

8. Chiou, S. Y., Ou, S. F., Jang, Y. G., & Ou K. L. *Research on cBN/TiC composites Part I: Effects of the cBN content and sintering process on the hardness and transverse rupture strength*. Ceram. Int., 2013.
9. Benko, E., Stanislaw, J. S., Królicka, B., et al. (1999). CBN-TiN, cBN-TiC composites: Chemical equilibria, microstructure and hardness mechanical investigations. *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 8, 10, 1838–1846.
10. Slipchenko, K.V. (2018). Zakonomernosti formirovaniy struktury ta vlastivostey kompozitov instrumentalnogo priznacheny na osnovi kubichnogo nitride bora z zvyazkamy z karbidiv I nitridyv hromu ta vanadiu. *Candidate's thesis* [in Ukrainian].
11. Czan, A., Sajgalik, M., Holubjak, J., et al. (2017). Identification of Temperatures in Cutting Zone when Dry Machining of Nickel Alloy Inconel 718. *Procedia Manuf.*, Vol. 14, 66–75.
12. Samsonov, G. V., et al. (1962) *Analiz tugoplavkikh soedineniy* [Analysis of refractory compounds]. Moskwa: Metalurgizdat [in Russian].

УДК 678.5/6. (075.8)

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-203-209

**А.П. Возняковский**, д-р хим. наук; **А.Ю. Неверовская**, канд. хим. наук<sup>1</sup>;  
**А.А. Возняковский**, асп.<sup>2</sup>; **А.П. Карманов**<sup>3</sup>, **И.В. Шугалей**<sup>4</sup>, доктора химических наук

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева,  
198035 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский технологический институт (Технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия; e-mail: [voznar@mail.ru](mailto:voznar@mail.ru)

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ 2D-НАНОУГЛЕРОДОВ. 1. КАРБОНИЗАЦИЯ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО

В настоящей работе изучена возможность карбонизации биомассы борщевика Сосновского в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Комплексом взаимодополняющих методов спектрального анализа (Рамановская спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия), дополненных данными электронной микроскопии, было показано, что по своим морфометрическим параметрам частицы полученного карбонизированного продукта соответствуют 2D-нанолуглероду в виде графеновых нанопластин.

**Ключевые слова:** Борщевик Сосновского, карбонизация, процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, 2D-нанолуглерод, графеновые нанопластины.

### Введение

Борщевик Сосновского – опасный агрессивный сорняк, захватывающий огромные площади на территории России и других государств Европейского континента, обедняющий почвы и наносящий колоссальный вред агроэкосистемам. Помимо урона культурному земледелию, борщевик Сосновского обедняет и естественные экосистемы, как дикорастущий сорняк-агрессор, легко вытесняет традиционные виды растений. Практически повсеместно у борщевика Сосновского в экосистемах нет конкурентов, он не подвержен действию вредителей и болезней, что приводит к его неконтролируемому агрессивному

распространению. Осложняет борьбу с борщевиком также и опасность получить серьезные повреждения кожных покровов [1, 2].

Эффективная борьба с борщевиком Сосновского – это обеспечение благоприятной экологической ситуации и сохранение сельскохозяйственных угодий во многих регионах страны.

В современных условиях наиболее доступным и, соответственно, наиболее широко используемым методом борьбы является механизированное кошение. Как практически все экологические мероприятия, механическое кошение борщевика на больших площадях требует значительных невозвратных затрат и связано с утилизацией собранной биомассы растения. Огромный объем биомассы борщевика Сосновского содержит циклические органические соединения (в частности полисахариды, фуранкумарины, арабан), которые в последнее время рассматриваются в качестве прекурсоров получения 2D-наночуглеродов – графеновых материалов, востребованных во многих областях науки и материаловедения [3, 4].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования биомассы борщевика Сосновского, полученной в результате механического кошения, в качестве источника 2D-наночуглеродов.

