

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Н.Г. Приходько^{1,2}, М.А. Елеуов¹, К. Аскарулы^{1,2,3}, А.Б. Толынбеков^{1,4},
А.Т. Таурбеков^{1,4}, Э.Э. Әбдісаттар^{1,3}, М.К. Атаманов^{1,4}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева,
ул. Байтурсынова, 126/1, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева,
ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

⁴Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

Аннотация

Графен – привлекательный двумерный материал с превосходными механическими, электрическими и тепловыми свойствами. Массовое производство высококачественного графена в последние годы привлекает все больше внимания исследователей. В большинстве современных методах для синтеза графена используются очищенные химические реагенты, которые являются дорогими для крупномасштабного производства. Тем более, что для некоторых приложений такой высококачественный графен, полученный методами CVD, PVD, не требуется. Поиск технологически простого и экологически чистого метода синтеза графена для массового производства крайне необходим. В работе проведено исследование физико-химическими методами морфологических, структурных и термогравиметрических свойств отходов растительной биомассы на предмет получения из них графеноподобных структур комбинированным способом (гидротермальная обработка с физико-химической активацией). В качестве биопрекурсоров предложены и исследованы образцы пшеничной соломы, пшеничные отруби и рисовая шелуха. Полученные данные позволили сделать вывод о перспективности исходной биомассы по применению их в качестве биопрекурсоров для последующего синтеза графеноподобных структур предлагаемым методом.

Ключевые слова: отходы биомассы, пшеничная солома, пшеничные отруби, рисовая шелуха, графеноподобные структуры, карбонизация.

1. Введение

Графен и его производные (оксид графена, легированный гетероатомами графен, функционализированный графен и графеноподобная структура) являются перспективными материалами для фундаментальных и прикладных исследований из-за своих замечательных электронных, механических, химических, тепловых и оптических свойств [1, 2]. Потенциально графен может применяться во множестве приложений: для улучшения накопления энергии (суперконденсаторы, батареи

и топливные элементы), производства энергии (солнечные элементы), датчиков, в биомедицине и т.д. Однако, в связи со сложностью его массового производства, высокой стоимости и обработки 2D-материалов (графен) в полезные 3D-материалы с предсказуемой структурой и, следовательно, характеристиками, он пока не был реализован в широких коммерческих масштабах.

В настоящее время существует несколько способов синтеза графена: механическое и химическое расслоение [3, 4], химическое осаждение из паровой фазы [5], эпитаксиальные

методы получения графеновых пленок [6]. Однако эти методы не нашли широкого применения в промышленности из-за высокой стоимости и сложности масштабирования. Условия высокой температуры и высокого вакуума для методов химического осаждения из паровой фазы и эпитаксиального роста сдерживают их крупномасштабное производство [7]. Альтернативным подходом к получению графеновых материалов является расслоение массивного графита посредством микромеханического или химического расслоения. Однако микромеханическое расслоение графита имеет низкий выход малослойного графена, а метод химического расслоения опасен и токсичен, поскольку генерирует токсичные газы, такие как оксид азота (IV) и диоксид хлора [8, 9].

Масштабируемость метода синтеза графена имеет решающее значение для его применения в промышленности. В большинстве современных методах для синтеза графена используются очищенные химические реагенты, которые являются дорогими для крупномасштабного производства. Тем более, что для некоторых приложений такой высококачественный графен, полученный методами CVD, PVD, не требуется. Поиск технологически простого и экологически чистого метода синтеза графена для массового производства крайне необходим.

Метод термохимической конверсии биомассы в нанокремнистый материал, а именно графен, является наиболее многообещающим. Биомасса растительных отходов в основном состоит из углеводов, клетчатки и белков. Следовательно, биоотходы могут быть подвергнуты преобразованию в углеродсодержащие материалы для получения экономически выгодных продуктов для их новых применений. Теоретически для получения графеноподобных структур подходят практически все виды биомасс, так как они в основном состоят из углерода. Так, на практике во всем мире было исследовано большое количество различных видов биомассы: масличная пальма, рисовая шелуха, жом сахарного тростника, пшеничная солома, лигнин, отходы животного происхождения, а многие биоотходы еще предстоит изучить.

Биомасса является возобновляемым ресурсом и используется для получения различного углерода. Имеются исследования по синтезу графена методом карбонизации и активации рисовой шелухи [10, 11]. Указывается, что можно производить большие количества графена

путем активации сельскохозяйственных отходов гидроксидом калия при температуре 1123 К. При этом в качестве исходного биопрекурсора можно применять различную биомассу: солому (пшеничную, рисовую и т.п.), скорлупу грецких орехов, рисовую шелуху, скорлупу соевых бобов, кору ели и т.д. [12]. Однако, как показали исследования, трудно получить высококачественный графен путем пиролиза биомассы. Массовое производство графена должно обеспечивать не только необходимое его количество, но и качество в соответствии с промышленным применением. Установлено, что при карбонизации биомассы и последующей активации образуется, в основном, аморфный углерод, хотя можно было ожидать, с точки зрения химической связи, преобразование sp^3 C-X связей в ароматические sp^2 C-C связи [12]. Также имеются исследования по синтезу графена с использованием экологически чистых прекурсоров из биомассы (например, желатин, масло, мед и другие пищевые продукты) [13-15]. Однако многоэтапный процесс по подготовке и очистке прекурсоров, стоимость исходной биомассы создают проблему в плане масштабирования процесса синтеза графена. Недавно были предложены методы «зеленого» производства графена с использованием экологически чистых прекурсоров и биомассы (например, сахара, хитозана, растений люцерны и других пищевых продуктов) [16, 17]. Имеются исследования по получению графенов из пшеничной соломы [18], ежегодное количество которой во всем мире достигает 350 млн тонн [19]. Предварительные исследования полученных графенов в качестве анодов для литий-ионных батарей показали хорошие электрохимические свойства.

