

Воздействие микроволнового нагрева на повышение выхода графена и графеноподобных структур из активированной растительной биомассы

Н.Г. Приходько^{1,2*}, М.А. Елеуов^{1,3,5}, К. Аскарулы^{1,2,3,5}, Э.Э. Эбдісаттар^{1,3,5},
А.Б. Толынбеков^{1,4}, А.Т. Таурбеков^{1,5}

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

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

³Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

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

⁵Bes Saiman Group, ул. Түлебаева, 38, Алматы, Казахстан

Данная статья посвящена 60-летию профессора Лесбаева Б.Т. За период совместной работы с Бахытом Тастановичем, начиная с 2003 года по настоящее время, были отработаны и изучены экспериментальные методы синтеза фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок и гидрофобной сажи в пламени – как без воздействия, так и под воздействием электрического поля. Результаты этих исследований неоднократно представлялись на международных конференциях. Практическая значимость полученных результатов проявилась в применении углеродных наноструктур в качестве адсорбентов в солнечных коллекторах, а также в качестве покрытий токосяемников для суперконденсаторов.

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования, направленного на повышение степени графитизации и выхода графеноподобных структур (ГПС) из предварительно карбонизованной и активированной биомассы (пшеничная и ячменная солома, рисовая шелуха) путем нагрева в микроволновой печи. Микроволновой нагрев имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным электронагревом, отличающимся высокой энергоемкостью и низкой эффективностью. В отличие от сложных многостадийных процессов, связанных с использованием различных химических реагентов, микроволновый нагрев представляет собой удобный, экономичный и экологически чистый способ получения графена. Кроме того, он позволяет упростить стадию восстановления оксида графена: благодаря способности поглощать микроволны, оксид графена может быть восстановлен непосредственно в графен без использования восстановителей и атмосферы. Показано, что микроволновое температурное воздействие на ГПС, полученные из биомассы, приводит к удалению кислорода от 9-14% (в исходных образцах) до 0-4%, что значительно повышает степень графитизации и процент выхода ГПС. Полученные данные позволяют рассматривать данный метод как перспективный для получения объемного выхода продукта в коммерческих целях.

Ключевые слова: отходы биомассы, пшеничная солома, ячменная солома, рисовая шелуха, графеноподобные структуры, микроволновое воздействие.

1. Введение

Биомасса, содержащая преимущественно углерод и относящаяся к возобновляемым ресурсам, представляет собой неисчерпаемый потенциальным источником для получения графена и графеноподобных структур (ГПС). Ежегодный объем образуемых в мире отходов биомассы оценивает-

ся примерно в 10^6 тонн, и ожидается его дальнейший рост [1]. Основными преимуществами биомассы являются ее низкая стоимость и широкая доступность, что делает возможным снижение себестоимости графена и других соединений, полученных из углерода. Теоретически для получения графена и ГПС подходят большинство видов биомассы, поскольку они в основном состоят из углерода. На практике научным сообществом исследовано множество видов биомассы для получения углеродсодержащих материалов: пшенич-

*Ответственный автор
E-mail: nik99951@mail.ru

ная и ячменная солома, опилки, бамбук, скорлупа арахиса, рисовая шелуха, жмых сахарного тростника, апельсиновые корки, имбирь, хлопок, кукурузные початки и др. [2, 3]. Было установлено [4], что графен, полученный из биомассы, зачастую состоит из выровненных нанографеновых доменов, отличающихся от идеальных двумерных (2D) графеновых листов, уложенных друг на друга, что приводит к разнообразию форм, особых функциональных групп и удивительных возможностей. Эти углеродные наноматериалы, полученные из биомассы, принято называть графеноподобными структурами.

При производстве углеродных наноструктур из отходов биомассы первостепенное значение имеет применение энергосберегающих и экономических технологий. В этой связи особое внимание уделяется поиску новых подходов к повышению выхода ГПС из полученной активированной биомассы. За последние десятилетия наибольший интерес вызывают процессы, протекающие под воздействием микроволнового облучения. Использование микроволнового нагрева приводит к значительному (до тысячи раз) увеличению скорости реакции по сравнению с традиционными способами нагрева, что позволяет уменьшить время проведения синтеза с нескольких часов до нескольких минут.

В данной работе исследован процесс повышения степени графитизации и выхода ГПС из предварительно карбонизованной и активированной биомассы (пшеничная и ячменная солома, рисовая шелуха) путем нагрева в микроволновой печи. По сравнению с обычным электронагревом, микроволновый нагрев обладает рядом существенных преимуществ: меньшим энергопотреблением, более высокой скоростью нагрева и увеличенным выходом целевых продуктов [5–7]. Микроволны – это тип электромагнитной волны, которая находится между инфракрасными и радиочастотами, с диапазоном частот от 300 МГц до 300 ГГц и длиной волны от 0,001 до 1 м. Большинство микроволновых реакторов, используемых в химическом синтезе, в том числе на бытовых кухнях, имеют длину волны 12,25 см и частоту 2,45 ГГц [8].

Микроволновой нагрев является удобным, экономичным и экологически чистым способом получения графена в отличие от сложных многостадийных процессов, связанных с использованием различных химических реагентов. Применяя микроволновой нагрев, можно также упростить стадию восстановления оксида графена, поскольку, благодаря свойствам оксида графена погло-

щать микроволны, микроволновое облучение может восстанавливать его непосредственно в графен без какого-либо восстановителя и атмосферы. Температура быстро повышается, активные кислородные группы отслаиваются и, наконец, оксид графена восстанавливается в графен [9].

2. Экспериментальная часть

С целью дальнейшего повышения степени графитизации и выхода графеноподобных структур (ГПС) были проведены исследования по высокотемпературной обработке в микроволновой печи предварительно карбонизованных и активированных углеродных образцов, полученных из отходов растительной биомассы: ячменная солома (ЯС), пшеничная солома (ПС), рисовая шелуха (РШ). Повышение степени графитизации и выхода ГПС происходит за счет отслаивания активных кислородных групп и упорядочивания структуры аморфного углерода.

Для этой цели применялась бытовая микроволновая печь, работающая на частоте 2,45 ГГц с максимальной выходной мощностью 800 Вт, снабженная термоконтроллером с автоматизированной системой управления нагревом до заданной температуры. В качестве датчика для контроля и регулирования температуры в печи применялась вольфрам-рениевая термopара с максимальной температурой измерения 2300 °С. Обработка исходных образцов проводилась в среде инертного газа аргона при расходе 300 мл/мин и температурах 1300, 1400 и 1500 °С.

Так как углеродные структуры недостаточно эффективно преобразуют микроволны в тепло, что может не обеспечивать необходимую для процесса температуру, то для повышения степени поглощения микроволнового излучения и преобразования ее в тепловую энергию в качестве абсорбера применяли порошок карбида кремния [10]. В тигель, с размещенным порошком карбида кремния, погружали керамический реактор с углеродным материалом. Для исключения перегрева микроволновой печи и поддержания заданной температуры вся система внутри печи тщательно покрывалась теплоизоляционным материалом. Подъем до заданной температуры происходил в течение 20 мин с последующей выдержкой в течение 30 минут. Процесс охлаждения образцов до комнатной температуры происходил естественным путем в среде инертного газа. На рис. 1 представлена фотография общего вида экспериментальной установки.



Рис. 1. Фотография общего вида установки для высокотемпературной обработки углеродных образцов: (а) – общий вид установки: 1 – баллон с инертным газом; 2 – регулятор расхода газа; 3 – микроволновая печь; 4 – термопара; 5 – керамический реактор; 6 – терморегулятор; 7 – теплоизоляция; (б, в, г) – внутренний вид микроволновой печи в процессе эксперимента.

Анализ морфологических и структурных параметров графеноподобных структур проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах Quanta 3D 200i (FEI Company) и Hitachi TM4000 Plus. Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS, EDAX). Тип углеродных структур и выход продукта оценивали с помощью Раман-спектроскопии (спектрометр Solver Spectrum, NT-MDT; длина волны возбуждения – 473 нм; сигнал регистрировали с площади диаметром 2 мкм).

3. Результаты и обсуждение

Как известно, при температурном воздействии на графеноподобные структуры (ГПС) в первую очередь происходит удаление кислорода в виде CO и CO_2 , которое в основном заканчивается при температуре 1200 °C, что подтверждается результатами ЭДС-анализа (EDAX). При этой же температуре в частицах происходит небольшая рекристаллизация, которая усиливается с повышением температуры. Рост кристаллов (графитизация) активизируется при температурах выше 1400 °C и завершается при температурах порядка 3000 °C.

