

Әбілқасым¹, А. Бақыт¹, Т.Т. Машан¹, Г.Қ. Тажкенова¹,
Г.Т. Смагулова², М. Елеуов²

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті,
Нұр-Сұлтан, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан
(E-mail: abilkassym_ny@mail.ru, togzhan-mashan@mail.ru)

Өсімдік қалдықтарынан металл-органикалық қаңқалы құрылымдарды алу және оны қолдану

Аңдатпа. Металл-органикалық қаңқалы құрылымдар – құрылыс түзуші элементтері моноядролы немесе полиядролы болып келетін координациялық орталықтары органикалық фрагменттермен байланысқан металл иондары бар микрокеукті полимерлі материалдардың жаңа класы. Олардың гибридті құрылысы төмен тығыздыққа, жоғары кеуктілікке, жоғары кристалдану дәрежесіне және үлкен беттік ауданға ие. Металл-органикалық қаңқалы құрылымдар кеңістікте бір, екі немесе үшөлшемді құрылыс түзе алады. Металдың, органикалық лиганданың және синтездеу әдісінің таңдалуы кеуктің өлшемі мен геометриясын анықтайды.

Металл-органикалық қаңқалы құрылымды алу оның жоғары кеуктілігімен байланысты. Негізінен, энергетика қажеттілігі үшін метан және сутек газдарын сақтауда (сорбция процестерінде) қолданылады.

Сонымен қатар, кеукті дененің жалпы беті мен оның массасына қатынасына өте жоғары беттік ауданмен ерекшеленеді. Кейбір металл-органикалық қаңқалы құрылымдардың беттік ауданы 6000 м²/г жетеді. Ал, бұл өз кезегінде цеолитке (400-600 м²/г), активтелген көмірге (500-1500 м²/г) және мезокеукті силикаттарға (1100 м²/г) қарағанда әлдеқайда жоғары. Металл-органикалық қаңқалы құрылымдарда кеуктер әртүрлі бағытта бола алады. Кеуктің пішіні квадратты, тікбұрышты, сопақ болып келеді. Кеук геометриясын басқару газ және сұйықтықтарды таңдамалы түрде жұтуда маңызды. Көбінесе, металл-органикалық қаңқалы құрылымдарды таңдай отырып, белгілі құрылымдағы молекуланы селективті сорбциялауға болады.

Түйін сөздер: металл-органикалық қаңқалы құрылымдар, күріш қауыздары, жаңғақ қабықтары, көміртекті материал, сорбциялық қабілет, беткі ауданның кеуктілігі.

DOI:<https://doi.org/10.32523/2616-6771-2020-132-3-18-26>

Кіріспе. Мақалада көміртек құрамдас өсімдік қалдықтары ретінде күріш қауыздары мен жаңғақ қабықтары қолданылған және оның сорбциялық қабілеті қарастырылған. Көміртекті материалдар белгілі мөлшерде графенді құрылымға ие болып келеді. Графен өзінің оптикалық мөлдірлігімен, механикалық қаттылығының жоғарылығымен, жылуөткізгіштігімен және электрөткізгіштігімен көптеген салаларда қолдануда перспективті материал ретінде саналады. Өсімдік шикізаттарынан мұндай кеукті көміртекті материал алу арзан, қарапайым, қолданылу аймағы үлкен материал алуға мүмкіндік ашады. Қажетті кеуктілік пен қолжетімді меншікті беттің болуы сутек газдарын сақтауда, асыл немесе ауыр металдарды адсорбциялауда, сонымен қатар, электродтар мен суперконденсаторлар дайындауда өте маңызды рөл атқарады.