### Постановка задачи исследования

Наиболее часто упоминаемым представителем 2D-наночуглеродов является графен, выделение и характеристика которого были отмечены Нобелевской премией. Семейство 2D-наночуглеродов кроме, собственно, графена включает и его агломераты – частицы, содержащие от 2 до 1000 листов графена. В настоящее время по принятой международной классификации (ISO/TS 80004-13:2017) различают частицы 2D-наночуглерода, содержащие от 2 до 10 листов (графеновые нанолиты – ГНЛ/GNS) [5], от 10 до 60 графеновых листов (графеновые нанопластины – ГНП/GNP) [6] и частицы, содержащие от 60 листов (микрографит) (рис. 1).

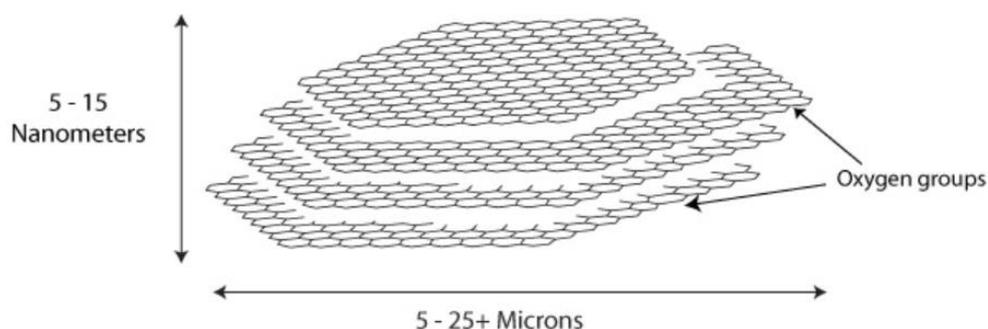


Рис. 1. Упрощенная схема организации семейства 2D-наночуглерода

2D-наночуглероды могут различаться планарными размерами, дефектностью, наличием/отсутствием, а также химической природой терминальных функциональных групп листа графена, например, оксид графена (GO), восстановленный оксид графена (rGO), а также их агломераты. Конкретные свойства частиц 2D-наночуглерода, а, соответственно, и области их возможного практического применения будут зависеть от двух факторов – природы прекурсора и методики синтеза графеновых наноструктур.

При синтезе графена из сложных органических соединений в основе метода лежит процесс термолиза нативных сложных органических соединений с формированием диссипативных структур углеродных примитивов, которые в дальнейших процессах самоорганизации формируют устойчивые структуры в виде графеновых листов.

Естественно ожидать, что конкретные морфометрические параметры частиц 2D-нанюглеродов будут определяться исходной молекулярной структурой исходной органической молекулы. В случае выбора в качестве прекурсора 2D-нанюглеродов не индивидуального вещества, а сложноорганизованного комплекса имеющих в борщевике разнообразных нативных органических веществ различной структуры, результат карбонизации, несомненно, представляет как научный, так и чисто практический интерес. При выборе методики карбонизации биомассы борщевика важно учитывать необходимость ее соответствия современным жестким экологическим требованиям. Кроме того, с учетом масштабов работы, методика должна быть высокопроизводительной и не требовать для реализации дефицитного и дорогостоящего оборудования.

С учетом этих требований, в качестве базового метода синтеза 2D-углеродных наноструктур из биомассы борщевика Сосновского, рассматриваемой как прекурсор, использовали предложенную нами ранее методику карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [7].

### Экспериментальная часть

**Материалы.** Механическое кошение всех участков, пораженных борщевиком, вследствие технической невозможности их одновременной обработки вынужденно обрабатывается последовательно – от участка к участку. Соответственно, скошенная биомасса неоднородна и состоит как из растений на ранней стадии вегетации, так и из растений на зрелой стадии вегетации. Нельзя также исключить и необходимость скашивания сухостойного борщевика. Естественно предположить, что химический состав скошенной биомассы борщевика будет зависеть от степени его вегетации на момент кошения.

