

УДК 541.64:547.458.84

БИОМАССА БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 2D УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

© *А.П. Возняковский¹, А.П. Карманов^{2*}, А.Ю. Неверовская¹, А.А. Возняковский³, Л.С. Кочева⁴, С.В. Кидалов³*

¹ Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева, ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 (Россия)

² Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: ark0948@yandex.ru

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 (Россия)

⁴ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 (Россия)

Изучена возможность карбонизации биомассы борщевика Сосновского (*Heracléum sosnóvskyi*) для получения углеродных наноматериалов. Приведена характеристика компонентного состава и установлены параметры пористо-пористой структуры растительной биомассы. Изучены изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности и показано, что они относятся к типу II по классификации IUPAC. Исследовано распределение пор по размерам и установлено, что основную долю порового пространства растительного сырья образуют мезопоры со средней шириной 3.5 нм. Определена удельная площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру, которая составила 16.4 м²/г. Проведен синтез наноуглеродных порошков с использованием способа карбонизации органических материалов под влиянием локальных экстремально высоких температур и окислителей, образующихся в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (метод СВС). Методами спектрального анализа (Рамановская спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия) и электронной микроскопии показано, что по своим морфометрическим параметрам частицы полученного карбонизированного продукта соответствуют 2D наноуглероду в виде графеновых нанопластин. Характерными особенностями нового продукта являются малодефектная планарная поверхность и наличие кислородсодержащих терминальных групп. Определена удельная площадь поверхности, которая составила 179.1 м²/г. Установлено, что основной вклад в удельную поверхность наноматериала на основе биомассы борщевика вносят микропоры.

Ключевые слова: борщевик Сосновского, карбонизация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, 2D наноуглерод, графеновые нанопластины, углеродные наноструктуры.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания (НИР) ФИЦ Института биологии Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-А18-118011190102-7 (Карманов А.П.) и ФИЦ Института геологии ГР № АААА-А17-117121270037-4 (Кочева Л.С.), а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24129).

Введение

Среди инвазивных видов борщевик Сосновского является наиболее агрессивным растением. Одним из способов ограничения распространения данного вида может стать внедрение практического использова-

Возняковский Александр Петрович – руководитель сектора наногетерогенных полимерных материалов, e-mail: shotputter@yandex.ru

Карманов Анатолий Петрович – ведущий научный сотрудник лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии, e-mail: ark0948@yandex.ru

Окончание на С. 84.

ния его биомассы в качестве источника биополимеров для создания современных материалов с высокой добавленной стоимостью. Следует отметить, что биомасса этого растения кроме биополимеров также содержит около 10% сахаров, до 16% белков, дубильные вещества, эфирные масла, глютамин,

* Автор, с которым следует вести переписку.

витамины С и Р, фолиевую кислоту, галактан, арабан, фуранокумарины, макро- и микроэлементы [1–3]. Многие из этих соединений представляют собой циклические углеродные структуры различной функциональности, которые рассматриваются в последнее время как потенциальные прекурсоры 2D наноуглеродов – графеновых материалов [4–7].

В настоящее время с 2D углеродными наноструктурами связывают надежды на получение прорывных решений во многих областях науки и техники [8–12]. В частности, установлено, что углеродные наноматериалы можно использовать в качестве высокоэффективных адсорбентов токсикантов как органической, так и неорганической природы. Перспективным методом получения углеродных наноматериалов считается технология твердопламенного горения или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В основе этой технологии лежат процессы термолитического разложения нативных сложных органических соединений с формированием диссипативных структур углеродных примитивов, которые в дальнейших процессах самоорганизации могут формировать устойчивые 2D углеродные наноструктуры, в том числе в виде графеновых листов [13]. Конкретные морфометрические параметры частиц 2D углеродных наноструктур определяются, как правило, исходной молекулярной структурой той или иной органической молекулы. В случае выбора в качестве прекурсора 2D углеродного наноматериала не индивидуального вещества, а сложноорганизованного комплекса имеющихся в борщевике разнообразных нативных органических веществ различной структуры, конечный результат карбонизации малопредсказуем, что, несомненно, определяет как научный, так и чисто практический интерес проведения таких исследований. В настоящее время такого рода исследования только начинаются. Например, в статье [14] для синтеза наноуглеродного материала предлагается использовать листья дерева Monkey Pod (*Samanea saman*), произрастающего в Центральной и Южной Америке.