Казахстан, как аграрное государство с большими пахотными землями, производит большое количество различных видов культур с сопутствующими биологическими отходами. В Казахстане больше 90% растениеводства занимает пшеница и ячмень. По производству риса Казахстан также не уступает многим странам мира, выращивая в год в среднем более 200 тыс. тонн. Пшеничная и ячменная солома – это стебли, оставшиеся на поле после уборки зерна. Традиционно с ней обращались как с отходами. В некоторых странах фермеры сжигают ее, способствуя загрязнению воздуха и создавая опасность для здоровья населения. Однако солома может быть ценным материалом при дальнейшей переработке. Отруби (пшеничные и ячменные) являются побочными

ми продуктами при производстве муки, количество которых только при производстве пшеничной муки составляет во всем мире около 110 миллионов тонн в год [20]. Рис является основным источником пищи примерно для 50% населения мира [21] и ежегодно выращивается около 760 млн тонн риса-сырца, а их очистка дает около 150 млн тонн рисовой шелухи [22]. Утилизация РШ является серьезной проблемой для рисоводов и мельников, поскольку сжигание или открытый сброс рисовой шелухи загрязняют окружающую среду.

Несмотря на значительное количество работ по исследованию различной биомассы в качестве прекурсоров для получения графеновых структур, они не обеспечивают их большого содержания в получаемом продукте и не дают окончательного и однозначного ответа по технологии масштабируемого способа производства. Поэтому крайне желательно разработать простой и масштабируемый метод получения объемного количества графена из недорогих и возобновляемых природных ресурсов.

В работе, основываясь на доступности и производимых в больших объемах в Казахстане вышеупомянутых отходов биомассы (пшеничная солома (ПС), пшеничные отруби (ПО), ячменная солома (ЯС), рисовая шелуха (РШ)), а также на предварительных исследованиях по получению графена, например, из пшеничной соломы [18] или рисовой шелухи [11], они

были выбраны в качестве прекурсоров для исследования по получению из них объемного количества графеноподобных структур. Проведены анализ композиционного состава, морфологических, структурных свойств образцов из выбранных отходов биомассы, а также термогравиметрический анализ. Полученные результаты позволяют сделать предварительное заключение о целесообразности применения выбранной биомассы в качестве прекурсоров для получения графеноподобных структур и предполагаемой массе выхода готового продукта.

2. Экспериментальная часть

Процесс получения графеноподобной структуры из отходов растительной биомассы проходит в несколько этапов. Принципиальная схема технологического процесса получения графеноподобных структур из отходов биомассы представлена на рис. 1.

Исходная биомасса (пшеничная солома, пшеничные отруби, ячменная солома, рисовая шелуха) перед термохимической конверсией проходит предварительную подготовку, состоящую из сортировки, очистки от примесей, промывки, сушки и измельчения (по необходимости). Пшеничные отруби и рисовую шелуху промывали непосредственно перед физической обработкой. Их частицы достаточно малы, что позволяет их мыть без предварительного

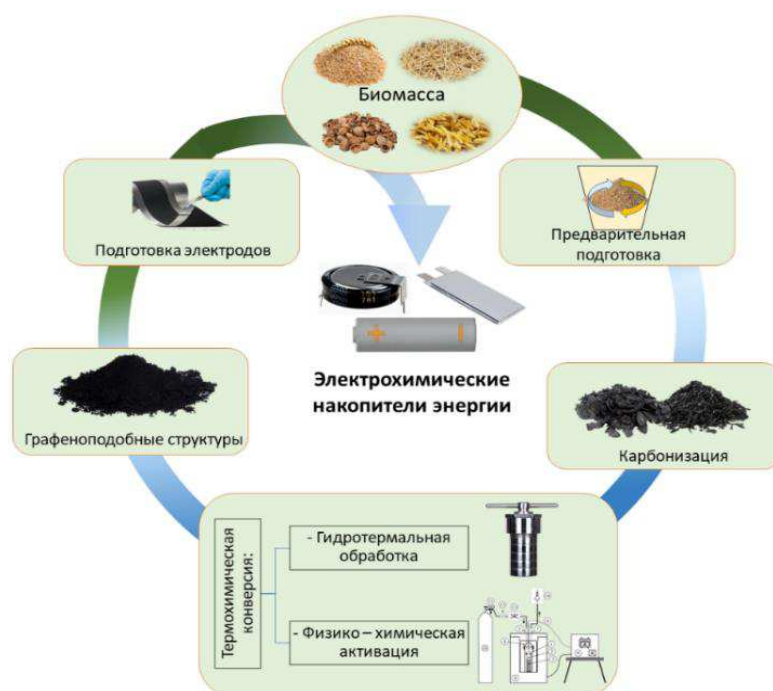


Рис. 1. Принципиальная схема процесса получения графеноподобных структур из отходов биомассы.

измельчения. Исходная пшеничная и ячменная солома достаточно длинная, а объемная плотность слишком мала, что затрудняет их дальнейшую обработку без измельчения. В работе чистая биомасса (пшеничная и ячменная солома) после промывки подвергалась механическому измельчению на небольшой лабораторной высокоскоростной ножевой мельнице (*Stegler LM-250*). Отсутствие образования токсичных или ингибирующих соединений во время механического помола делает этот метод обработки наиболее предпочтительным для лигноцеллюлозной биомассы. Механическая предварительная обработка приводит к уменьшению кристалличности и позволяет получать частицы размером до 0,01-3 мм.

Промывка пшеничных отрубей, рисовой шелухи, пшеничной и ячменной соломы осуществлялась в следующей последовательности: сначала промывали проточной теплой водой, а затем дистиллированной водой при температуре 50-60 °С для удаления побочных загрязнений. Затем образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 6-10 ч. Время сушки зависит от нескольких факторов, а именно от типа сушильной камеры и объема загрузки влажной биомассы.

После промывки и сушки чистую биомассу перед карбонизацией подвергали физической обработке. Из всех методов физической обработки биомассы (например, ультразвуком, электрическим полем, облучением, механическим воздействием и т.д.) наиболее предпочтительным и традиционным является метод механического воздействия, который и был взят за основу. Целью физической предварительной обработки биомассы является увеличение площади поверхности материала для увеличения площади контакта с химическими реагентами. Увеличение площади поверхности происходит не только за счет уменьшения размера частиц, но и за счет уменьшения степени кристалличности и степени полимеризации. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению массовой площади контакта и улучшению процесса теплопередачи при протекании требуемой химической реакции. Для дальнейшего уменьшения размера частиц биомассы использовались планетарная и высокоэнергетическая 3D шаровая мельницы. С помощью таких мельниц можно получать субмикронные частицы размером до 50 нм.