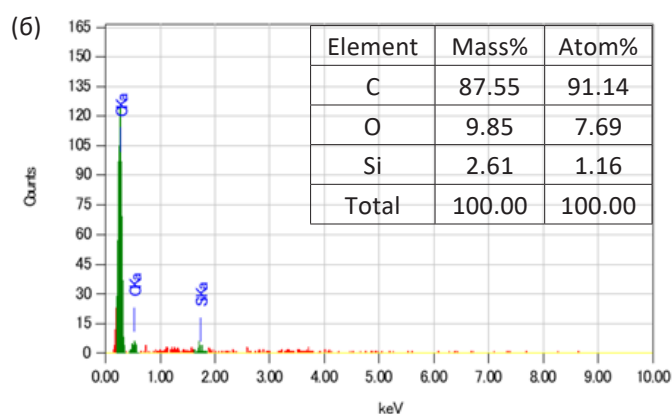
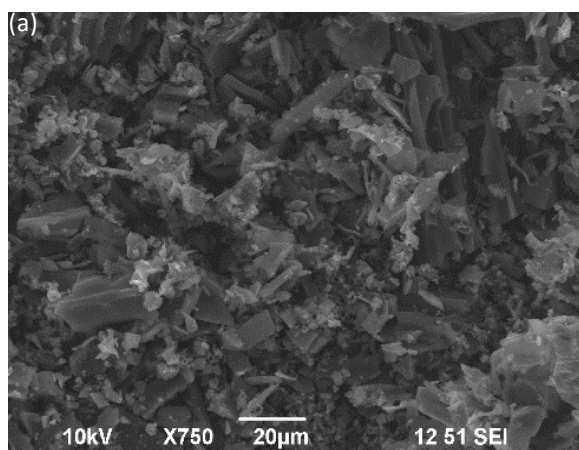


Рис. 2. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца исходной биомассы ЯС.

На рис. 2-5 представлены спектры элементного состава и процентное содержание элементов в исходном образце ЯС, а также после микроволновой обработки в течение 30 мин при различных температурах.

На рис. 6-9 приведены спектры элементного состава и процентное содержание элементов исходного образца ПС, а также после микроволновой обработки в течение 30 мин при различных температурах.

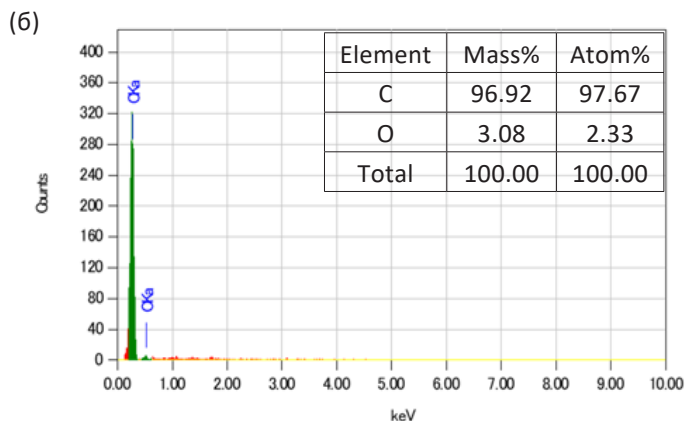
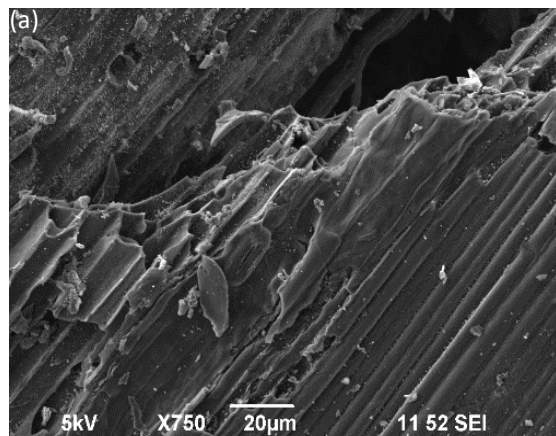


Рис. 3. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца ЯС после обработки в микроволновой печи при температуре 1300 °С.

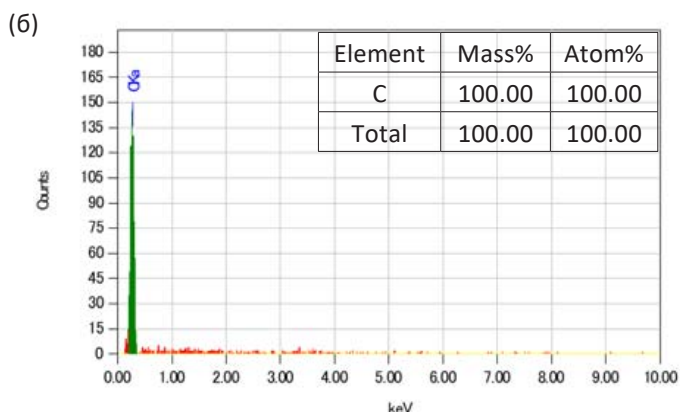
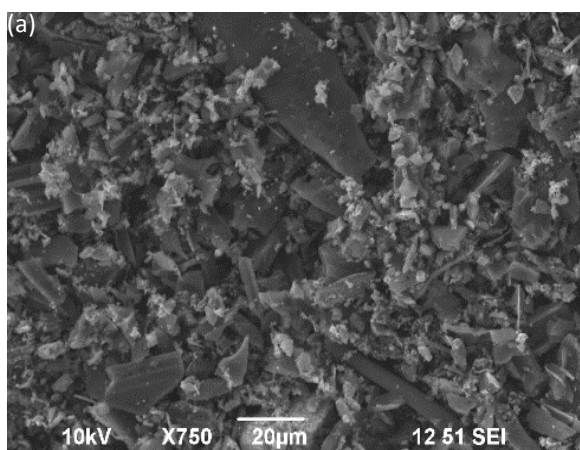


Рис. 4. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца ЯС после обработки в микроволновой печи при температуре 1400 °С.

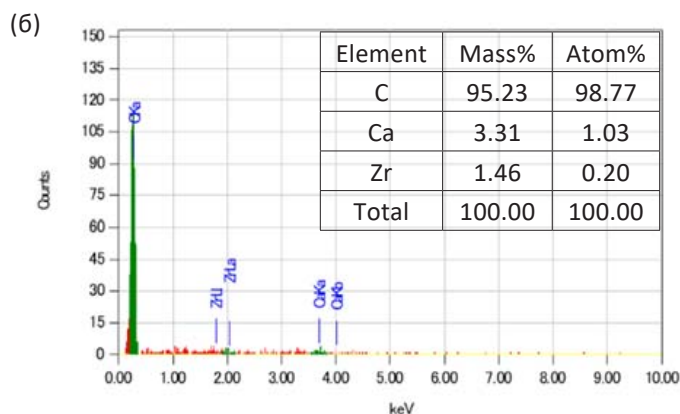
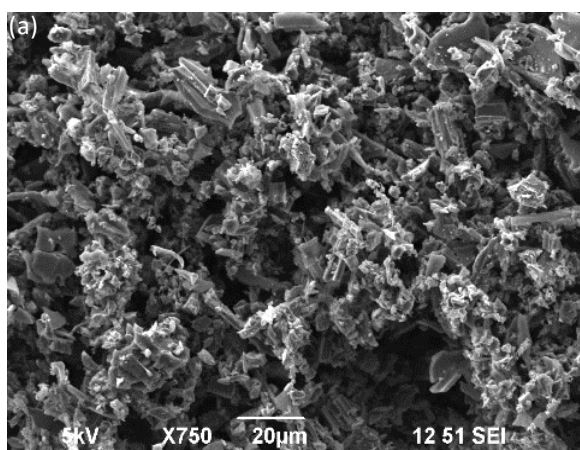


Рис. 5. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца ЯС после обработки в микроволновой печи при температуре 1500 °С.

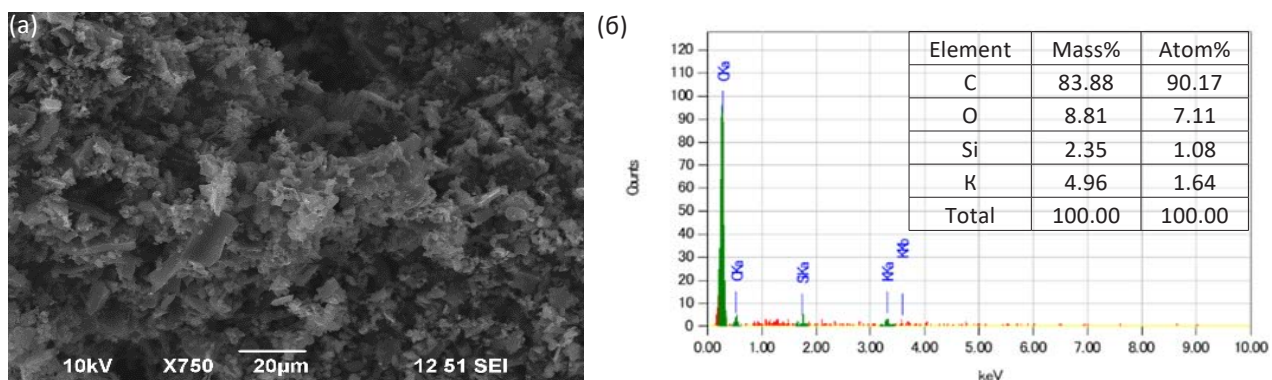


Рис. 6. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца исходной биомассы ПС.