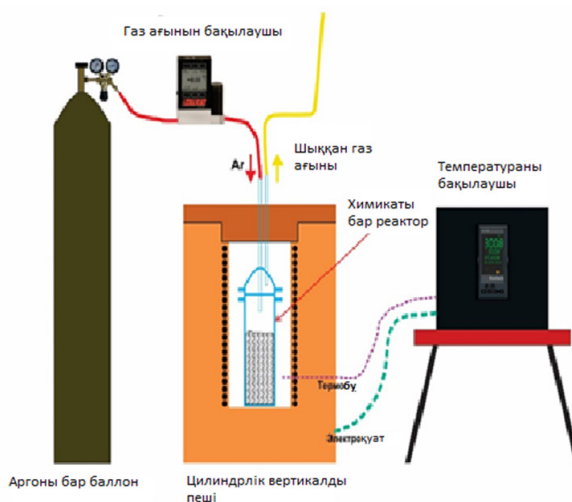
Жұмыстың мақсаты- өсімдік қалдықтарынан беттік ауданы үлкен, сорбциялық қасиетке ие химиялық құрылым алу және алынған материалдың физика- химиялық қасиетін зерттеу.

Көміртекті материалды алу процесі



Сурет 1. Көміртекті материалды алу және дайындау

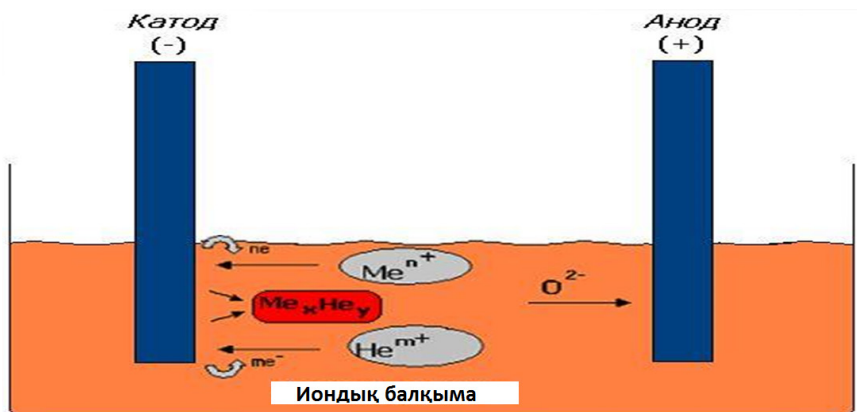
Күріш қабығы (КҚ) мен жаңғақ қабығынан (ЖҚ) кеуекті көміртекті материалды алу тәсілі карбонизацияның бірыңғай процесіне негізделген және бастапқы материалдардың екі түрі үшін елеусіз ерекшеленеді. КҚ үшін: жуу, кептіру, карбонизация, десиликация және белсендіру. ЖҚ үшін: шикізатты арнайы дезинтеграторларда ұсақтау, жуу, кептіру, карбонизациялау және активациялау. КҚ және ЖҚ-нан қоспаларды жою үшін тазартылған сумен бірнеше рет жуып, 100°C кезінде 1,5 сағат бойы кептірілді. КҚ және ЖҚ карбонизациялау процесіндегі аргонды беру жылдамдығы ~5 см³/мин кезінде қыздыру жылдамдығы 10 °С/мин 250-450 °С температурада арнайы дайындалған цилиндрлік темір реакторда жүргізілді, карбонизация уақыты 55 минутты құрады. КҚ қолданған жағдайда, SiO₂ жою үшін 2,5 сағат ішінде 1М КОН ерітіндісінде және 90 °С қа дейін қыздырылып десиликация процесін жүргізді. Осыдан кейін КҚ көміртекті материалды калий гидроксидінен жою үшін декантацияға ұшырады. Алынған материалды бейтарап ортаға жеткенше 6-7 рет тазартылған сумен (қайнату-тұндыру-декантация әдісімен) жуып, пеште 120°C кезінде 2 сағат бойы кептіреді. Қоспаны тот баспайтын болаттан жасалған реакторға ауыстырды және 800°C кезінде 2 сағат бойы белсендірді. Белсендіргеннен кейін алынған үлгілерді бейтарап ортаға дейін тазартылған сумен бірнеше рет жуады. 2-суретте карбонизация және белсендіру процестерін жүргізу үшін принципті орнату сұлбасы көрсетілген.