Данная работа посвящена исследованию возможности использования биомассы борщевика Сосновского в качестве источника 2D углеродных наноструктур и характеристике получаемых карбонизацией методом СВС образцов углеродных наноматериалов.

Экспериментальная часть

Материалы. Растительное сырье – биомасса борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*). Для синтеза наноуглеродных материалов использовали стебли борщевика на стадии цветения (*Bf*) (урожай 2019 г.) и сухостойные стебли (*Bd*) (урожай 2018 г.), заготовленные в окрестностях г. Сыктывкара, РК. Сырье измельчали (зернодробилка «Колос 2М») и сушили до постоянного веса в сушильном шкафу ШС-40-02 при 80 °С. Высушенный материал окончательно измельчали в лабораторной планетарной мельнице LP-1 – HT Machinery, (Japan) до размеров частиц порядка 100 мкм (± 10 мкм). Размеры частиц определяли из данных лазерной дифракции на установке Mastersizer 2000, Malvern Panalytical.

Проведение СВС процесса [15, 16]. Синтез проводили с использованием лабораторного реактора, представляющего собой кварцевый сосуд (емкость 1 л) с нагревательным элементом в нижней части, обеспечивающим нагрев зоны реакции до 500 °С. Контроль температуры в зоне реакции осуществлялся с помощью термодатчика. Навески подготовленного сырья и нитрата аммония (NH_4NO_3 , х.ч, Sigma Aldrich, USA) в весовом соотношении 1 : 1 механически перемешиваются в установке типа «пьяная бочка» в течение 15 мин. Полученная однородная смесь объемом не более 0.3 л переносилась в предварительно продутый током сухого аргона (5 мин) и прогретый до 150 °С реактор. После этого температура в реакторе поднималась до 200 °С. О начале и окончании реакции судили по началу и окончанию выделения газообразных продуктов реакции, регистрируемых в ловушке. Продолжительность процесса – 5–8 мин.

Неверовская Анна Юрьевна – старший научный сотрудник сектора наногетерогенных полимерных материалов, e-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru
Возняковский Алексей Александрович – младший научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур, alexey_inform@yandex.ru
Кочева Людмила Сергеевна – ведущий научный сотрудник лаборатории технологии минерального сырья, e-mail: karko07@mail.ru
Кидалов Сергей Викторович – старший научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур, e-mail: kidalov@mail.ioffe.ru

Карбонизацией борщевика *Bf* был синтезирован образец углеродного наноматериала *CBf*; соответственно, из борщевика *Bd* получили образец *CBd*. Для характеристики компонентного состава использовали традиционные методы химии древесины [17], в том числе методы Кюршнера и Комарова.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Микрофотографии порошков *CBf* и *CBd* получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Для получения изображений образцов использовали прибор FEI Tecnai G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 50 кВ. Для исследований взвесь порошков *CBf* или *CBd* в этаноле обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Полученная суспензия наносилась на углеродную сетку.

Рентгеновская дифрактометрия. Для исследования фазового состава использовали прибор XRD-7000, Cu-K α ($\lambda = 0.1541$ нм) Shimadzu, Japan.

Рамановская спектроскопия. Рамановские спектры получали на приборе Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 HR 800, лазер 532 нм, дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, микрораман (микроскоп, увеличение $\times 20$).

Определение удельной поверхности. Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, USA), предназначенную для измерения характеристик адсорбционной емкости объемным методом с использованием различных газов. Изучение образцов лигнинов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Объем сорбируемого газа приведен к нормальным условиям. Инструментальная погрешность измерений – 0.12–0.15%.