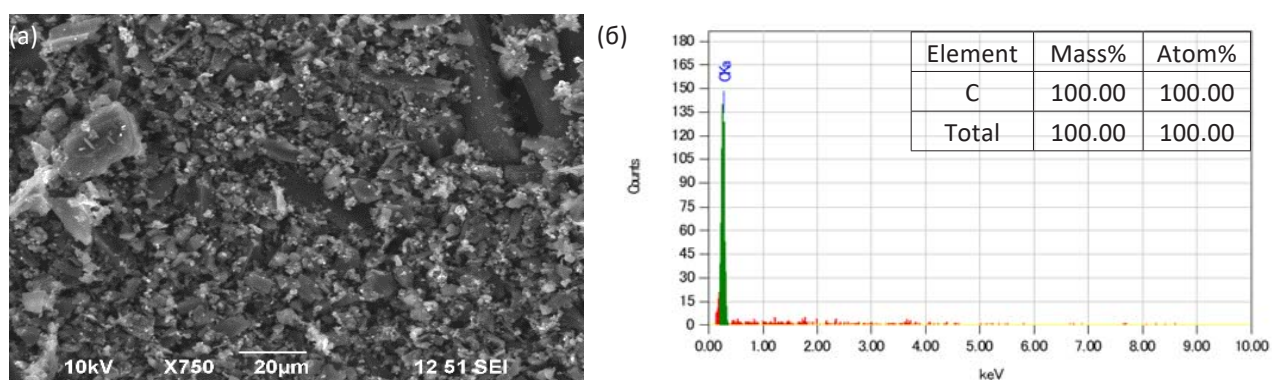


Рис. 7. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца ПС после обработки в микроволновой печи при температуре 1300 °C.

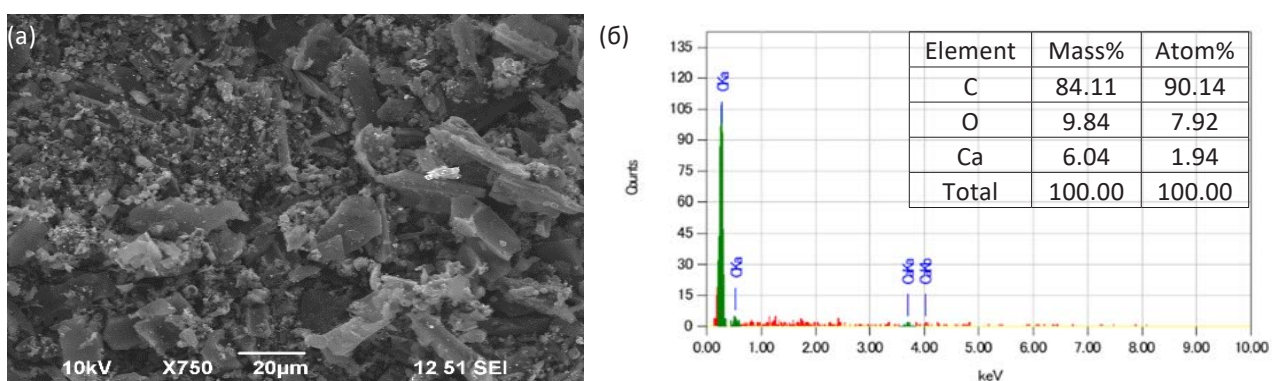


Рис. 8. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца ПС после обработки в микроволновой печи при температуре 1400 °C.

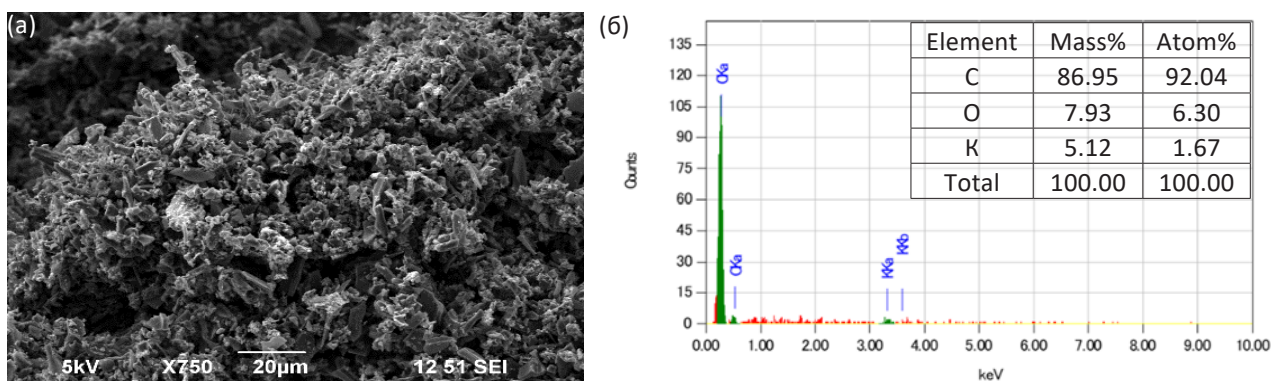


Рис. 9. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца ПС после обработки в микроволновой печи при температуре 1500 °C.

Сравнительный анализ элементного состава углеродных образцов ПС после микроволновой обработки показал, что удаление кислорода при высокотемпературном нагреве в этих образцах происходит менее эффективно, чем в образцах ЯС (рис. 6-9).

На рис. 10-13 приведены спектры элементного состава и процентное содержание элементов исходного образца РШ, а также после микроволновой обработки в течение 30 мин при различных температурах.

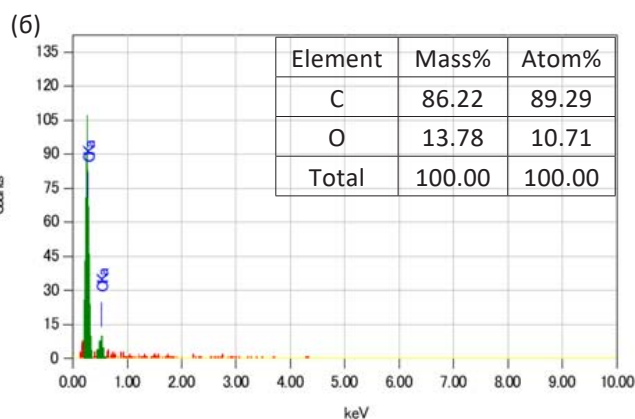
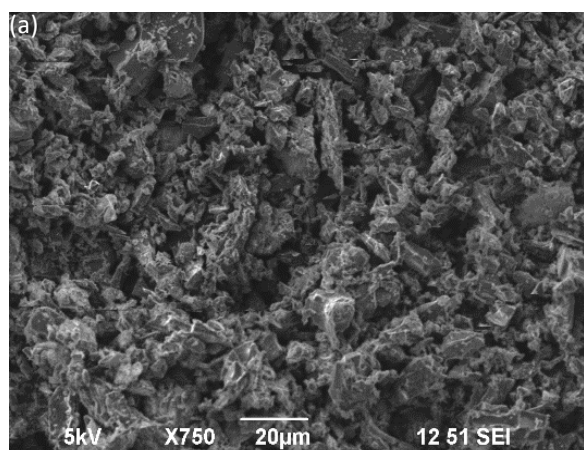


Рис. 10. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца исходной биомассы РШ.

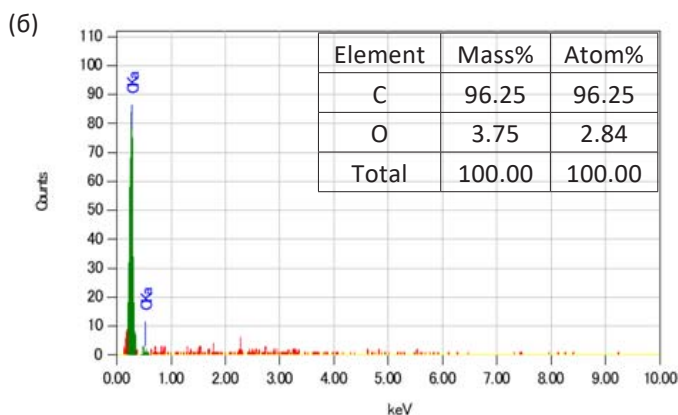
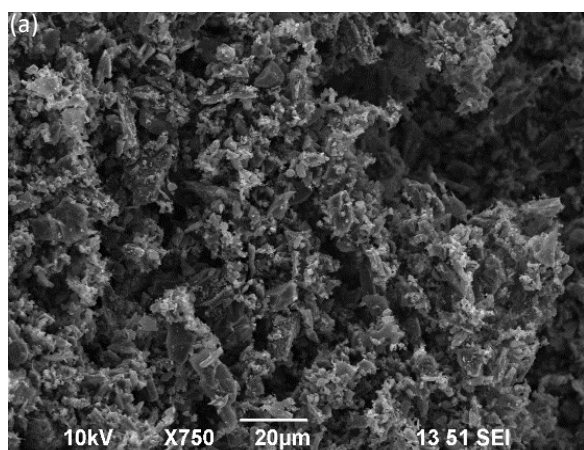


Рис. 11. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца РШ после обработки в микроволновой печи при температуре 1300 °С.