Сурет 2. Карбонизация және активация процестерінің жүру механизмі

МОҚҚ алудың электрохимиялық синтез әдісі

МОҚҚ электрохимиялық синтезінің негізгі идеясы- металл иондарын тиісті тұз ерітіндісі арқылы немесе металдың қышқылмен реакциясы барысында осы иондардың пайда болуы емес, керісінше, электрохимиялық процесс нәтижесінде енгізу болып табылады. Атап айтқанда, металл иондары анодтың еру есебінен линкердің еріген молекулалары мен электролит бар реакциялық ортаға жеткізіледі. Бұл реакция аниондардың пайда болуына жол бермейді және тұрақты процесті іске қосуға мүмкіндік береді.



Сурет 3. МОҚҚ алудың электрохимиялық синтез әдісі

Нәтижелер және оларды талқылау

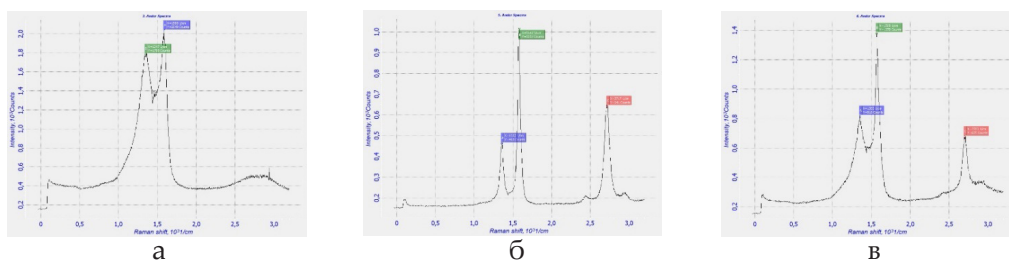
Кеуекті құрылым өзінің беттік жоғары ауданы мен басқарылатын физика – химиялық сипаттамаларына байланысты көбірек назар аудартуда. Сол себепті алған көміртекті материалдың физика - химиялық қасиеттері зерттелді.

Кесте 1.

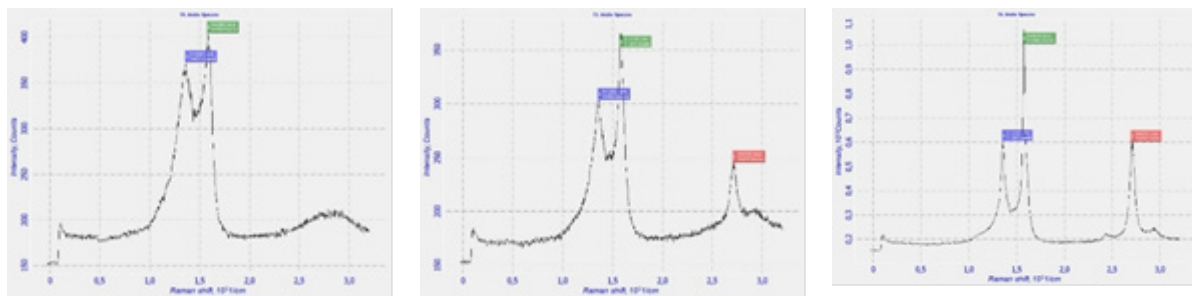
Көп қабатты графендер үшін I_D , I_G және I_{2D} қарқындылық қатынастарының мәні

№	I_{2D}/I_G	I_{2D}/I_D	ескертпе
1	0.86	0.06	Графен түзілмейді
2	1.30	0.56	5-қабатты графен
3	1.17	0.59	4-қабатты графен
4	0.63	0.66	3-қабатты графен
5	1.6	1	2-қабатты графен

Бұл қатынастар көміртекті материал құрамындағы графеннің түзілу мүмкіндігін анықтайды. Графен қабаттары неғұрлым көп болған сайын, материалдың соғұрлым кеуектілігі арта түседі.