Учитывая особенности борьбы с борщевиком, в качестве исходного сырья были выбраны стебли борщевика Сосновского на стадии зрелой вегетации борщевика (июль 2019 года).

**Этапы проведения эксперимента.** *Измельчение биомассы борщевика.* Скошенный борщевик измельчали и сушили до постоянного веса в термостате при 80<sup>0</sup>С. Высушенный борщевик окончательно измельчали в лабораторной планетарной мельнице (LP-1 - НТ Machinery, Jippon).

*Проведение СВС процесса.* Измельченные до порошкообразного состояния биомассы борщевика Сосновского и нитрата аммония, взятые в весовом соотношении 1:1, механически перемешивались в установке типа «пьяная бочка». Состав реакционной смеси аналогичен используемым по карбонизации биополимерам и проводился аналогично описанному в работах [3–4].

**Безопасность процесса.** Проблема неконтролируемого хода реакции (детонации) в процессе СВС для смесей нитрата аммония с неокислительными соединениями исключена.

Полученный продукт карбонизации исследовали современными физико-химическими методами.

Изображения порошков карбонизированного борщевика получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max (метод СЭМ). Изображения порошков карбонизированного борщевика получали на приборе FEI Tecnai G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 50 кВ. Исследования фазового состава синтезированных образцов проведены на приборе XRD-7000 (CuC $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154051$  нм) (Shimadzu, Japan). Рамановские спектры образцов получали на приборе Horiba Yobin Yvon LabRam HR 800, лазер,  $\lambda = 532$  нм, дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, микрорама (микроскоп, увеличение 20x). Удельная поверхность порошков карбонизированного борщевика определялась методом многоточечного БЭТ на приборе ASAP 2020, США. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Перед измерением образцы прогревали в вакууме при температуре 300<sup>0</sup>С в течение 3 ч. Погрешность измерения составляла не более 3 %.

### Результаты и их обсуждение

Синтезированные при карбонизации борщевика Сосновского методом СВС графеновые наноструктуры представляли из себя легколетучий порошок черного цвета. На рис. 2 представлены результаты исследований синтезированных образцов методами СЭМ и ПЭМ.

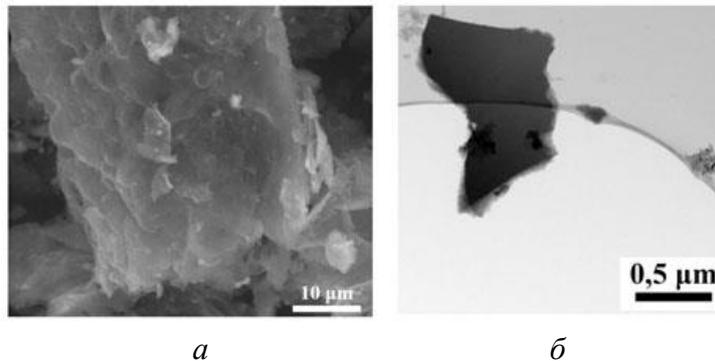


Рис. 2. Изображения графеновых наноструктур, синтезированных из борщевика методом СВС: а – СЭМ изображение, линейная шкала 10 мкм; б – ПЭМ изображение, линейная шкала 0,5 мкм

Как видно из рис. 2, синтезированные образцы имеют малослойную пластинчатую структуру с линейными микронными размерами.

Для оценки количества слоев синтезированные образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции. Результаты представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, на дифрактограмме образца наблюдается аморфное гало и типичный для графенов пик при  $2\theta=26^\circ$ , также следует отметить отсутствие пика при  $55^\circ$ , что