Определение истинной плотности. Измерения проводились методом газовой (гелиевой) пикнометрии на приборе Ultrarucnometer 1000, USA. Истинная плотность образцов *CBf* и *CBd* составила 2.1 ± 0.05 г/см³.

Оптическая спектроскопия. Измерения проводились на приборе 2804 *Uv/Vis* spectrophotometer, USA. В качестве образца использовалась суспензия *CBf* в воде с концентрацией 0.1 масс. %.

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены результаты оценки компонентного состава образца *Bf*. Для сравнения приведен также компонентный состав ксилемы пшеницы (образец *WX*). Пшеничная солома по многим характеристикам, в том числе по содержанию лигнина, зольных элементов и азота может служить более подходящим образцом сравнения, чем другие однолетние и многолетние растения.

Наиболее представительным компонентом биомассы этих травянистых растений является целлюлоза, количество которой в *Bf* достигает 42.3%. Поэтому вполне обосновано предпринимались попытки получения технической целлюлозы из данных видов растительного сырья. Как показано в работе [18], натронной варкой биомассы борщевика можно получать целлюлозно-волоконистые полуфабрикаты с разрывной длиной более 3 тыс. м, пригодные для получения внутренних слоев упаковочных видов картона.

Количество легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) в растительной ткани борщевика составляет 22.5%, что заметно больше, чем в ксилеме древесных пород. Исследуемый образец *Bf* характеризуется значительным количеством водорастворимых веществ: в холодной воде растворяется 9.5% и 12.5% в горячей воде. По-видимому, значительная часть этих водорастворимых соединений входит в группу ЛГП и представляет собой различные полисахариды, содержащие остатки арабинозы, галактозы, рамнозы – типичные для пектиновых веществ. Количество пектинов в биомассе борщевика, как установлено в работе [2], может достигать 17%.

Из ароматических биополимеров в стеблях борщевика присутствует лишь лигнин, количество которого (табл. 1) превышает 20%. Все высокомолекулярные компоненты, составляющие биомассу борщевика, в изолированном виде обладают ценными свойствами и могут быть использованы в самых различных областях народного хозяйства. Однако процессы выделения тех или иных компонентов представляет собой достаточно сложную задачу, связанную с большими затратами реагентов, времени и энергии. По этой причине более целесообразно получать товарные продукты без предварительного разделения биомассы на отдельные компоненты.

Кроме химической природы, важное значение с точки зрения синтеза углеродных наноматериалов имеют особенности поверхностной и капиллярно-пористой структуры исходного сырья. Результаты измерений удельной площади поверхности, суммарного объема пор, мезо- и микропор представлены в таблице 2. В этой таблице приведены также характеристики изолированных компонентов – лигнина и целлюлозы, выделенные из ксилемы пшеницы *WX*.

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности, а также распределение пор по размерам образца *Bf*. Полученную для этого образца изотерму (рис. 1а) следует отнести к типу IV(a) согласно уточненной классификации *IUPAC*. Подобные изотермы характерны для процессов полимо-

лекулярной адсорбции, в которых взаимодействие адсорбент–адсорбат сильнее взаимодействия типа адсорбат–адсорбат. Одной из особенностей полученных зависимостей является наличие небольшой едва заметной петли гистерезиса высокого давления, что связано с особенностями пористой структуры *Bf*. Расчетные показатели, характеризующие пористую структуру и удельную поверхность изолированных биополимеров – лигнина и целлюлозы, также приведены в таблице 2. Высокое значение S-БЭТ для образца борщевика указывает на достаточно высокий потенциал биомассы борщевика как адсорбционного материала.

По данным распределения пор по размерам видно, что образец *Bf* дает интенсивный полосу с максимумами при ~2.8 и ~3 нм и заметно более слабый пик в области около 4 нм (рис. 1б).