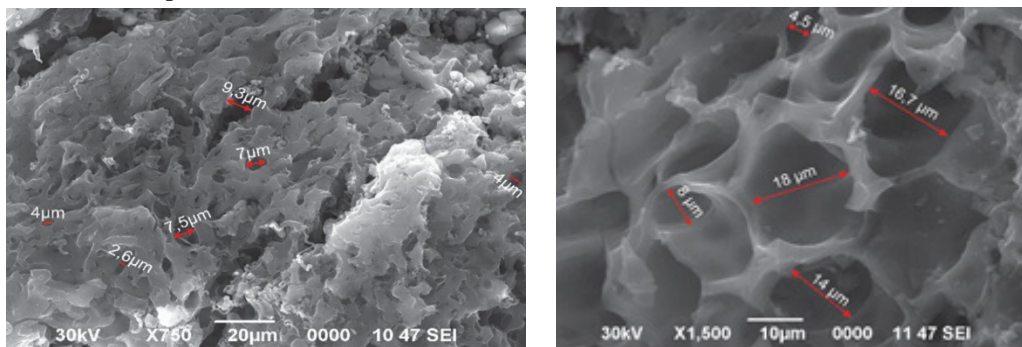
Сурет 4. КҚ-нан дайындалған көміртекті материалдың Раман спектрі



а б в
Сурет 5. ЖҚ-нан дайындалған көміртекті материалдың Раман спектрі

Раман спектріндегі талдаулар КҚ-нан алынған көміртекті материалдың графендік қабаты үш немесе одан көп қабатты құрылымға ие екенін дәлелдесе ($I_{2D} / I_G = 0,64; 0,6; 0,44; 0,4$), ЖҚ-нан алынған көміртекті материал төрт қабатты графенді құрылымға ие екенін көрсетті ($I_{2D} / I_G = 0,59; 0,57; 0,56; 0,54$).

2. СЭМ бейнелері:

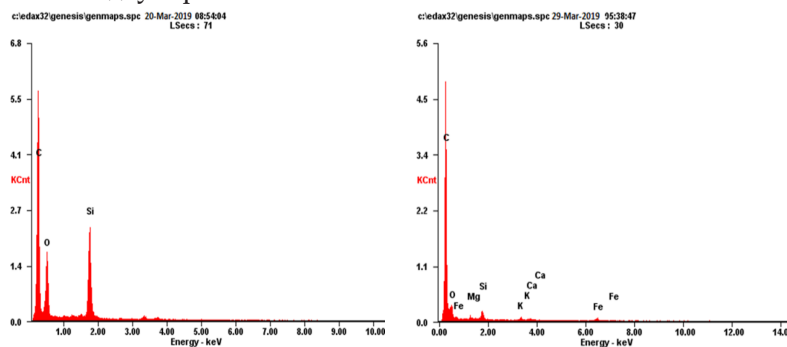


а б
Сурет 7. ЖҚ-нан жасалған кеуекті материалдың СЭМ-бейнелері

Күріш қабықтарынан жасалған көміртекті материалдардың кеуектерінің диаметрі 4 – 18 мкм, құрылымның ұяшықтары анық көрініп тұр, ол Раман спектрінің нәтижелерімен расталады.

Жаңғақ қабықтарынан дайындалған кеуекті материалдың диаметрі 2 – 20 мкм тең болды. Сонымен қатар, көп қабатты графендік құрылымдар мен диаметрі 400-900 нм нанотрубкалар байқалады. Ал ол, өз кезегінде, жаңғақ қабығынан дайындалған көміртекті кеуекті материалдың тиімділігін көрсетеді. Оны Раман спектрінің нәтижелері растайды.