Обработанные образцы биомассы подвергались карбонизации в вертикальной трубчатой печи, схема которой приведена на рис. 2.

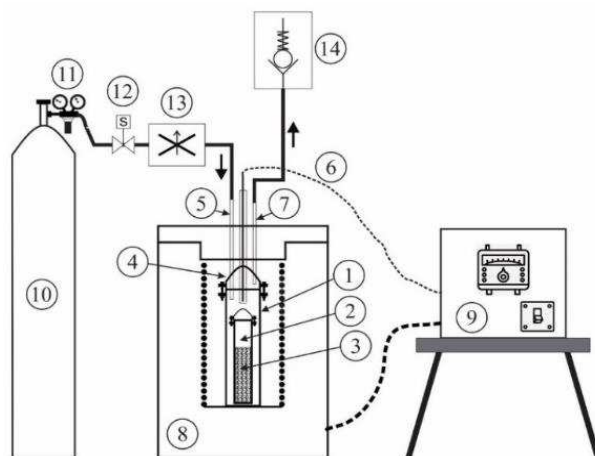


Рис. 2. Принципиальная схема устройства для карбонизации: 1 – большой реактор; 2 – малый реактор; 3 – исходная биомасса; 4 – крышка большого реактора; 5 – патрубок подачи инертного газа; 6 – термопара; 7 – патрубок для выхода инертного газа и газообразных отходов; 8 – электропечь; 9 – терморегулятор; 10 – баллон; 11 – редуктор; 12 – электромагнитный клапан с таймером; 13 – регулятор расхода газа; 14 – обратный клапан.

Процесс карбонизации проводили следующим образом: исходная очищенная биомасса (солома, отруби или рисовая шелуха) засыпается в цилиндрический стальной реактор, который помещается в вертикальную трубчатую печь. В реактор подается инертный газ (азот с чистотой 99,9%) с объемной скоростью 120 см³/мин. Карбонизация протекает при температуре 550 °С в течение двух часов. Подъем до заданной температуры карбонизации осуществляется автоматически со скоростью нагрева 5 °С/мин. Охлаждение продукта до комнатной температуры после карбонизации также протекает в инертной среде при естественном остывании печи.

Для синтеза графеноподобных структур полученная после карбонизации биомасса будет подвергаться термохимической конверсии, включающей в себя гидротермальную обработку биомассы и последующую химическую активацию.

В данной работе проводились исследования выбранной очищенной биомассы как до карбонизации, так и после нее. Анализ морфологических и структурных параметров биомассы проводили с помощью СЭМ микроскопии (*Quanta 3D 200i FEI company, Hitachi TM4000 Plus*) с приставкой для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (*EDAX*), удельную поверхность исследовали на анализаторе «*Sorbtoметр M*», элементный анализ

проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX), термогравиметрический анализ проводили на приборе *NETZSCH STA 409 PC/PG*.

3. Результаты и обсуждение

Анализ образцов исходной биомассы до карбонизации методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал наличие различных элементов, качественный и количественный состав которых приведен в таблице 1.

Сканирующий электронный микроскоп (*Hitachi TM4000 Plus*) применяли для измерения размеров и микрорельефа поверхности частиц биопрекурсоров. СЭМ фотографии исходной пшеничной соломы при разном увеличении приведены на рис. 3.

Физически обработанная пшеничная солома представляет собой многоуровневую слоистую структуру, состоящую из трех разных полимеров, которые связываются друг с другом, а именно, целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [23, 24]. Композиционный анализ пшеничной соломы показал наличие целлюлозы (34-40%), гемицеллюлозы (20-25%) и лигнина (20%) [25-27]. Поверхность соломы в основном гладкая, что наблюдается при большом

увеличении, имеет небольшое количество пор микронного размера (1-5 мкм), малую пористость и высокую плотность (см. рис. 3). Целлюлозные волокна на поверхности частиц соломы не были видны даже при большом увеличении. Многослойная структура пшеничной соломы является перспективным материалом для получения графеноподобных структур комбинированным методом (гидротермальный метод с последующей физико-химической активацией), который напрямую воздействует на биомассу.

Пшеничные отруби составляют 14-19% от общей массы зерна и в основном содержат целлюлозу (10-15%), гемицеллюлозу (30%), а также лигнин (4-8%) [20]. Также на основании проведенного анализа в качестве возобновляемого исходного материала для синтеза углеродных графеноподобных структур была выбрана рисовая шелуха. Основными составляющими рисовой шелухи являются целлюлоза (35%), лигнин (20%) и гемицеллюлоза (25%) [28, 29]. На рис. 4 и 5 приведены СЭМ фотографии исходной биомассы пшеничных отрубей и рисовой шелухи, соответственно.

В случае пшеничных отрубей и рисовой шелухи исходная плотная структура частиц, образованная целлюлозой, гемицеллюлозой и лигнином, при предварительной механи-

Таблица 1. Качественный и количественный состав образцов исходной биомассы после очистки до карбонизации

| Элемент | C | O | Mg | Al | Si | K | Ca | F | P | S | N |
|-------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| ПС, атом, % | 63,07 | 35,76 | 0,08 | 0,21 | 0,22 | 0,46 | 0,20 | - | - | - | - |
| ПО, атом, % | 55,55 | 39,71 | 0,05 | 0,08 | 0,03 | 0,10 | - | 0,15 | 0,02 | 0,02 | 4,30 |
| РШ, атом, % | 37,87 | 48,95 | - | 0,03 | 13,10 | 0,05 | - | - | - | - | - |