Из этих данных следует, что основную долю порового пространства образуют мезопоры со средней шириной 3.5 нм (табл. 2). Средняя ширина микропор составляет 2 нм, и их количество довольно небольшое. Удельная площадь поверхности по БЭТ образца составляет 16.4 м²/г, что существенно (в 3–5 раз) превышает аналогичный показатель для изолированных лигнина и целлюлозы. В принципе, не исключено, что развитая мезопористая структура исходного вещества *Bf* может оказать положительное влияние на характеристики получаемого углеродного наноматериала из биомассы борщевика.

Продукты карбонизации образцов *Bf* и *Bd*, синтезированные в условиях процесса СВС (обозначены *CBf* и *CBd*), представляют собой мелкодисперсные порошки черного цвета. Выход углеродных наноматериалов *CBf* и *CBd* примерно одинаков и составляет 20–25%. Следует отметить, что карбонизация борщевика, взятого на ранней стадии вегетации (до цветения), дает продукт с очень низким выходом – не более 2%. Можно предположить, что низкий выход продукта в этом случае обусловлен особенностями компонентного состава борщевика на ранней стадии развития, в частности, низким содержанием лигнина.

Таблица 1. Химический состав образцов *Bf*, *Bd* и *WX*, %

Образец	Лигнин	Целлюлоза	ЛГП	ТГП	N	Зольные элементы
<i>Bf</i>	20.8	42.3	22.5	33.6	0.44	4.5
<i>Bd</i>	22.8	43.6	–	–	0.55	5.8
<i>WX</i>	21.4	48.7	20.5	33.9	0.35	5.1

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств образцов

Показатель	<i>Bf</i>	<i>LWX</i> *	<i>CeLWX</i> **
S-БЭТ ¹ , м ² /г	16.4	6.0	3.4
V _Σ -БЭТ ² , см ³ /г	0.014	0.016	0.005
V _Σ -МЗ ³ , см ³ /г	0.014	0.015	0.005
V _Σ -М ⁴ , см ³ /г	0.0031	0.013	–
V _{нк} ⁵ , нм	2.0	1.77	1.83
V _{БЭТ} ⁶ , нм	3.5	10.8	–

Примечание: * лигнин кислемы пшеницы, ** целлюлоза кислемы пшеницы; ¹удельная площадь поверхности по Брунауэру-Эмметту-Теллеру, ²суммарный объем пор по Брунауэру-Эмметту-Теллеру, ³V_Σ-МЗ – суммарный объем мезопор по ВЛНдес, Broekhoff-de Boer, ⁴V_Σ-М – суммарный объем микропор по Dubinin-Radushk, ⁵V_{нк} – средняя ширина микропор по Horvath-Kawazoe, ⁶V_{БЭТ} – средняя ширина пор по ВЕТ.

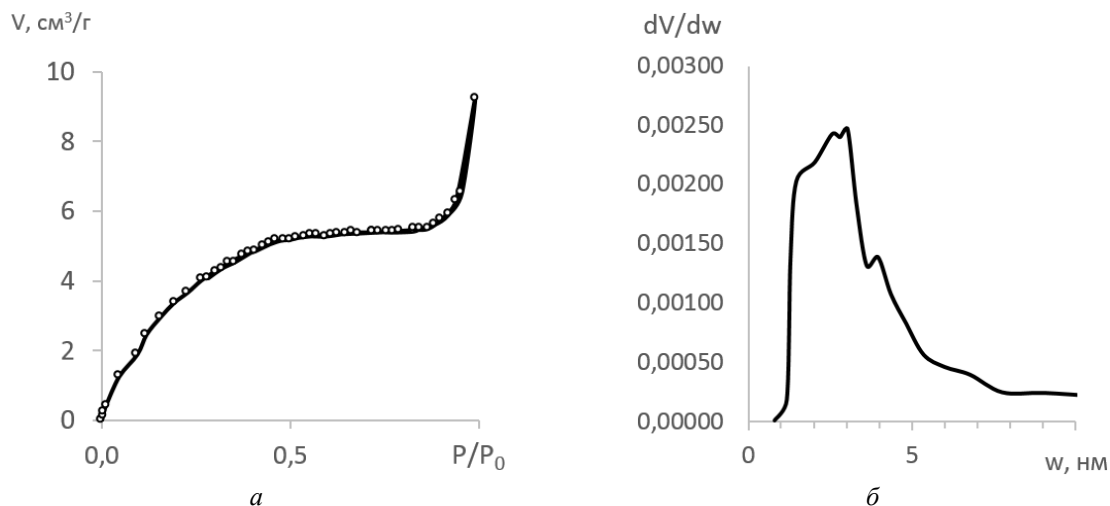


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота *Bf* (а) и распределение пор по размерам *Bf* (б)