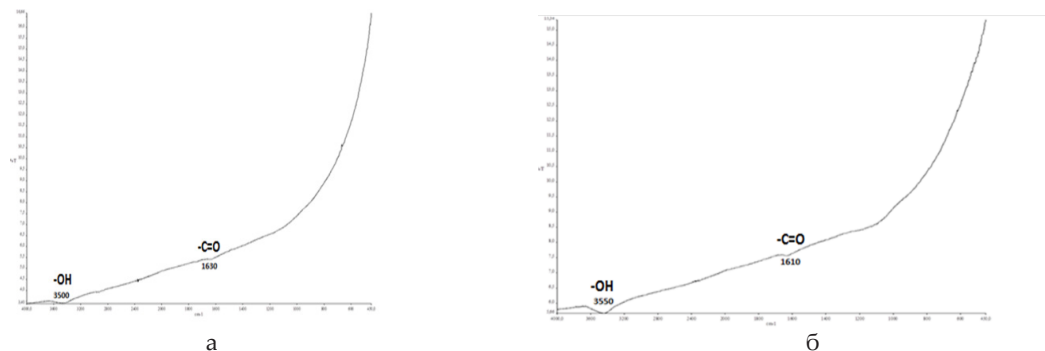
3. EDAX бойынша талдаулар нәтижесі:



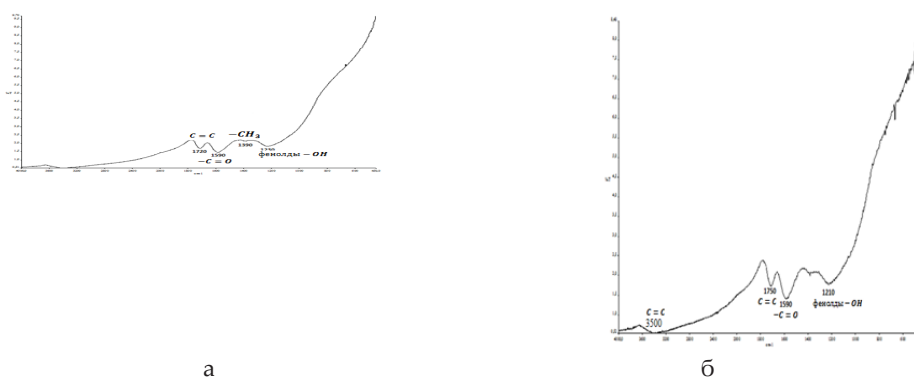
а б
Сурет 8. ЖҚ дайындалған кеуекті материалдың элементтік құрамы

8-суретте көрсетілгендей, жаңғақ қабықтарынан дайындалған материалдың сол жақтағы кескіні десиликациясына дейінгі элементтік құрамы. Оң жақтағы кескін бойынша, яғни, десиликация процесінен соң магний, кальций, темір, калий сынды металдардың кеуекті материал құрамында кездесетіні айқындалды.

4. ИҚС бойынша талдау барысында алынған нәтижелер.



Сурет 9. а) өңделмеген КҚ-нан жасалынған көміртекті материалдың ИҚ- спектрі; б) өңделмеген ЖҚ-нан жасалынған көміртекті материалдың ИҚ- спектрі



Сурет 10. а) өңделген КҚ-нан дайындалған көміртекті материалдың ИҚ-спектрі; б) өңделген ЖҚ-нан дайындалған көміртекті материалдың ИҚ-спектрі

9-суретте байқалып тұрғандай, өңделмеген (азот қышқылымен) өсімдік қалдықтарынан дайындалған материалдың құрылысында функционалдық топтар әлсін-әлсін байқалады. Карбоксильді топтарға жауап беретін $\text{C}=\text{O}$ 1680 – 1630 cm^{-1} облысында кішігірім шыңдар байқалды. 3500-3550 cm^{-1} облысындағы әлсіз шыңдар OH топтарына тән.

Ал, 10-суреттен көрініп тұрғандай, 1784–1667 cm^{-1} облысында $\text{C}=\text{C}$ байланысының валентті тербелісі байқалады. 1395–1365 cm^{-1} облысында – CH_3 фрагменті. 1670 – 1625 cm^{-1} облысында карбоксилді топтарға $\text{C}=\text{O}$ тән, сутектік байланыспен байланысқан қышқылдарға 1670–1650 cm^{-1} тән және 1690-1720 cm^{-1} облысы ароматты қышқылдарға сай. 1220-1150 cm^{-1} және 1420-1310 cm^{-1} облысында байқалатын тербелістер фенолды гидроксотоптарға- OH тән. Бос гидроксотоптар OH 3680-3570 cm^{-1} кезінде жұтылады. Несепнәрдің (1780 – 1720 cm^{-1} , 1700 – 1650 cm^{-1} жұтылатын CO-NH-CO- , 1735 – 1710 cm^{-1} жұтылатын уретандар, 1710 – 1680 cm^{-1} карбаматтар) болуы да мүмкін.