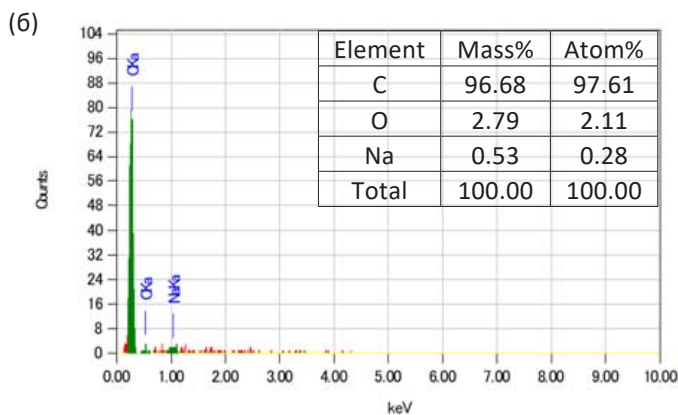
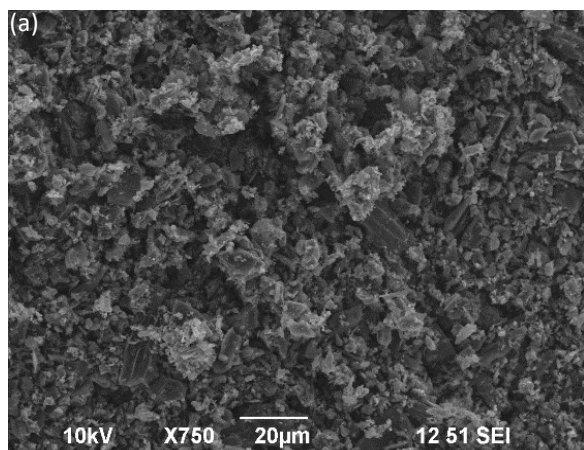


Рис. 12. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца РШ после обработки в микроволновой печи при температуре 1400 °С.

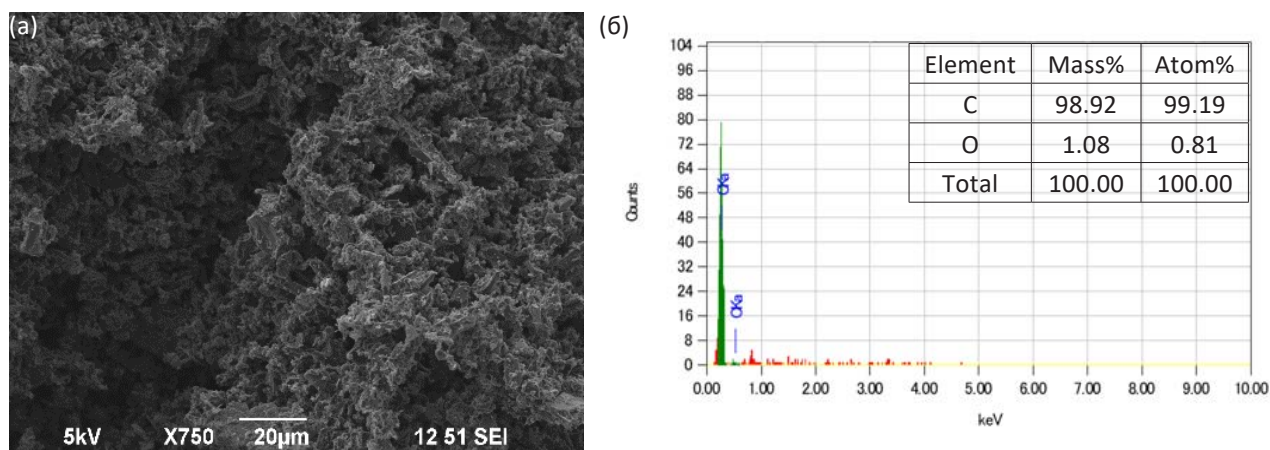


Рис. 13. СЭМ-снимок (а) и элементный состав (б) активированного образца РШ после обработки в микроволновой печи при температуре 1500 °С.

Сравнительный анализ элементного состава углеродных образцов РШ после обработки в микроволновой печи показал значительное уменьшение кислорода по сравнению с исходным образцом (рис. 10-13). Установлено, что с повышением температуры происходит плавное снижение процента остаточного кислорода в образцах РШ, чего не наблюдалось в образцах ЯС и ПС.

Таким образом, температурное воздействие на ГПС, полученные из биомассы, приводит к удалению кислорода. При этом процент содержания кислорода для различных образцов биомассы снижается примерно от 9-14% (в исходных образцах) до 0-4% при обработке в микроволновой печи при различных температурах (рис. 2-13). Установлено, что в образцах ПС удаление кислорода при высокотемпературном нагреве в микроволновой печи не происходит так эффективно, как в образцах ЯС и РШ.

Оценка степени графитизации углеродных структур образцов ЯС, ПС и РШ после высокотемпературной микроволновой обработки при различных температурах проводилась методом деконволюции пиков (1580, 1500, 1350, 1200 и 1620 cm^{-1}) на основе полученных Раман-спектров. Обработка данных выполнялась в программе Origin с использованием лоренцевской аппроксимации. Степень графитизации оценивалась как отношение площади под пиком G (1580 cm^{-1}) (расчет по Лоренцу) к суммарной площади всех указанных пиков.

На рис. 14-17 представлены Раман-спектры исходного образца ЯС и после обработки в микроволновой печи в инертной среде в течение 30 мин при температурах 1300, 1400, 1500 °С. В спектре заметно присутствуют три пика: D пик при 1351 cm^{-1} , который обусловлен фононами

границы зоны первого порядка и используется для определения беспорядка, присутствующего в графене; G-пик при 1580 cm^{-1} соответствует колебаниям растяжения связей между атомами углерода в sp^2 -гибридизации, а 2D-пик при 2700 cm^{-1} обусловлен фононами границы зоны второго порядка [11-14]. Соотношение интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) обратно пропорционально степени графитизации углеродных материалов. Чем выше степень графитизации, тем лучше проводимость углерода. Высокая степень графитизации благоприятна для переноса электронов и улучшает электрохимические характеристики.

В качестве примера представлено по два Раман-спектра для каждой температуры, показывающих наименьшую степень графитизации (g) и наибольшую для исследованной точки измерения. Также приведен расчет соотношений интенсивностей пиков I_G/I_{2D} и I_D/I_G , показывающих количество слоев графена и степень дефектности, соответственно [12-21]. По соотношению Туинстра-Кенига проводили расчет размера кристаллита (L_a , нм) в точке измерения [11, 22]: $L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$, где λ – длина волны лазера (в нашем случае $\lambda = 473$ нм).

Аналогичная обработка Раман-спектров была проведена для образцов ПС и РШ. Установлено, что в образцах ГПС, полученных после высокотемпературной обработки, независимо от вида биомассы и температуры воздействия, присутствуют зоны как с большой степенью графитизации (выше 90%), так и с малой (менее 20%). Тем не менее, в целом с повышением температуры степень графитизации возрастает, что соответствует росту процента выхода ГПС по сравнению с выходом без обработки. Полученные данные по степени графитизации для различных типов

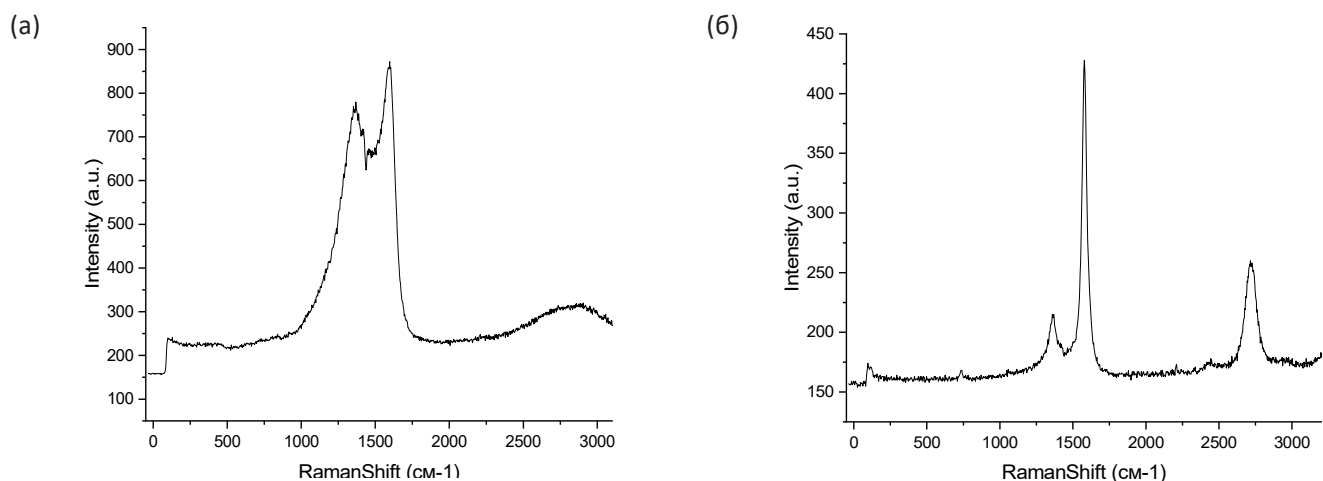


Рис. 14. Раман-спектры графеноподобных структур исходного образца активированной ЯС: (а) – Раман-спектр образца ЯС с минимальной степенью графитизации: $g = 23\%$, $I_G/I_{2D} = 2,79$, $I_D/I_G = 0,89$, $L_a = 13,50$ нм; (б) – с максимальной степенью графитизации: $g = 69\%$, $I_G/I_{2D} = 1,65$, $I_D/I_G = 0,5$, $L_a = 24,03$ нм.