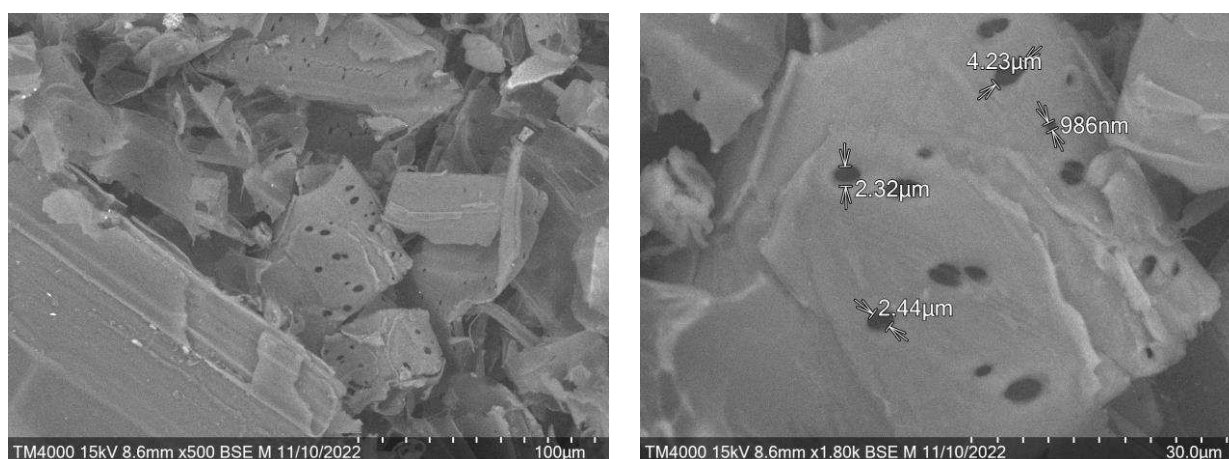


Рис. 3. СЭМ фотографии исходной пшеничной соломы при разном увеличении.

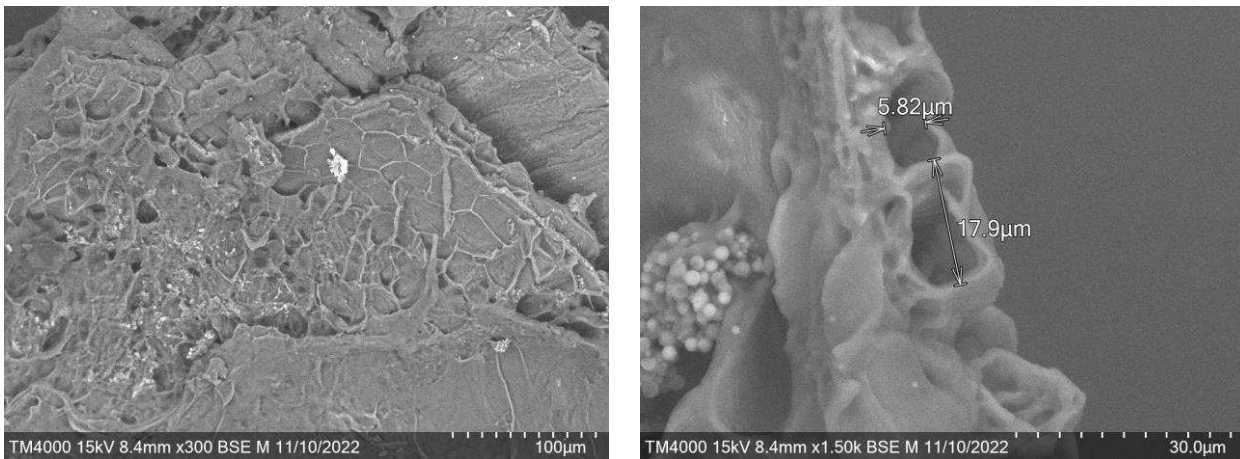


Рис. 4. СЭМ фотографии исходных пшеничных отрубей при разном увеличении.

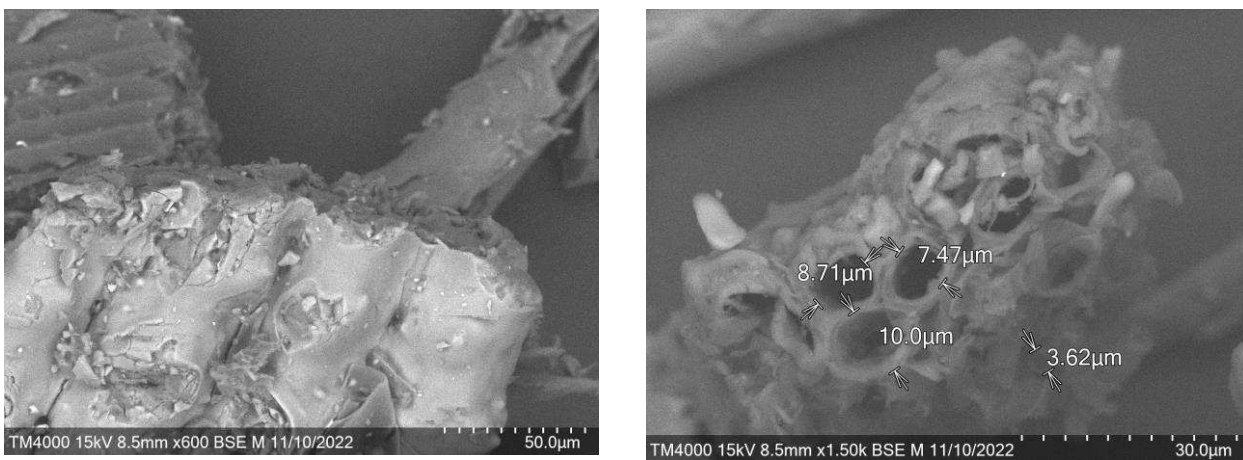


Рис. 5. СЭМ фотографии исходной рисовой шелухи при разном увеличении.

ческой обработке разрушается и образуется неоднородная рыхлая структура с большим количеством трещин и макропор. Это создает предпосылки для лучшей конверсии исходной массы в процессе карбонизации и обеспечива-

ет глубокую ее переработку при большей контактной поверхности.