Электрод дайындау. Алынған көміртекті материал электродты дайындау материалы ретінде қолданылды, ол ерітіндіден асыл металдарды тұндыру үшін электрод ретінде пайдаланылады.

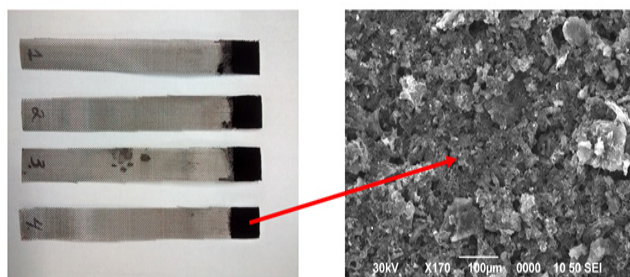
Электрод дайындау үшін карбонизацияланған күріш қабығы мен $\text{N} \times 8$ мг салмағы бар грек жаңғағының қабығы, $\text{N} \times 1$ мг және $\text{p} \times 1$ мг салмағы бар күйе өткізуші поливинилиденфторид

(PVDF) қолмен ағат ступкасында араластырып, содан кейін 1-метил-2-пирролидон (NMP) 1 мл еріткішінде диспергияланды. Пайдаланылған реагенттердің фотосуреттері 10-суретте көрсетілген.



Сурет 11. Электрод дайындауға қажетті реагенттер: поливинилиденфторид, 1-метил-2-пирролидон, күйе, көміртекті материал.

Дайындалған қоспа гомогенді болу үшін 40 минут ішінде одан әрі ультрадыбыстық өңдеу арқылы 5 минут ішінде механикалық түрде араластырылады. Осыдан кейін алынған қоспаны 2,25 см² көлемінде өткізуші көміртекті матаға жағады. Электрод көміртекті жіп және тот баспайтын болат негізінде дайындалған, бұл үшін тікбұрыш пішінді дайындамалар дайындалған, бұл ретте тікбұрыштың бір жағынан ток қабылдағыш тармақталған.

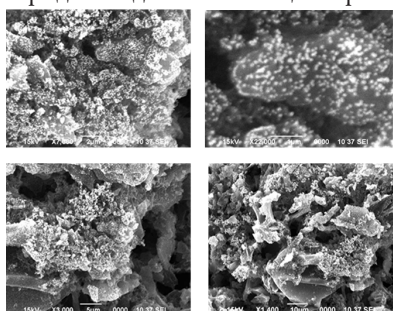


Сурет 12. Дайын және кептірілген электродтың жақындатылған кескіні

Алтынды электродпен сорбциялау процесі



Сурет 13. Электрод бетіндегі алтынның микроскоптағы кескіні



Сурет 14. Алтын кепкеннен кейін алынған электродтың СЭМ кескіндері.

Бұл суреттерден алтын бөлшектерінің дайындалған электродтағы кеуектерге барып орналасқанын айқын байқауға болады. Демек, алынған электродты ауыр және бағалы металдарды сорбциялауға қолдануға жарамды.

Қорытынды.

1. Жаңғақ қабықтарынан дайындалған көміртекті материал күріш қауызынан дайындалған материалға қарағанда көп қабатты графенді құрылымға ие болып келеді.

2. Өсімдік қалдықтарынан көміртекті материал алынған. Оның меншікті бетінің шамасы күріш қабықтарынан дайындалған көміртекті материал үшін кеуектің үлесті бетінің мәні – 2922,6 м²/г, кеуектің үлес көлемі – 1,6022 см³/г, кеуектің орташа диаметрі – 2,71369 нм; жаңғақ қабықтарынан дайындалған көміртекті материал үшін – 2651,4 м²/г, кеуектің үлес көлемі – 1,4785 см³/г, кеуектің орташа диаметрі – 2,2 нм.