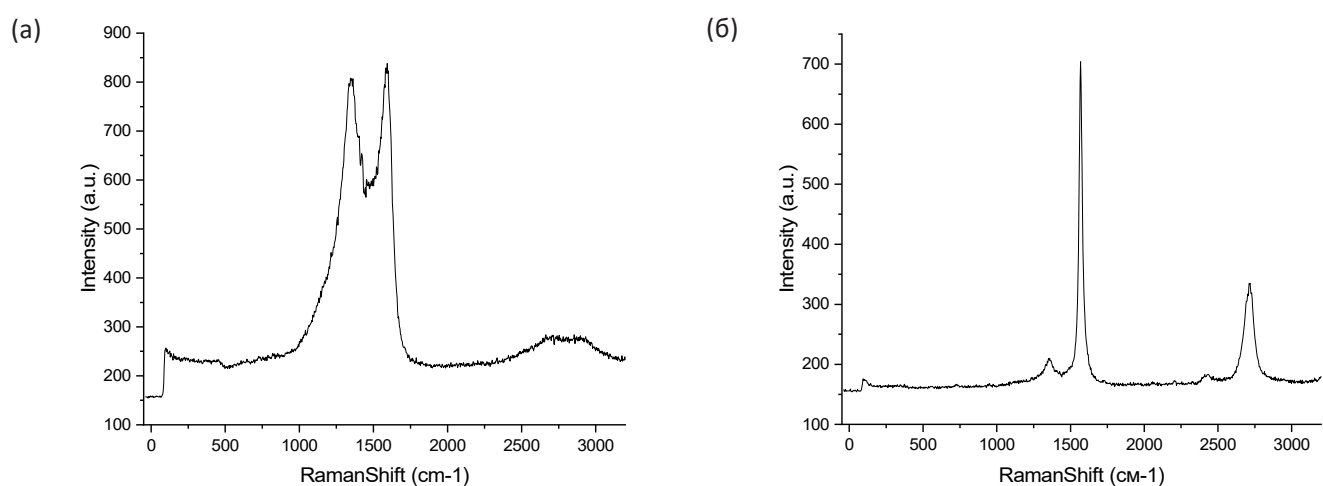


Рис. 15. Раман-спектры графеноподобных структур образца активированной ЯС при обработке в микроволновой печи при температуре 1300 °C: (а) – Раман-спектр образца ЯС с минимальной степенью графитизации: $g = 25\%$, $I_G/I_{2D} = 2,96$, $I_D/I_G = 0,96$, $L_a = 12,51$ нм; (б) – с максимальной степенью графитизации: $g = 63\%$, $I_G/I_{2D} = 2,1$, $I_D/I_G = 0,3$, $L_a = 40,04$ нм.

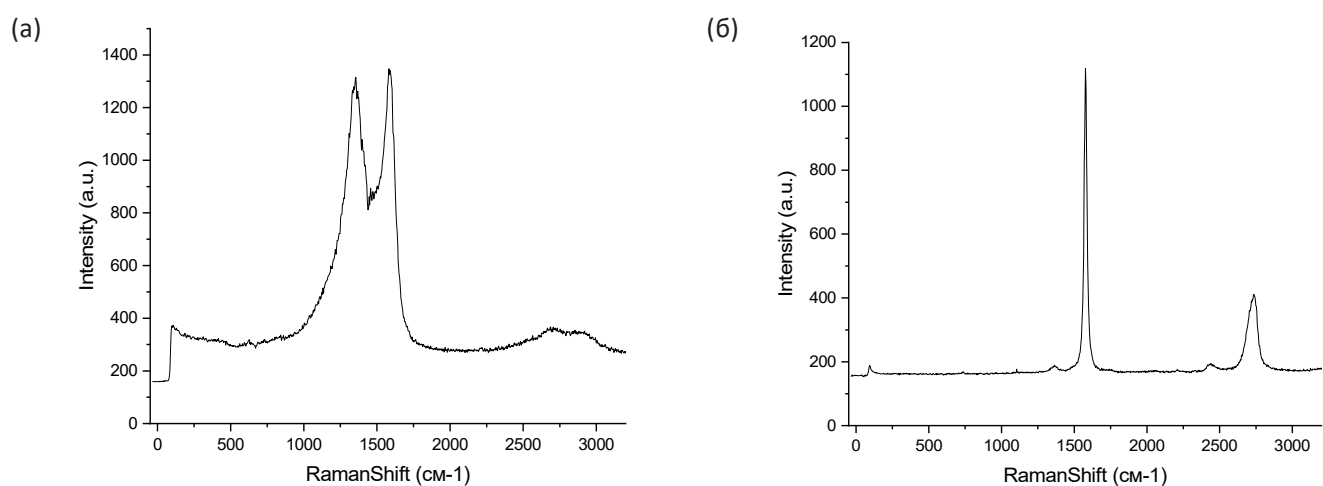


Рис. 16. Раман-спектры графеноподобных структур образца активированной ЯС при обработке в микроволновой печи при температуре 1400 °C: (а) – Раман-спектр образца ЯС с минимальной степенью графитизации: $g = 26\%$, $I_G/I_{2D} = 3,67$, $I_D/I_G = 0,98$, $L_a = 12,26$ нм; (б) – с максимальной степенью графитизации: $g = 97\%$, $I_G/I_{2D} = 2,72$, $I_D/I_G = 0,17$, $L_a = 70,67$ нм.

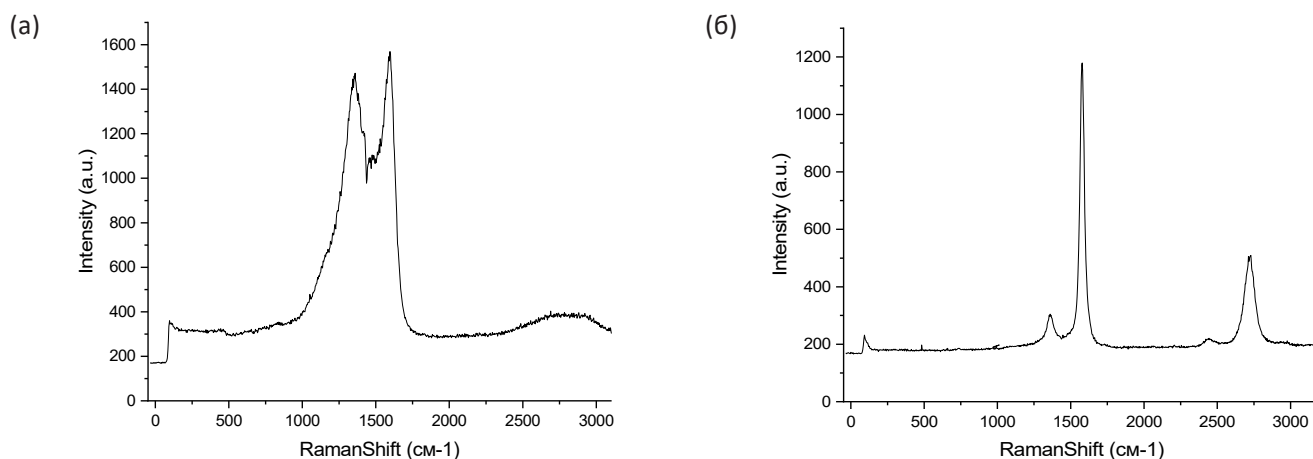


Рис. 17. Раман-спектры графеноподобных структур образца активированной ЯС при обработке в микроволновой печи при температуре 1500 °С: (а) – Раман спектр образца ЯС с минимальной степенью графитизации: $g = 19\%$, $I_G/I_{2D} = 3,99$, $I_D/I_G = 0,94$, $L_a = 12,78$ нм; (б) – с максимальной степенью графитизации: $g = 81\%$, $I_G/I_{2D} = 2,32$, $I_D/I_G = 0,26$, $L_a = 46,20$ нм.

биомассы после высокотемпературной обработки были обработаны и средние значения параметров ГПС представлены в табл. 1–3.

Процент выхода ГПС после высокотемпературной обработки образцов активированной биомассы (ЯС, ПС, РШ) в микроволновой печи при различных температурах оценивали по Раман-картам (50x50 мкм) с использованием программы ImageJ.

На рис. 18–20 приведены Раман-карты исходных образцов биомассы (АЯС, АПС, АРШ), а также образцов после микроволновой обработки в

инертной среде в течение 30 мин при температурах 1300, 1400, 1500 °С.

Анализ МАР-карт показал, что процент выхода ГПС возрастает после температурной обработки в МКВП по сравнению с исходным образцом (рис. 18–20). Установлено, что наибольший выход ГПС наблюдался для образцов АРШ при температуре 1400 °С – 92,02% (выход без обработки – 13,52%); для АЯС – 33,44% (выход без обработки – 3,70%); для АПС при температуре 1500 °С – 11,55% (выход без обработки – 1,87%).