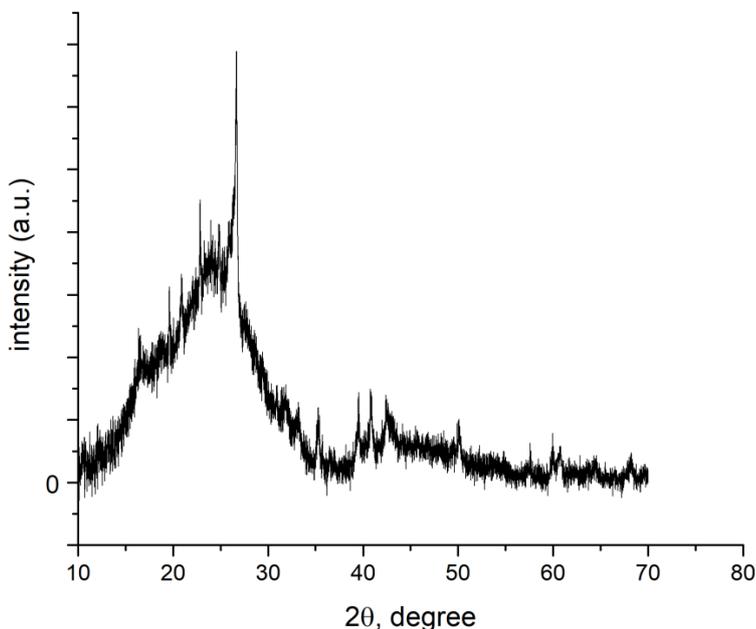


Рис. 3. Дифрактограмма графеновых наноструктур, синтезированных из борщевика методом СВС

позволяет исключить образование графита в ходе СВС процесса. Появление дублета кристаллического рефлексов на угле  $2\theta = 26,5^\circ$  и  $26,6^\circ$  мы можем связать с терминальными кислородсодержащими группами, т. е. с образованием графеноксидов.

Исходя из данных о положении пика (002), по формуле Вульфа-Брэгга было определено межплоскостное расстояние  $3,73 \text{ \AA}$ . Также была проведена оценка количества слоев в синтезированных графеновых наноструктурах по формуле  $N = (L + d)/d$ , где  $N$  – количество слоев,  $L = 20,8 \text{ \AA}$  – толщина пачки графеновой структуры,  $d$  – межплоскостное расстояние [8]. Толщина пачки синтезированных

графеновых структур была рассчитана по формуле Шеррера [9]:

$$L = n\lambda/(\beta \cdot \cos(\theta)),$$

где  $L$  – толщина пачки,  $\lambda=0,154051$  нм - длина волны излучения;  $\theta$  – угол рассеяния;  $\beta$  – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале  $2\theta$ );  $n$  – коэффициент формы частиц, равный 1.

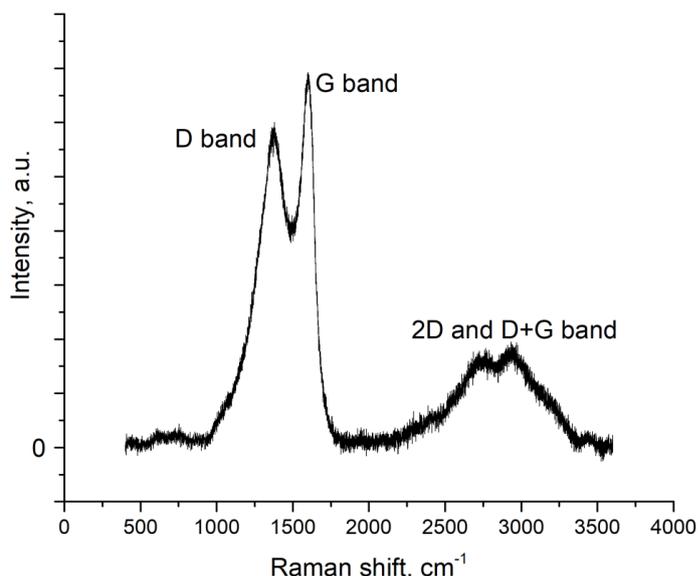


Рис. 4. Рамановский спектр графеновых наноструктур, синтезированных методом СВС

В результате расчетов было установлено, что количество слоев в пачке равно 7.