3. Жаңғақ және күріш қауыздарынан жасалған көміртекті материал құрамында көміртек, оттегі, магний, кремний, калий, кальций, темір, т.б. элементтер бар.

4. Азот қышқылымен көміртекті кеуекті материалды өңдеу нәтижесінде қабырға қалыңдығы 600нм-2 мкм, макрокеуек диаметрі 1-3 мкм жететін кеуектер алынады және кеуекті жүйенің дамуының қалыптасуымен құрылыстың деструкциясы жүзеге асады, ионгенді функционалды топтар түзіледі.

5. Дайындалған электрод кеуекті материалға сызат түсуге қарсы бола отырып, металдық ток өткізгіштікке максималды адгезияны қамтамасыз етеді. Ол, өз кезегінде, активті көміртекті жабындағы электрөткізгіштік қасиетті арттыруға көмектеседі.

6. Электрод көмегімен ауыр және асыл металдарды сорбциялау мүмкіндігі пайда болады.

Әдебиеттер тізімі

1. James S.L. Metal-organic frameworks//Chem Soc. Rev., – 2003. - № 32. – 276-288 б.
2. Мансурова Р.М. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья. - Алматы: Қазақ университеті. - 2010.- 80 б.
3. Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы. - 2001.- 120 б.
4. Нгуен М.Х. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратурное обеспечение. – Томск: Томский политехнический университет, - 2018. - 79 б.
5. Li H. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature. - 1999. - № 4. - 276-279 б.
6. Taurbekov A.T., Tileuberdi Ye., Tulepov M.I. Obtaining and investigating of nanoporous materials for supercapacitors. – 2018. – № 3. – 25-26 б.
7. Исаева В.И., Кустов Л.М. Металлорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода. – Москва. -2006. – 15 б.
8. Li J., Han X., M. Schroder., Sheveleva A., Cheng Y., Tuna F., McInnes E., McPherson L., Yang S. Capture of nitrogen dioxide and conversion to nitric acid in a porous metal-organic framework // Nature Chemistry. – 2019. – № 11. - 15-20 б.
9. Czaja A.U., Trukhan N., Muller U. Industrial applications of metal-organic frameworks // Chemical Society Reviews. - 2009. – № 11. - 14-23б.
10. Das S., Kim H., Kim K. Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal-Organic Frameworks // Journal of the American Chemical Society.- 2009. – № 28. -624-652 б.

N.I. Abilkassym¹, A. Bakhyt¹, T.T. Mashan¹, G.K. Tazhkenova¹, G.T. Smagulova², M. Eleuov²

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

²Combustion Problems Institute, Almaty, Kazakhstan

Obtaining metal-organic frameworks from plant waste and application

Abstract: Metal organic frameworks are a new class of polymer materials with metal ions whose focal points are mononuclei or polykernels of building elements bound by organic fragments. Their hybrid design has a low density, high porosity, high degree of crystallization and a large surface area. Metal-organic frame structures can form a one-, two-, or three-dimensional structure in space. The choice of metal, organic ligand, and synthesis method determines the size and geometry of the pores.

Obtaining a metal-organic framework is associated with its high porosity. It is mainly used for energy needs during storage (sorption processes) of methane and hydrogen gases.

In addition, porosity is characterized by a very high surface area in relation to the total surface of the body and its mass. The surface area of some metal-organic frameworks reaches 6000 m² / g this, in turn, is much higher than zeolite (400-600 m²/ g), activated carbon (500-1500 m²/g) and mesocean silicates (1100 m²/g). In metal-organic frameworks, the pores can be in different directions. The pore shape is square, rectangular, and oval. Pore geometry control is important for selective absorption of gases and liquids. Often, by choosing metal-organic frameworks, it is possible to selectively sorb a molecule of a certain structure.

Keywords: metal-organic frameworks, rice husks, nut shells, carbon material, sorption capacity, porosity of the surface.