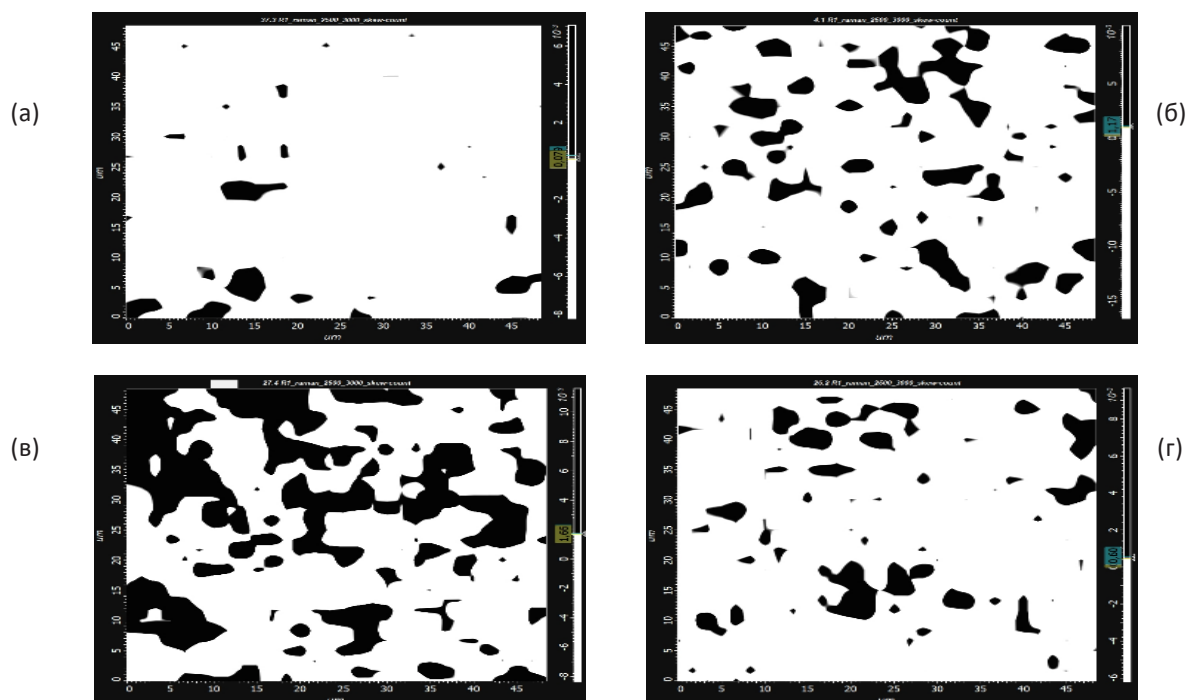


Рис. 18. Раман-карты активированного исходного образца АЯС и после обработки в микроволновой печи: (а) – Раман-карта исходного образца АЯС: выход ГПС – 3,7%; (б) – после обработки при температуре 1300 °С: выход ГПС – 15,02%; (в) – после обработки при температуре 1400 °С: выход ГПС – 33,44%; (г) – после обработки при температуре 1500 °С: выход ГПС – 10,13%.

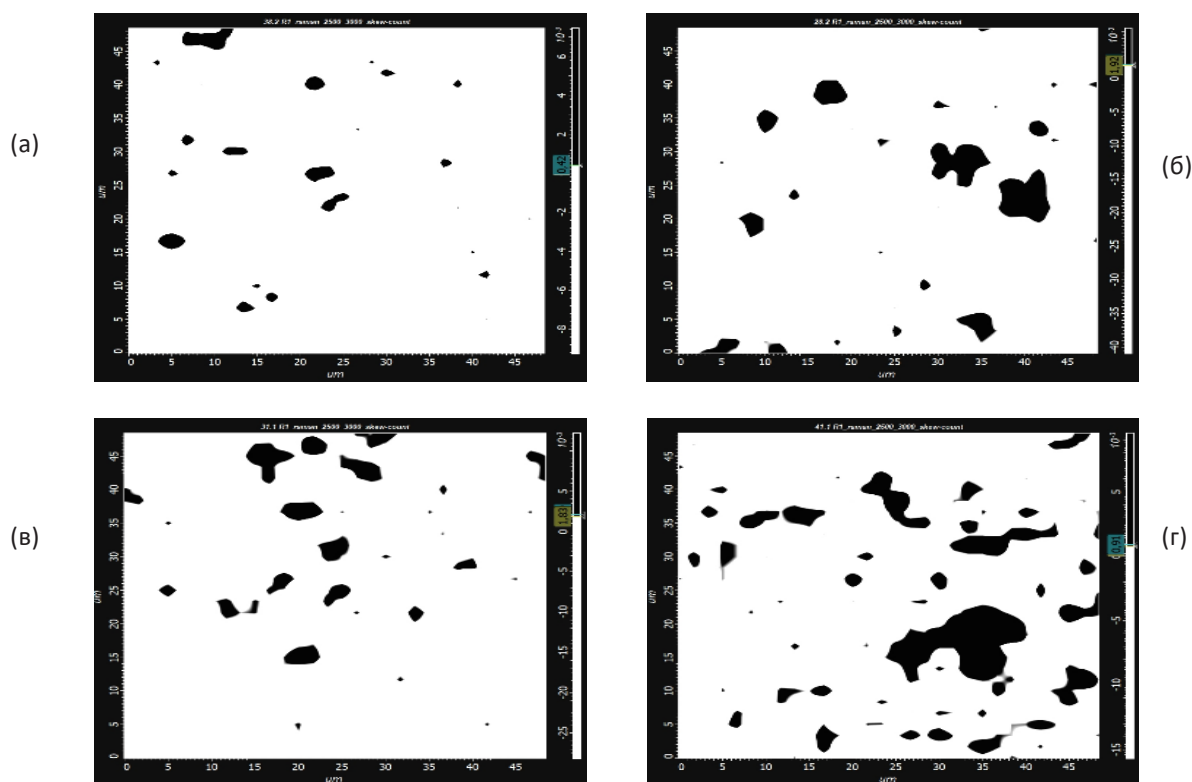


Рис. 19. Раман-карты активированного исходного образца АПС и после обработки в микроволновой печи: а – Раман-карта исходного образца АПС: выход ГПС – 1,87%; б – после обработки при температуре 1300 °С: выход ГПС – 5,67%; в – после обработки при температуре 1400 °С: выход ГПС – 4,29%; г – после обработки при температуре 1500 °С: выход ГПС – 11,55%.

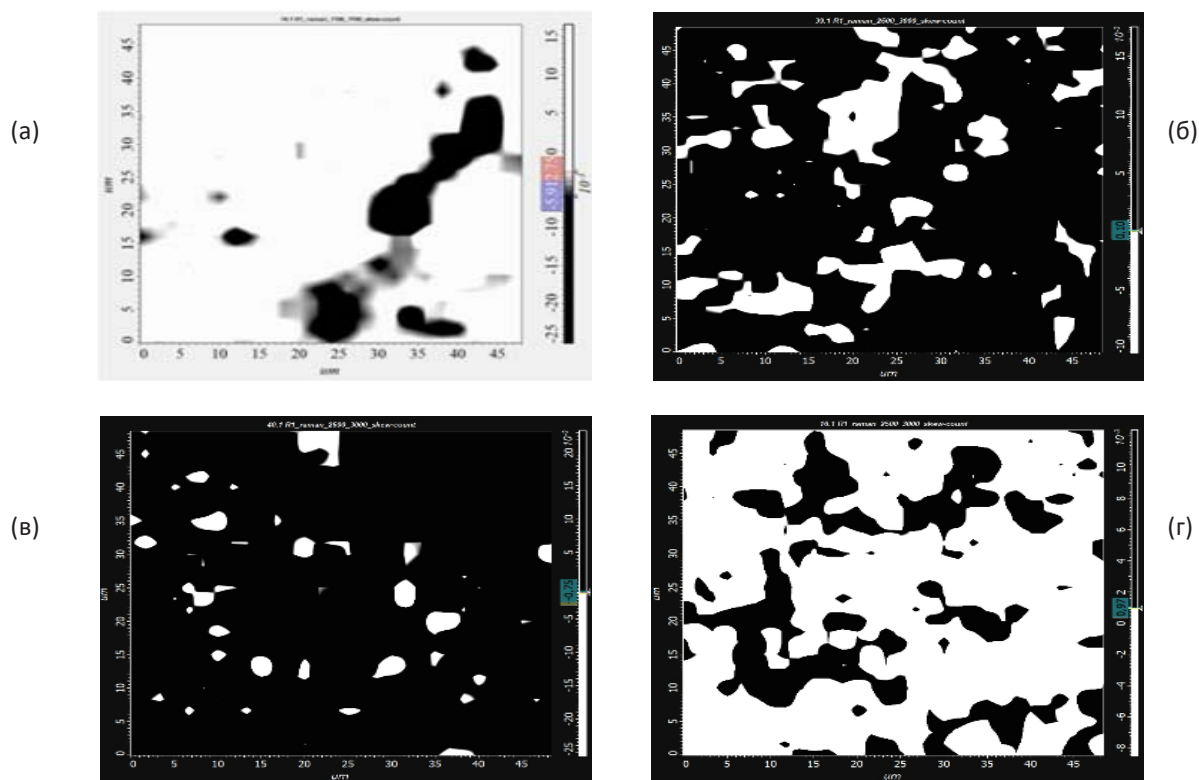


Рис. 20. Раман-карты активированного исходного образца АРШ и после обработки в микроволновой печи: а – Раман-карта исходного образца АРШ: выход ГПС – 13,52%; б – после обработки при температуре 1300 °С: выход ГПС – 82,25%; в – после обработки при температуре 1400 °С: выход ГПС – 92,02%; г – после обработки при температуре 1500 °С: выход ГПС – 25,50%.