Для оценки качества синтезированных графеновых наноструктур были проведены исследования методом рамановской спектроскопии, результаты которых представлены на рис. 4.

Общий вид кривой как по виду, так и по соответствующим максимумам пиков частотам (G пик –  $1500\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ ; D пик –  $1355\text{ cm}^{-1}$ ) отвечает 2D-графеновым структурам. Соотношение интенсивностей D и G пиков составляет 0,85.

Для оценки поверхностных свойств синтезированных

графеновых наноструктур были проведены исследования удельной поверхности и пористости методом полимолекулярной адсорбции и гелиевой пикнометрии, результаты которых представлены в таблице.

#### Распределение пор по объему в синтезированных из биомассы борщевика Сосновского графеновых наноструктурах и их вклад в удельную поверхность

Тип пор	Объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Истинная плотность, $\text{г}/\text{cm}^3$
Микропоры (<2 нм)	0,0654	178,1851	2,1±0,05
Мезопоры (2-50 нм)	0,0091	0,6968	
Макропоры (>50 нм)	0,0090	0,2295	
Суммарно	0,0835	179,1114	

#### Вывод

Биомасса борщевика Сосновского может рассматриваться как перспективное сырье для получения графена – важного нанокремнезёмного материала, востребованного в различных отраслях науки и промышленности.

О.П. Возняковський, А.Ю. Неверовська, О.О. Возняковський, А.П. Карманов, І.В. Шугалей

<sup>1</sup>Науково-дослідний інститут синтетичного каучуку ім. С.В. Лебедєва, Санкт-Петербург, Росія

<sup>2</sup>Фізико-технічний інститут ім. А.Ф. Іоффе РАН, м. Санкт-Петербург, Росія

<sup>3</sup>Інститут біології Кومی НЦ УрВ РАН, м. Сиктивкар, Росія

<sup>4</sup>Санкт-Петербурзький технологічний інституту (Технічний університет), Росія

## НЕТРАДИЦІЙНІ ДЖЕРЕЛА ОТРИМАННЯ 2D-НАНОКАРБОНУ. 1. КАРБОНІЗАЦІЯ БОРЩІВНИКА СОСНОВСЬКОГО

У даній роботі вивчена можливість карбонізації біомаси борщівника Сосновського в умовах процесу високотемпературного синтезу (СВС). Комплексом взаємодоповнюючих методів спектрального аналізу (раманівська спектроскопія, рентгенівська дифрактометрія), доповнених даними електронної мікроскопії, було показано, що за своїми морфометричних параметрами частинки отриманого карбонізованого продукту відповідають 2D-нанокarbonу у вигляді графенових нанопластин.

**Ключові слова:** борщівник Сосновського, коксування, процес високотемпературного синтезу, 2D-нанокarbon, графенові нанопласти.

A.P. Vozniakoskii, A.Yu. Neverovskaia, A.A. Vozniakoskii, A.P. Karmanov, I.V. Shugalei

<sup>a</sup>Lebedev Research Institute for Synthetic Rubber, St. Petersburg, Russia

<sup>b</sup>Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

<sup>c</sup>St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

<sup>d</sup>Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IB FRC Komi SC UB RAS)

## NON-CONVENTIONAL SOURCES FOR PRODUCING 2D-NANOCARBONS. 1. CARBONIZATION OF SOSNOVSKY HOGWEED

In this work, we studied the possibility of carbonization of the biomass of Sosnowski hogweed under the conditions of self-propagating high-temperature synthesis. A set of complementary methods of spectral analysis (Raman spectroscopy, X-ray diffractometry) supplemented by electron microscopy data showed that, in their morphometric parameters, the particles of the obtained carbonized product correspond to 2D nanocarbon in the form of graphene nanoplates.

**Key words:** Sosnowski hogweed, carbonization, self-propagating high-temperature synthesis, 2D nanocarbon, graphene nanoplates.