Н.Ы. Әбілқасым¹, А. Бақыт¹, Т.Т. Машан¹, Г.К. Тажкенова¹, Г.Т. Смагулова², М. Елеуов²

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Получение металл-органических каркасных структур из растительных отходов и их применение

Аннотация: Металлоорганические каркасные структуры-новый класс полимерных материалов с ионами металлов, координационными центрами которых являются моноядры или полиядры строительных элементов, связанных органическими фрагментами. Их гибридная конструкция имеет низкую плотность, высокую пористость, высокую степень кристаллизации и большую площадь поверхности. Металлоорганические каркасные конструкции могут образовывать в пространстве одно-, двух- или трехмерную конструкцию. Выбор металла, органического лиганда и метода синтеза определяет размер и геометрию пор.

Получение металлоорганической каркасной структуры связано с ее высокой пористостью. Используется в основном для энергетических нужд при хранении (процессах сорбции) метановых и водородных газов.

Кроме того, пористость отличается очень высокой площадью поверхности в отношении общей поверхности тела и его массы. Площадь поверхности некоторых металлоорганических каркасных конструкций достигает 6000 м²/ г. А это, в свою очередь, намного выше, чем цеолит (400-600 м²/г), активированный уголь (500-1500 м²/г) и мезокеевые силикаты (1100 м²/г). В металлоорганических каркасных конструкциях поры могут быть в разных направлениях. Форма пор квадратная, прямоугольная, овальная. Контроль геометрии пор важен для выборочного поглощения газов и жидкостей. Часто, выбирая металлоорганические каркасные структуры, можно селективно сорбировать молекулу определенной структуры.

Ключевые слова: металл-органические каркасные структуры, рисовые шелухи, ореховые оболочки, углеродный материал, сорбционная способность, пористость поверхности.

References

1. James S.L. Metal-organic frameworks. Chem Soc. Rev., 2003. № 32. 276-288 P.
2. Mansurova R.M. Uglerodnye nanostrukturirovannye materialy na osnove rastitel'nogo syriya [Carbon nanostructured materials based on plant raw materials]. (Qazaq universiteti, Almaty, 2010, 80 p.).

3. Mansurova R.M. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza uglerod sodержashih kompozicii [Physicochemical bases of the synthesis of carbon-containing compositions]. (Almaty, 2001, 120 p.).

4. Ngunen M.H. Processyi termicheskoi pererabotki risovoi sheluhi pri poluchenii aktivirovannogo uglerodnogo materiala i ih apparaturnoe obespechenie [The processes of thermal processing of rice husks in the production of activated carbon material and their hardware]. (Tomskii politehnicheskii universitet, Tomsk, 2018, P. 4).

5. Li H. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, Nature. 1999. № 4. P 276-279.

6. Taurbekov A.T., Tileuberdi Ye., Tulepov M.I. Obtaining and investigating of nanoporous materials for supercapacitors. 2018. № 3. P 25-26.

7. Isaeva V.I., Kustov L.M. Metallorganicheskie karkasy-novye materialy dlya hranenie vodoroda [Organometallic frameworks are new materials for hydrogen storage]. (Moscow, 2006, 15 p.).

8. Li J., Han X., M. Schroder., Sheveleva A., Cheng Y., Tuna F., McInnes E., McPherson L., Yang S. Capture of nitrogen dioxide and conversion to nitric acid in a porous metal-organic framework, Nature Chemistry. 2019. № 11. P 15-20.

9. Czaja A.U., Trukhan N., Muller U. Industrial applications of metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews. 2009. № 11. P 14-23.

10. Das S., Kim H., Kim K. Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal-Organic Frameworks, Journal of the American Chemical Society. 2009. № 28. P 624-652.

Сведения об авторах:

Әбілқасым Н.Ы. – корреспонденция үшін автор, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Машан Т.Т. – химия ғылымдарының кандидаты, Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ химия кафедрасының доценті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан.

Abilkassym N.I. – corresponding author, master of L.N. Gumilyov Eurasian National University, 68-kvartal, 21, Kentau, Kazakhstan.

Mashan T.T. – Candidate of Chemical Sciences, docent, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.