На рис. 6 приведены СЭМ фотографии карбонизованных образцов пшеничной соломы при разном увеличении.

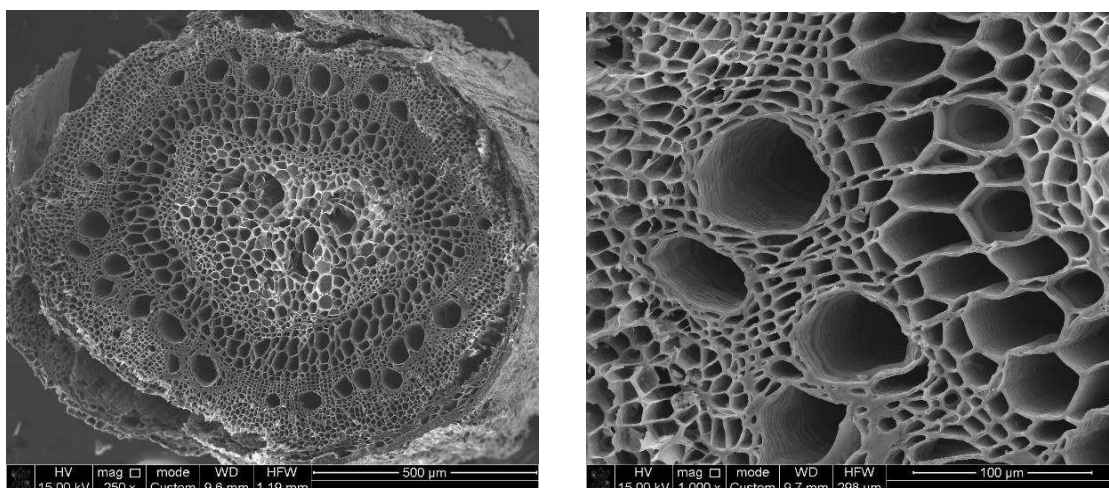


Рис. 6. СЭМ фотографии карбонизованной пшеничной соломы при разном увеличении.

Анализ СЭМ фотографий карбонизованных образцов пшеничной соломы показывает, что структура является пористой с развитой поверхностью. При этом явно проявляется многоуровневый слоистый характер строения ПС, что при дальнейшей переработке должно способствовать лучшему расщеплению на слоистые графеноподобные структуры.

Структура карбонизованных пшеничных отрубей представлена на рис. 7.

На СЭМ фотографиях карбонизованных пшеничных отрубей наблюдается слоистая структура с ярко выраженным клеточным каркасом. При этом имеет место наличие частиц сферической формы, что характеризует процесс коагуляции частиц отрубей в процессе карбонизации.

На рис. 8 представлены СЭМ фотографии карбонизованной рисовой шелухи. В процессе карбонизации исходная рисовая шелуха пре-

терпевает значительные изменения в сторону увеличения пористости с образованием пор разного размера.

Элементный и количественный состав образцов биомассы после карбонизации был проанализирован рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (EDAX). Результаты представлены в таблице 2.

В процессе карбонизации происходит разложение органических составляющих биомассы с повышением процентного содержания углерода (см. табл. 2). При этом установлено, что в разных пробах одной и той же карбонизованной биомассы процент содержания углерода варьирует. Диапазон варьирования углерода зависит от вида и количества элементов в исходной биомассе. Установлено, что для ПС варьирование процентного содержания углерода в пробах наблюдается в наименьшей степени (от 90,18 до 95,83%), по сравнению с

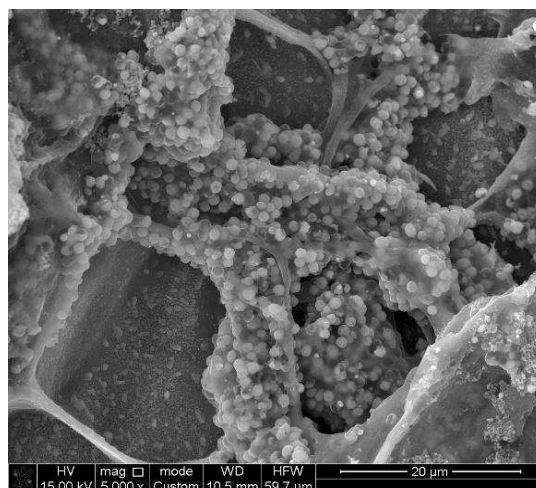
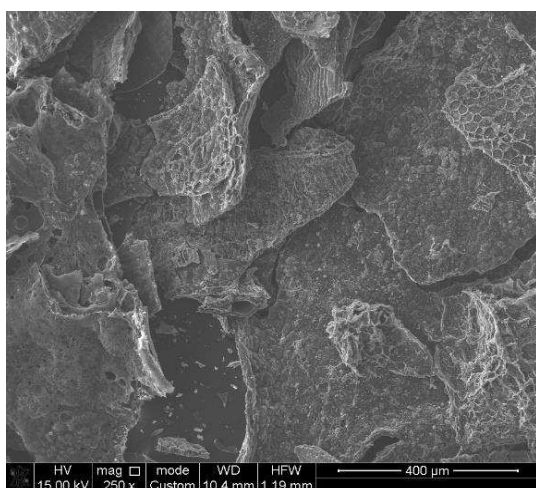


Рис. 7. СЭМ фотографии карбонизованных пшеничных отрубей при разном увеличении.

