимки графена

Заключение

Детальное наблюдение рамановской спектроскопии и РФА показало, что полученные образцы состояли из графеновых слоев с большим содержанием аморфной составляющей, тем не менее данная методика имеет потенциал, т.к. наблюдаемые на снимках ПЭМ слои обладают краевой структурой с доменами в несколько нанометров в дополнение к топологическим дефектам и наноразмерным порам.

Кроме того, присутствие чистых и стабильных краев в нашем РШ-полученном графене имеет уникальные физико-химические свойства, которые делают их пригодными для изготовления высоко-

производительных устройств накопления и преобразования энергии на углеродной основе (например, суперконденсаторов и систем хранения водорода) и следующего поколения фильтры для воды и различные нанокompозиты.

Полученные предварительные результаты показывают возможность получения графена простым, экономически эффективным и масштабируемым методом посредством активации РШ с КОН.

Литература

1. Geim, A.K.,Novoselov, K.S. The rise of graphene // Nat. Mater. -2007. -№6.-P.183-191

2. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и материалы на его основе // Радиоэлектроника/ Наносистемы / Информационные технологии. -2010. -№1-2 (2).-С. 99-137
3. M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades // Nature.-2008. -№452. -С. 301-310.
4. X. Jia, J. Campos-Degado, M. Terrones, V. Meunier, M. S. Dresselhaus Graphene edges: a review of their fabrication and characterization //Nanoscale.-2010.-№3.-р.86.
5. F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov Structural defects in graphene // ACS Nano.-2011.-№5. -р. 26.
6. Булатова И. М. Графен: свойства, получение, перспективы применения в нанотехнологии и нанокompозитах // Вестник Казанского технологического университета. -2011. -№10.-С. 45-48
7. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L Colombo, R. S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils // Science.-2009.-№324.-р. 1312.
8. Reina , X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // Nano Lett. -2009.-№9.-р. 30.
9. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E.H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics // J. Phys. Chem. B.-2004.-№108.-р. 19912.
10. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene // Science.-2006.-№312.-р. 1191.
11. Dresselhaus M.S., Araujo P.T. Perspectives on the 2010 nobel prize in physics for graphene // ASC Nano.-2010.-№4 (11).-P. 6297-6302.
12. J. Wang, S. Kaskei KOH activation of carbon-based materials for energy storage // J. Mater. Chem. -2012.-№22.-р.23710
13. <http://elementary.ru/news>
14. Yinghui Mo, Xin Zhao, Yue-xiao Shen Cation-dependent structural instability of graphene oxide membranes and its effect on membrane separation performance // Desalination.-2016. -№399.-P. 40-46
15. Hiroyuki Muramatsu, YoongAhm Kim, Takuya Hayashi Synthesis and characterization of graphene from rice husks // TANSO Journal.-2016. -№275. -P. 182-190
16. Hiroyuki Muramatsu, YoongAhmKim, Kap-Seung Yang, Rodolfo Cruz-Silva, Ikumi Toda, Takumi Yamada, Mauricio Terrones, Morinobu Endo, Takuya Hayashi and Hidetoshi Saitoh Rice Husk-Derived Graphene with Nano-Sized Domains and Clean Edges //Weinheim small.-2014.-№14(10). -P. 2766-2770
17. Merkel A., Satayeva A., Cannon F., Howell C., Meikle St., László K., Inglezakis V., Jandosov J., Ray S., Mansurov Z., Mikhailovsky S., Characterisation of Activated Carbons Obtained from Rice Husk // Eurasian Chemical-Technological Journal. -2016. -Vol 18, №4, -P. 299-304

OBTAINING GRAPHENE FROM THE RICE HUSK

M.A.Seitzhanova^{1,2}, D.I.Chenichik², Z.A.Mansurov^{1,2}, S.K.Tanirbergenova²

¹Kazakh National University. Al-Farabi

²Institute of combustion problems

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

Abstract

In this paper, we propose a method for producing a carbonized rice husk containing graphene. The obtained samples were studied using Raman spectroscopy, TEM, SEM, and XRF. The obtained peaks characterize the presence of graphite and graphene films in the sample.

Key words: rice husks, potassium hydroxide, graphene

КҮРІШ ҚАУЫЗЫНАН ГРАФЕН АЛУ

М.А.Сейтжанова^{1,2}, Д.И.Ченчик², З.А.Мансұров^{1,2}, С.Қ.Таңірбергенова²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Жану проблемалары институты

*E-mail: makpal_90.90@mail.ru

Аннотация

Осы жұмыста күріш қауызын (КҚ) графенді алу тәсілі ұсынылған. Алынған нәтижелер Раман спектроскопиясын, СЭМ, ТЭМ және РФА-ді пайдалана отырып зерттелді. Алынған графеннің шыңдары үлгінің құрамында графит және графен пленкалары бар екенін сипаттайды.

Түйін сөздер: күріш қауызы, калий гидроксиді, графен