### Литература

1. Jahodová Š., Fröberg L., Pyšek P., Geltman D., Trybush S., Karp A. Ecology and management of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) // Taxonomy, identification, genetic relationships and distribution of large *Heracleum* species in Europe / Eds. P. Pyšek, M. J. W. Cock, W. Nentwig, H. P. Ravn. – Wallingford: CABI, 2007. – P. 1–19.
2. The Giant Hogweed Best Practice Manual. Guidelines for the management and control of an invasive weed in Europe. – Hoersholm: Forest and Landscape Denmark, 2005. – 44 p.
3. Vozniakovskii A., Kidalov S., Vozniakovski, A., Karmanov A., Kocheva L., Rachkova, N. Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28, N 3. – P. 238–241.
4. Voznyakovskii A. P., Fursey G. N., Voznyakovski, A. A., Polyakov M. A., Neverovskaya A. Y., Zakirov I. I. Low-Threshold Field Electron Emission from Two-Dimensional Carbon Structures // Technical Physics Letters. – 2019. – Vol. 45, N 5. – P. 467–470.
5. Zhou L., Fox L., Włodek M., Islas L., Slastanova A., Robles E., Briscoe W. H. Surface

- structure of few layer graphene // *Carbon*. – 2018. – Vol. 136. – P. 255–261.
6. Um J. G., Jun Y. S., Alhumade H., Krithivasan H., Lui G., Yu A. Investigation of the size effect of graphene nano-platelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites // *RSC advances*. – 2018. – Vol. 8, N 31. – P. 17091–17100.
  7. Sytshev A. E., Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials // *Russian chemical reviews*. – 2004. – Vol. 73, N 2. – P. 147–159.
  8. Okotrub A. V., Fedorovskaya E. O., Senkovskiy B. V., Bulusheva L. G. Nitrogen species in few-layer graphene produced by thermal exfoliation of fluorinated graphite intercalation compounds // *Physica status solidi. B*. – 2015. – Vol. 252, N 11. – P. 2444–2450.
  9. Patterson A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physical review*. – 1939. – Vol. 56, N 10. – P. 978.

Поступила 06.07.20

### References

1. Jahodová, Š., Fröberg, L., Pyšek, P., et al. (2007). Taxonomy, identification, genetic relationships and distribution of large *Heracleum* species in Europe. *Ecology and management of giant hogweed*. P. Pyšek, M. J. W. Cock, W. Nentwig, H. P. Ravn (Ed.). Wallingford: CABI.
2. Nielsen, C., Ravn, H. P., Nentwig, W., & Wade, M. (2005). *The Giant Hogweed Best Practice Manual. Guidelines for the management and control of an invasive weed in Europe*. Hoersholm: Forest and Landscape Denmark.
3. Vozniakovskii, A., Kidalov, S., Vozniakovskii, A. et al. (2020). Carbon nanomaterials based on plant biopolymers as radionuclides sorbent. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 28, 3, 238–241.
4. Voznyakovskii, A. P., Fursey, G. N., Voznyakovskii, A. A., et al. (2019). Low-Threshold Field Electron Emission from Two-Dimensional Carbon Structures. *Technical Physics Letters*, Vol. 45, 5, 467–470.
5. Zhou, L., Fox, L., Włodek, M., et al. (2018). Surface structure of few layer graphene. *Carbon*, Vol. 136, 255–261.
6. Um, J. G., Jun, Y. S., Alhumade, H. et al. (2018). Investigation of the size effect of graphene nano-platelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites. *RSC advances*, Vol. 8, 31, 17091–17100.
7. Sytshev, A. E., & Merzhanov, A. G. (2004). Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials. *Russian chemical reviews*, Vol. 73, 2, 147–159.
8. Okotrub, A. V., Fedorovskaya, E. O., Senkovskiy, B. V., & Bulusheva, L. G. (2015). Nitrogen species in few-layer graphene produced by thermal exfoliation of fluorinated graphite intercalation compounds. *Physica status solidi. B*, Vol. 252, 11, 2444–2450.
9. Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, Vol. 56, 10, 978.