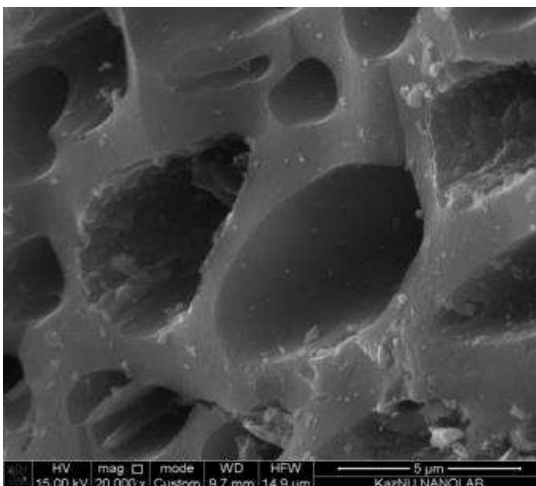
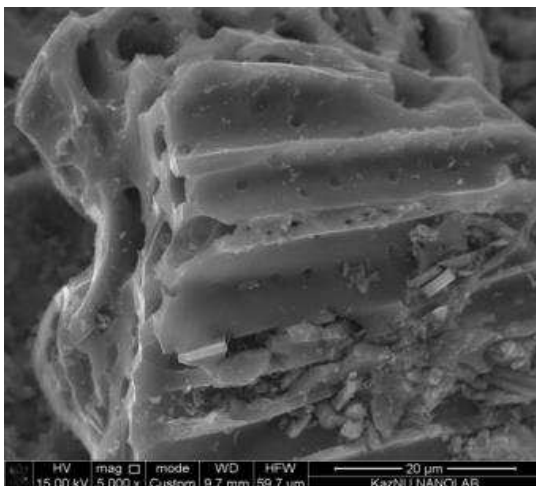


Рис. 8. СЭМ фотографии карбонизованной рисовой шелухи при разном увеличении.

Таблица 2. Качественный и количественный состав образцов биомассы после карбонизации

| Элемент | C | O | Mg | Al | Si | K | Ca |
|-------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| ПС, атом, % | 95,83 | 3,32 | 0,08 | - | 0,15 | 0,33 | 0,29 |
| ПО, атом, % | 94,88 | 1,78 | 1,03 | 0,07 | 0,09 | 0,41 | 0,15 |
| РШ, атом, % | 78,54 | 14,43 | - | - | 7,03 | - | - |

ПО (от 85,21 до 94,88 %), что характеризуется содержанием в ПО большего количества элементов в исходном продукте по сравнению с соломой (см. табл. 1). Увеличение содержания углерода в биопрекурсорах положительно будет сказываться на процессе образования графеноподобных структур при дальнейшей физико-химической конверсии. Как известно, процесс подготовки образцов будет состоять в отработке метода предварительного растворения гемицеллюлозы и лигнина, но без растворения кристаллической целлюлозы путем термохимической активации. После удаления гемицеллюлозы и лигнина связи между микрофибриллами целлюлозы разрыхляются, что при дальнейшей обработке приведет к полному разделению слоев в виде углеродных нанолитов с микро и мезопористостью [18].

Для определения наличия органических компонентов в исходной биомассе использовали термогравиметрический анализ (ТГ и ДТГ). Результаты проведенного гравиметрического анализа образцов соломы пшеничной, пшеничных отрубей и рисовой шелухи представлены на рис. 9.

Как известно, основу биомассы составляют различные полимерные органические соединения на основе С, Н, О, N. Эти соединения (органические и неорганические) ведут себя по-разному в зависимости от температуры, что наблюдается на графиках (рис. 9). Кривые ТГ отражают потерю веса с повышением температуры (%), а кривая ДТГ показывает скорость потери веса при повышении температуры (%/мин). Полученные кривые показывают, что исследованная биомасса, независимо от вида, претерпевает разложение в три стадии. Первая стадия – потеря массы, связанная с испарением влаги и первичных летучих веществ, происходящая в интервале 70-200 °С (для РШ от 70 до 120 °С) [30]. Вторая стадия характеризуется относительно быстрой и значительной потерей массы в диапазоне температур от 200 до 370 °С. На кривых ДТГ наблюдается пик в диапазоне 330-360 °С для образцов ПС и РШ, а для ПО – в диапазоне 280-310 °С, связанный с терми-

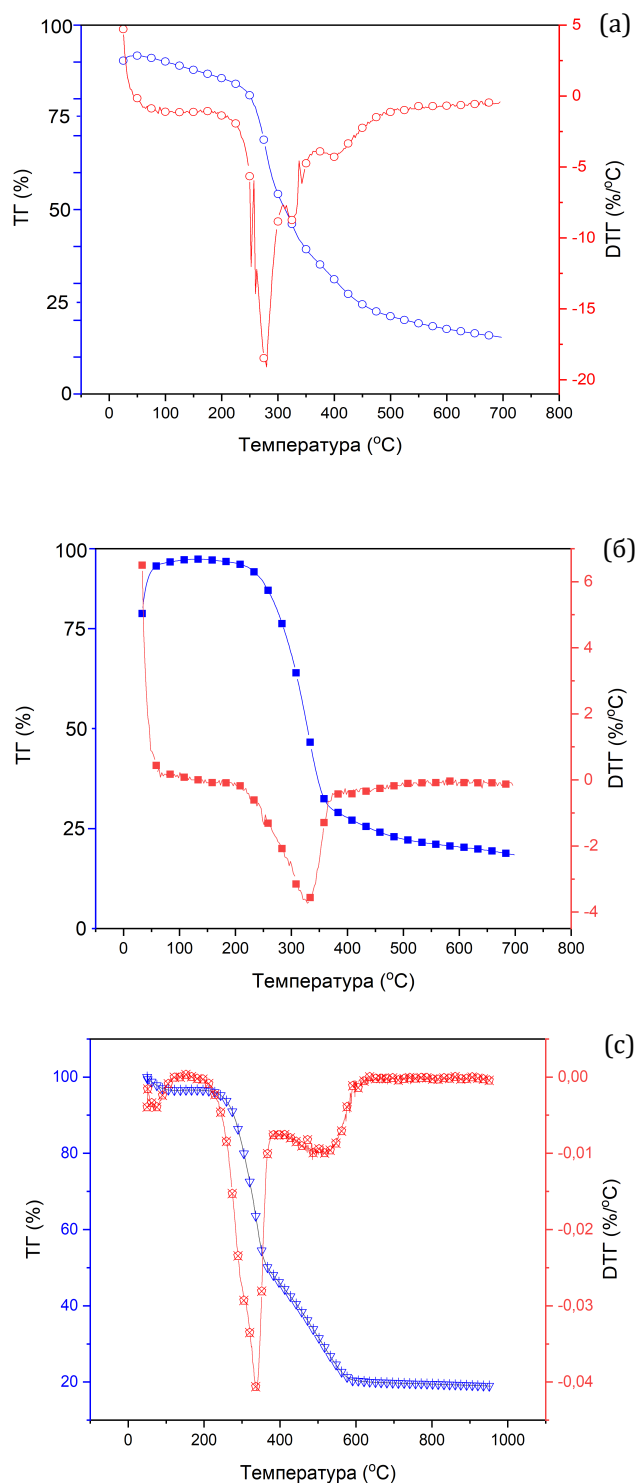


Рис. 9. ТГА и ДТГ исходных образцов биомассы: а – пшеничная солома, б – пшеничные отруби, в – рисовая шелуха.