Параметры образцов ГПС из различной биомассы после высокотемпературной обработки в микроволновой печи при различной температуре (1300, 1400, 1500 °C), полученные в результате обработки Раман-спектров (степень графитизации, количества слоев, дефектность, размер кристаллита) и Раман-карт (процент выхода ГПС), были усреднены и представлены в табл. 1-3.

Таблица 1. Средние параметры ГПС из активированной ЯС после обработки в микроволновой печи в течение 30 мин в инертной среде газа аргона при разной температуре

№ пп	Параметр	Исходный образец	1300 °C	1400 °C	1500 °C
1	Средний выход ГПС по Раман-картам, %	4,10	11,07	33,44	14,81
2	Средняя графитизация по Раман-спектрам, %	37,50	40,75	52,50	35,07
3	Средние значения I_G/I_{2D}	2,56	2,66	2,57	2,91
4	Средние значения I_D/I_G	0,73	0,72	0,76	0,76
5	Средние значения L_a , нм	18,78	20,65	25,19	18,56

Таблица 2. Средние параметры ГПС из активированной ПС после обработки в микроволновой печи в течение 30 мин в инертной среде газа аргона при разной температуре

№ пп	Параметр	Исходный образец	1300 °C	1400 °C	1500 °C
1	Средний выход ГПС по Раман-картам, %	1,87	5,67	4,29	8,70
2	Средняя графитизация по Раман-спектрам, %	48,40	50,00	56,80	39,50
3	Средние значения I_G/I_{2D}	2,56	3,05	2,17	2,92
4	Средние значения I_D/I_G	0,66	0,65	0,68	0,75
5	Средние значения L_a , нм	24,00	32,96	28,11	21,54

Таблица 3. Средние параметры ГПС из активированной РШ после обработки в микроволновой печи в течение 30 мин в инертной среде газа аргона при разной температуре

№ пп	Параметр	Исходный образец	1300 °C	1400 °C	1500 °C
1	Средний выход ГПС по Раман-картам, %	13,23	82,25	92,02	20,35
2	Средняя графитизация по Раман-спектрам, %	20,00	39,83	47,60	45,13
3	Средние значения I_G/I_{2D}	2,53	2,23	2,24	2,5
4	Средние значения I_D/I_G	0,74	0,79	0,75	0,83
5	Средние значения L_a , нм	16,32	16,01	19,12	15,75

В результате анализа полученных средних значений (табл. 1-3) было установлено, что высокотемпературная обработка, независимо от типа исходной биомассы, повышает степень графитизации, увеличивает процент выхода ГПС и приводит, в основном, к росту размеров кристаллитов. Так, для АЯС средняя степень графитизации повы-

шается с 37,5 (исходный образец) до 52,50% при температуре 1400 °C (табл. 1); для АПС – с 48,40 до 56,80% (табл. 2); для АРШ – с 20,00 до 47,60% (табл. 3); по соотношениям I_G/I_{2D} было определено, что в образцах преимущественно присутствуют ГПС с количеством слоев более пяти со средней дефектностью в пределах 0,7-0,8.

4. Заключение

По результатам экспериментальной работы установлено, что высокотемпературную обработку активированных образцов достаточно проводить в диапазоне температур 1300–1400 °С. Проведение экспериментов при температуре 1500 °С не дало существенных преимуществ по сравнению с результатами, полученными при 1300–1400 °С (табл. 1–3).

Таким образом, использование высокотемпературного микроволнового нагрева активированных углеродных структур позволяет существенно повысить выход ГПС и, при дальнейшем совершенствовании метода, может быть применено для получения продукта в промышленных масштабах.

Благодарность

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

Список литературы (ГОСТ)

- [1]. Safian M.T.-U., Haron U.S., Ibrahim M.N.M. A review on bio-based graphene derived from biomass wastes // *Bioresources*. – 2020. – Vol. 15. – P. 9756–9785.
- [2]. Berktaş I., Hezarkhani M., Poudeh L.H., Okan B.S. Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: A review // *Graphene Technol.* – 2020. – Vol. 5. – P. 59–73.
- [3]. Zakaria N.Z.J., Rozali S., Mubarak N.M., Ibrahim S. A review of the recent trend in the synthesis of carbon nanomaterials derived from oil palm by-product materials. *Biomass Convers // Biorefinery*. – 2022. – P. 1–32.
- [4]. Kong X., Zhu Y., Lei H., Wang C., Zhao Y., Huo E., Lin X., Zhang Q., Qian M., Mateo W., et al. Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 399. – P. 125808.
- [5]. Zhang Y., Cui Y., Liu S., Fan L., Zhou N., Peng P., Wang Y., Guo F., Min M., Cheng Y., et al. Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production: A review // *Bioresour. Technol.* – 2019. – Vol. 297. – P. 122480.
- [6]. Du Z., Li Y., Wang X., Wan Y., Chen Q., Wang C., Lin X., Liu Y., Chen P., Ruan R. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production // *Bioresour. Technol.* – 2011. – Vol. 102. – P. 4890–4896.
- [7]. Parvez A.M., Wu T., Afzal M.T., Mareta S., He T., Zhai M. Conventional and microwave-assisted pyrolysis of gumwood: A comparison study using thermodynamic evaluation and hydrogen production // *Fuel Process. Technol.* – 2018. – Vol. 184. – P. 1–11.
- [8]. Fodah A.E.M., Ghosal M.K., Behera D. Microwave-assisted pyrolysis of agricultural residues: Current scenario, challenges, and future direction // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 19. – P. 2195–2220.
- [9]. Shulong Liu, Ping Yan, Haibin Li, Xiaobo Zhang, Wei Sun One-Step Microwave Synthesis of Micro/Nanoscale LiFePO₄/Graphene Cathode With High Performance for Lithium-Ion Batteries // *Front. Chem.* – 2020. – Vol. 8.
- [10]. Wang N., Tahmasebi A., Yu J., Xu J., Huang F., Mamaeva A. A Comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass // *Bioresour. Technol.* – 2015. – Vol. 190. – P. 89–96.
- [11]. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Vol. 53 (3). – P. 1126–1130.
- [12]. Memon N.K., Tse S.T.D., Al-Sharab J.F., Yamaguchi H., Goncalves A.-M.B., Kear B.H., Jaluria Y., Andrei E.Y., Chhowalla M. Flame synthesis of graphene films in open environments // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – P. 5064–5070.
- [13]. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 8. – P. 235–246.
- [14]. Cançado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – P. 3190–3196.
- [15]. Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Auelkhankyzy M., and Mansurov Z.A. Synthesis of Graphene Films in a Flame // *Russ. J. Phys. Chem. B*. – 2014. – Vol. 8 (1). – P. 61–64.
- [16]. Prikhodko N.G., Auyelkhankyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A. The Effect of Pressure on the Synthesis of Graphene Layers in the Flame // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 2 (1). – P. 13–19.
- [17]. Prikhodko N.G., Mansurov Z.A., Auelkhankyzy M., Lesbayev B.T., Nazhipkyzy M., Smagulova