ческим разложением гемицеллюлозы и гликозидных связей целлюлозы [31, 32]. Этот эффект также можно объяснить разложением органической составляющей до углерода и удалением летучих органических соединений из образца. Эта версия подтверждается сходством кривых ТГ и ДТГ на второй стадии и их различием при температурах выше 370 °С, когда на кривой ТГ наблюдается ярко выраженная третья стадия потери массы для образца в атмосфере воздуха [33]. Углерод, оставшийся после удаления летучих органических соединений, интенсивно окисляется кислородом воздуха на третьей стадии при температурах 370-575 °С. Третья стадия разложения показывает потерю массы около 25-30% (по массе) от общей потери массы, которая начинается при 370 °С. На этой стадии во всех образцах отмечается термическое разложение соединений лигнина примерно от 380 до 700 °С [34]. После сгорания всего углерода оставшаяся масса представляет собой негорючую остаточную золу, которая предположительно состоит из соединений металлов и кремнезема [33, 35]. Остаточная масса исследованных образцов составляет около 20% от массы исходного образца.

4. Заключение

Пшеничная солома, рисовая шелуха и отруби – это сельскохозяйственные отходы, ежегодно образующиеся в сотнях миллионов тонн. Использование их в качестве прекурсоров для получения масштабного производства графеноподобных структур является многообещающим процессом в плане их эффективной утилизации. Проведенные исследования показали возможность и перспективность их применения в качестве прекурсоров для получения графеноподобных структур с использованием комбинированного метода – гидротермальная обработка с физико-химической активацией.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по проекту грантового финансирования AP14869581.

Авторы также благодарят Назима Гусейнова и Малику Тулегенову за техническую помощь.

Литература

- [1]. Geim AK, Novoselov KS (2007) *Nature Materials* 6:183-191. DOI: 10.1038/nmat1849
- [2]. Huang X, Yin Z, Wu S, Qi X, He Q, Zhang Q, Yan Q, Boey F, Zhang H (2011) *Small* 7(14):1876-1902. DOI: 10.1002/smll.201002009
- [3]. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA (2004) *Science* 306(5696):666-669. DOI: 10.1126/science.1102896
- [4]. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SL, Seal S (2011) *Progress in Materials Science* 56(8):1178-1271. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003
- [5]. Zhang Y, Zhang LY, Zhou CW (2013) *Accounts of Chemical Research* 46(10):2329-2339. DOI: 10.1021/ar300203n
- [6]. Huang H, Chen S, Wee ATS, Chen W (2014) *Graphene* 3-26. DOI: 10.1533/9780857099334.1.3
- [7]. Park S, Ruoff RS (2009) *Nature Nanotechnology* 4:217-224. DOI: 10.1038/nnano.2009.58
- [8]. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun ZZ, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM (2010) *ACS Nano* 4:4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368
- [9]. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS (2007) *Carbon* 45:1558-1565. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034
- [10]. Muramatsu H, Kim YA, Yang K-S, Cruz-Silva R, Toda I, Yamada T, Terrones M, Endo M, Hayashi T, Saitoh H (2014) *Small* 10(14):2766-2770. DOI: 10.1002/smll.201400017
- [11]. Seitzhanova MA, Mansurov ZA, Yeleuov M, Roviello V, Di Capua R (2019) *Eur. Chem.-Technol. J.* 21:149-156. DOI: 10.18321/ectj825
- [12]. Kong X, Zhu Y, Lei H, Wang C, Zhao Y, Huo E, Lin X, Zhang Q, Qian M, Mateo M, Zou R, Fang Z, Ruan R (2020) *Chemical Engineering Journal* 399:125808. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125808
- [13]. Ruiz-Hitzky E, Darder M, Fernandes FM, Zatile E, Palomares FJ, Aranda P (2011) *Adv. Mater.* 23:5250-5255. DOI: 10.1002/adma.201101988
- [14]. Seo DH, Rider AE, Han ZJ, Kumar S, Ostrikov KK (2013) *Adv. Mater.* 25:5638-5642. DOI: 10.1002/adma.201301510
- [15]. Ruan G, Sun Z, Peng Z, Tour JM (2011) *ACS Nano* 5:7601-7607. DOI: 10.1021/nn202625c
- [16]. Raghavan N, Thangavel S, Venugopal G (2017) *Applied Materials Today* 7:246-254. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.04.005
- [17]. Gupta SS, Sreepasad TS, Maliyekkal SM, Das SK, Pradeep T (2012) *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4(8):4156-4163. DOI: 10.1021/am300889u
- [18]. Chen F, Yang J, Bai T, Long B, Zhou X (2016) *J. of Electroanalytical Chemistry* 768:18-26. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.02.035