- G.T. Flame Synthesis of Graphene Layers at Low Pressure // *Russ. J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 9 (5). – P. 743–747.
- [18]. Prikhodko N.G., Smagulova G.T., Rakhymzhan N., Auelkhankyzy M., Lesbayev B.T., Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A. Synthesis of single-layer graphene in benzene–oxygen flame at low pressure // *Combust. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 190 (11). – P. 1923–1934.
- [19]. Prikhodko N., Yeleuov M., Abdisattar A., Askaruly K., Taurbekov A., Tolynbekov A., Rakhymzhan N., Daulbayev Ch. Enhancing supercapacitor performance through graphene flame synthesis on nickel current collectors and active carbon material from plant biomass // *J. Energy Storage* – 2023. – Vol. 73. – P. 108853–108862.
- [20]. Yeleuov M., Seidl C., Temirgaliyeva T., Taurbekov A., Prikhodko N., Lesbayev B., Sultanov F., Daulbayev C., Kumekov S. Modified Activated Graphene-Based Carbon Electrodes from Rice Husk for Supercapacitor Applications // *Energies* – 2020. – Vol. 13. – P. 4943–4953.
- [21]. Yeleuov M., Daulbayev Ch., Taurbekov A., Abdisattar A., Ebrahim R., Kumekov S., Prikhodko N., Lesbayev B., Batyrzhan K. Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications // *Diam. Relat. Mater.* – 2021. – Vol. 119. – P. 108560–108567.
- [22]. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88. – P. 163106.
- [4]. X. Kong, Y. Zhu, H. Lei, C. Wang, Y. Zhao, E. Huo, X. Lin, Q. Zhang, M. Qian, W. Mateo, et al., Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications, *Chem. Eng. J.*, 399 (2020) 125808. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125808>
- [5]. Y. Zhang, Y. Cui, S. Liu, L. Fan, N. Zhou, P. Peng, Y. Wang, F. Guo, M. Min, Y. Cheng, et al., Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production: A review, *Bioresour. Technol.*, 297 (2019) 122480. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122480>
- [6]. Z. Du, Y. Li, X. Wang, Y. Wan, Q. Chen, C. Wang, X. Lin, Y. Liu, P. Chen, R. Ruan, Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production, *Bioresour. Technol.*, 102 (2011) 4890–4896. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.004>
- [7]. A.M. Parvez, T. Wu, M.T. Afzal, S. Mareta, T. He, M. Zhai, Conventional and microwave-assisted pyrolysis of gumwood: A comparison study using thermodynamic evaluation and hydrogen production, *Fuel Process. Technol.*, 184 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.01.003>
- [8]. A.E.M. Fodah, M.K. Ghosal, D. Behera, Microwave-assisted pyrolysis of agricultural residues: Current scenario, challenges, and future direction, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 19 (2021) 2195–2220. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03099-9>
- [9]. S. Liu, P. Yan, H. Li, X. Zhang, W. Sun, One-step microwave synthesis of micro/nanoscale LiFePO_4 /graphene cathode with high performance for lithium-ion batteries, *Front. Chem.*, 8 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00062>
- [10]. N. Wang, A. Tahmasebi, J. Yu, J. Xu, F. Huang, A. Mamaeva, A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass, *Bioresour. Technol.*, 190 (2015) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.054>
- [11]. F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- [12]. N.K. Memon, S.D. Tse, J.F. Al-Sharab, H. Yamaguchi, A.-M.B. Goncalves, B.H. Kear, Y. Jaluria, E.Y. Andrei, M. Chhowalla, Flame synthesis of graphene films in open environments, *Carbon*, 49 (2011) 5064–5070. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.027>
- [13]. A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.*, 8 (2013) 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- [14]. L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A.

Reference

- Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.*, 11 (2011) 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>
- [15]. N.G. Prikhodko, B.T. Lesbaev, M. Auelkhankyzy, Z.A. Mansurov, Synthesis of graphene films in a flame, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 8 (2014) 61–64. <https://doi.org/10.1134/S1990793114010059>
- [16]. N.G. Prikhodko, M. Auyelkhankyzy, B.T. Lesbayev, Z.A. Mansurov, The effect of pressure on the synthesis of graphene layers in the flame, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, 2 (2014) 13–19. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.21003>
- [17]. N.G. Prikhodko, Z.A. Mansurov, M. Auelkhankyzy, B.T. Lesbayev, M. Nazhipkyzy, G.T. Smagulova, Flame synthesis of graphene layers at low pressure, *Russ. J. Phys. Chem. B*, 9 (2015) 743–747. <https://doi.org/10.1134/S1990793115050115>
- [18]. N.G. Prikhodko, G.T. Smagulova, N. Rakhymzhan, M. Auelkhankyzy, B.T. Lesbayev, M. Nazhipkyzy, Z.A. Mansurov, Synthesis of single-layer graphene in benzene–oxygen flame at low pressure, *Combust. Sci. Technol.*, 190 (2018) 1923–1934. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1472588>
- [19]. N. Prikhodko, M. Yeleuov, A. Abdisattar, K. Askaruly, A. Taurbekov, A. Tolynbekov, N. Rakhymzhan, Ch. Daulbayev, Enhancing supercapacitor performance through graphene flame synthesis on nickel current collectors and active carbon material from plant biomass, *J. Energy Storage*, 73 (2023) 108853–108862. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108853>
- [20]. M. Yeleuov, C. Seidl, T. Temirgaliyeva, A. Taurbekov, N. Prikhodko, B. Lesbayev, F. Sultanov, C. Daulbayev, S. Kumekov, Modified activated graphene-based carbon electrodes from rice husk for supercapacitor applications, *Energies*, 13 (2020) 4943–4953. <https://doi.org/10.3390/en13184943>
- [21]. M. Yeleuov, Ch. Daulbayev, A. Taurbekov, A. Abdisattar, R. Ebrahim, S. Kumekov, N. Prikhodko, B. Lesbayev, K. Batyrzhan, Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications, *Diam. Relat. Mater.*, 119 (2021) 108560–108567. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108560>
- [22]. L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>

Активтендірілген өсімдік биомассасынан графен мен графен тәріздес құрылымдардың шығуын арттыруға микротолқынды қызудың әсері

Н.Г. Приходько^{1,2*}, М.А. Елеуов^{1,3,5}, К. Аскарулы^{1,2,3,5},
Ә.Ә. Әбдісаттар^{1,3,5}, А.Б. Толынбеков^{1,4},
А.Т. Таурбеков^{1,5}

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

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

³Satbayev University, Сәтбаев к-сі, 22, Алматы, Қазақстан

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

⁵Bes Saiman Group, ул. Түлебаева, 38, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Алдын ала карбонизацияланған және белсендірілген биомассада (бидай және арпа сабаны, күріш қауызы) микротолқынды пеште қыздыру арқылы графиттеу дәрежесін арттыру және графен тәрізді құрылымдардың (ГТҚ) шығуын зерттеу бойынша нәтижелер ұсынылды. Микротолқынды жылыту энергияны көп қажет ететін және жиі тиімсіз әдеттегі электр жылытумен салыстырғанда едәуір артықшылықтарға ие. Микротолқынды қыздыру әртүрлі химиялық реагенттерді пайдаланумен байланысты күрделі көп сатылы процестерге қарағанда графен алудың ыңғайлы, үнемді және экологиялық таза тәсілі болып табылады. Микротолқынды қыздыруды қолдана отырып, графен оксидін қалпына келтіру сатысын жеңілдетуге болады, өйткені графен оксидінің микротолқынды сіңіру қасиеттерінің арқасында микротолқынды сәулелену оны графенге ешқандай қалпына келтіргішсіз және атмосферасыз тікелей қалпына келтіре алады. Биомассада алынған ГТҚ-ға микротолқынды температуралық әсер ету әдісі әртүрлі температурада микротолқынды пеште өңдеу кезінде оттегінің 9-14% -дан (бастапқы үлгілерде) 0-4% -ға дейін жойылуына әкеледі, бұл графиттеу дәрежесін және ГТҚ-ның шығу пайызын едәуір арттырады және коммерциялық мақсаттарда өнімнің көлемді шығуын алу үшін қолданылуы мүмкін.

Түйінді сөздер: биомассаның қалдықтары, бидай сабаны, арпа сабаны, күріш қауызы графен тәрізді құрылымдар, микротолқынды әсер ету.

Effect of microwave heating on increasing the yield of graphene and graphene-like structures from activated plant biomass

**N.G. Prikhodko^{1,2*}, M.A. Yeleuov^{1,3,5}, K. Askaruly^{1,2,3,5},
A.A. Abdisattar^{1,3,5}, A.B. Tolynbekov^{1,4},
A.T. Taurbekov^{1,5}**

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

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

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

⁵Bes Saiman Group, 38, Tulebayeva str., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The article presents the results of studying the process of increasing the degree of graphitization and the yield of graphene-like structures (GLS) from pre-carbonized and activated biomass (wheat and barley straw, rice husk) by heating in a microwave oven. Microwave heating has significant advantages over conventional electric heating, which is more energy-intensive and often ineffective. Microwave heating is a convenient, economical and environmentally friendly way to obtain graphene, unlike complex multi-stage processes associated with the use of various chemical reagents. Using microwave heating, it is also possible to simplify the stage of graphene oxide reduction, since, due to the properties of graphene oxide to absorb microwaves, microwave irradiation can reduce it directly into graphene without any reducing agent or atmosphere. It is shown that the method of microwave temperature action on the HPS obtained from biomass leads to the removal of oxygen from 9-14% (in the original samples) to 0-4% when processed in a microwave oven at different temperatures, which significantly increases the degree of graphitization and the percentage of GLS yield and can be used to obtain a volumetric yield of the product for commercial purposes.

Keywords: biomass waste, wheat straw, barley straw, rice husk, graphene-like structures, microwave action.

Сведения об авторах

Н.Г. Приходько — д.х.н. профессор, зав. лабораторией Института проблем горения; профессор АУЭС им. Г. Даукеева

E-mail: nik99951@mail.ru

ORCID <https://orcid.org/0000-0001-7733-0903>

М.А. Елеуов — старший научный сотрудник Института проблем горения, PhD докторант

E-mail: mukhtar.yu@gmail.com

ORCID <https://orcid.org/0000-0001-7488-7431>

К. Аскарулы — старший научный сотрудник Института проблем горения, PhD доктор

E-mail: k.askaruly@gmail.com

ORCID <https://orcid.org/0000-0002-8998-0409>

Ә.Ә. Әбдісаттар — младший научный сотрудник Института проблем горения, PhD докторант

E-mail: alisher.abdisattar@inbox.ru

А.Б. Толынбеков — научный сотрудник Института проблем горения, магистр

E-mail: a.tolynbekov@gmail.com

ORCID <https://orcid.org/0000-0002-2664-888X>

А.Т. Таурбеков — старший научный сотрудник Института проблем горения, PhD доктор

E-mail: a.taurbek@gmail.com

ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4588-1521>