- [19]. Sarkar N, Ghosh SK, Bannerjee S, Aikat K (2012) *Renewable Energy* 37:19-27. DOI: 10.1016/j.renene.2011.06.045
- [20]. Beaugrand J, Reis D, Guillon F, Debeire P, Chabbert B (2004) *Int. J. of Plant Sciences* 165(4):553-563. DOI: 10.1086/386554
- [21]. Kwan WH, Wong YS (2020) *Materials Science for Energy Technologies* 3:501-507. DOI: 10.1016/j.mset.2020.05.001
- [22]. López-Alonso M, Martín-Morales M, Martínez-Echevarría MJ, Agrela F, Zamorano M (2021) *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials* 89-137. DOI: 10.1016/B978-0-12-820549-5.00011-5
- [23]. Sun R, Lawther JM, Banks WB (1995) *Ind. Crops Prod.* 4:127-145. DOI: 10.1016/0926-6690(95)00025-8
- [24]. Reddy N, Yang Y (2007) *J. Agric. Food Chem.* 55:8570-8575. DOI: 10.1021/jf071470g
- [25]. Rodriguez-Gomez D, Lehmann L, Schultzen Jensen N, Bjerre AB, Hobley TJ (2012) *Applied biochemistry and biotechnology* 166(8):2051-2063. DOI: 10.1007/s12010-012-9631-x
- [26]. Prasad S, Singh A, Joshi HC (2007) *Resources, Conservation and Recycling* 50(1):1-39. DOI: 10.1016/j.resconrec.2006.05.007
- [27]. McKendry P (2002) *Bioresource technology* 83(1):37-46. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3
- [28]. Yeleuov M, Seidl C, Temirgaliyeva T, Taurbekov A, Prikhodko N, Lesbayev B, Sultanov F, Daulbayev C, Kumekov S (2020) *Energies* 13:4943. DOI: 10.3390/en13184943
- [29]. Ma'Ruf A, Pramudono B, Aryanti N (2017) *AIP Conf. Proc.* 1:1823. DOI: 10.1063/1.4978086
- [30]. Sarangi M, Nayak P, Tiwari TN (2011) *Composites Part B Engineering* 42(7):1994-1998. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.05.026
- [31]. Santana Costa JA, Paranhos CM (2018) *Journal of Cleaner Production* 192:688-697. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.028
- [32]. Mansaray KG, Ghaly AE (1998) *Journal Energy Sources* 20(7):653-663. DOI: 10.1080/00908319808970084
- [33]. Glushankova I, Ketov A, Krasnovskikh M, Rudakova L, Vaisman I (2018) *Resources* 7(31):2-11. DOI:10.3390/resources7020031
- [34]. Umeda J, Kondoh K (2008) *Transactions of JWRI* 37(1):13-17.
- [35]. Azat S, Sartova Z, Bekseitova K, Askaruly K (2019) *Turk J Chem* 43:1258-1269.

Investigation of initial plant biomass for volume production of graphene-like structures

N.G. Prikhodko^{1,2}, M.A. Yeleuov¹, K. Askaruly^{1,2,3}, A.B. Tolynbekov^{1,4}, A.T. Taurbekov^{1,4}, A.A. Abdisattar^{1,3}, A.K. Atamanov^{1,4}

¹Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbai Batyr str., Almaty, Kazakhstan

²Almaty University of Energy and Communications named after G. Daukeev, 126/1, Baitursynov str., Almaty, Kazakhstan

³Satpayev University, 22, Satpayev str., Almaty, Kazakhstan

⁴Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

Abstract

Graphene is an attractive two-dimensional material with excellent mechanical, electrical and thermal properties. Mass production of high-quality graphene has attracted more and more attention of researchers in recent years. In most modern methods for the synthesis of graphene, purified chemical reagents are used, which are expensive for large-scale production. Moreover, for some applications, such high-quality graphene obtained by CVD, PVD methods is not required. The search for a technologically simple and ecologically clean method for the synthesis of graphene for mass production is extremely necessary. In the paper, morphological, structural and thermogravimetric properties of plant biomass waste were investigated by physico-chemical methods for the purpose of obtaining graphene-like structures from them by a combined method (hydrothermal treatment with physico-chemical activation). Samples of wheat straw, wheat bran and rice husk are proposed and studied as bioprecursors. The obtained data made it possible to draw a conclusion about the perspective of the original biomass by using it as biprecursors for the subsequent synthesis of graphene-like structures by the proposed method. *Keywords:* waste biomass, wheat straw, wheat bran, rice husk, graphene-like structures, carbonization.

Графен тәрізді құрылымдарды көлемді өндіру үшін бастапқы өсімдік биомассасын зерттеу

Н.Г. Приходько^{1,2}, М.А. Елеуов¹, Қ. Асқарұлы^{1,2,3}, А.Б. Толынбеков^{1,4}, А.Т. Таурбеков^{1,4}, Ә.Ә. Әбдісаттар^{1,3}, М.К. Атаманов^{1,4}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Г.Дәукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті, Байтұрсынов көшесі, 126/1, Алматы, Қазақстан

³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Сәтбаев к-сі, 22, Алматы, Қазақстан

⁴Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ., 71, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Графен – тамаша механикалық, электрлік және жылулық қасиеттері бар тартымды екі өлшемді материал. Жоғары сапалы графеннің жаппай өндірісі соңғы жылдары зерттеушілердің назарын көбірек аударды. Графенді синтездеудің қазіргі әдістерінің көпшілігі

тазартылған химиялық заттарды пайдаланады, оларды үлкен көлемде өндіру қымбат. Сонымен қатар, кейбір қосымшалар үшін CVD, PVD әдістерімен алынған мұндай жоғары сапалы графен қажет емес. Жаппай өндіріс үшін графен синтезінің технологиялық қарапайым және экологиялық таза әдісін іздеу өте маңызды. Жұмыста өсімдік биомассасының қалдықтарының морфологиялық, құрылымдық және термогравиметриялық қасиеттерін зерттеуде олардан аралас әдіспен (физикалық-химиялық белсендіру арқылы гидротермиялық өңдеу) графен тәрізді құрылымдарды алу үшін физика-химиялық әдістер қолданылды. Бидай сабаны, бидай кебегі және күріш қауызының үлгілері биопрекурсорлар ретінде ұсынылып, зерттелді. Алынған деректер бастапқы биомассаның ұсынылған әдіс бойынша графен тәрізді құрылымдардың кейінгі синтезі үшін биопрекурсорлар ретінде пайдалану үшін перспективалы екендігі туралы қорытынды жасауға мүмкіндік берді.

Кілт сөздер: биомасса қалдықтары, бидай сабаны, бидай кебегі, күріш қабығы, графен тәрізді құрылымдар, карбонизация