Морфометрические характеристики порошков образцов *CBf* и *CBd* определяли методом электронной микроскопии (рис. 2).

Анализ микрофотографий указывает на то, что образцы *CBf* и *CBd* имеют сходную слоисто-пластинчатую структуру с планарными размерами частиц для обоих образцов в среднем около пятидесяти микрон.

Поскольку принципиальные отличия образцов не были выявлены, то дальнейшие исследования, учитывая также практические аспекты утилизации биомассы борщевика, проводили в основном с образцом *CBf*. В таблице 3 представлен элементный состав этого образца. Во-первых, следует отметить присутствие различных гетероатомов в количестве $\sim 3.4\%$. По-видимому, их наличие обусловлено зольными элементами, присутствующими в растительном сырье в количестве до 4.5% (табл. 1).

Во-вторых, анализ данных таблицы 3 показывает, что соотношение углерода и кислорода C/O (Atom, %) в исследуемом образце *CBf* составляет 7.8. В данном случае представляет интерес сравнение исследуемого образца с оксидами графена GO (graphene oxide). Как известно, оксид графена – один из первых углеродных двумерных наноматериалов, который достиг стадии коммерческого применения. Для этого наноматериала соотношение углерода и кислорода колеблется в зависимости от производителя в интервале 2.1–2.9. Таким образом, синтезированный нами углеродный наноматериал *CBf* содержит гораздо меньшее количество атомов кислорода на один атом углерода, чем оксид графена. Эта отличительная особенность синтезированного нами углеродного наноматериала может стать определенного рода преимуществом, которое позволит найти различные новые сферы его практического использования. Как известно, информацию об особенностях распределения кислородсодержащих групп по планарной поверхности различных углеродных наноматериалов можно получить путем анализа спектрофотометрических данных в ультрафиолетовой и видимой области спектра. UV/Vis спектры оксида графена GO и образца *CBf* представлены на рисунке 3.

Спектр поглощения для оксида графена демонстрирует две полосы – при 230 и 300 нм, которые можно соотнести с электронными переходами $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ орбиталей соответственно. Присутствие характерных полос поглощения обусловлено дефектностью структуры оксида графена, а именно наличием кислородсодержащих функциональных групп в планарной плоскости [19, 20]. Спектр поглощения образца *CBf*, как следует из рисунка 3, практически не зависит от длины волны. Постоянство величины поглощения в данном случае указывает на наличие обширных (более 100 нм) зон доменов с бездефектной sp^2 структурой. Этот феномен отмечается также для такого углеродного наноматериала, как классический графен, и для обычного графита. Данные элементного анализа и UV/Vis спектрофотометрии показывают, что атомы кислорода в *CBf* сосредоточены преимущественно на терминальных функциональных группах.

На рисунке 4 представлены рентгеновская дифрактограмма *CBf*, а также, для сравнения, образца графита и графена.

Дифрактограмма *CBf* демонстрирует наличие дифракционного пика (002) при $2\theta = 23.76^\circ$ и дифракционного пика (101) при $2\theta = 42.74^\circ$. Как показывает анализ литературы, например [21], полученная дифрактограмма хорошо согласуется с дифрактограммами типичных графеновых нанопластин (GNP) или графеновых нанолитов (GNS). Приведенные выше экспериментальные данные позволяют предполагать, что синтезированный нами углеродный наноматериал относится к классу GNP. Соответственно, возникает задача оценки количества слоев в получаемых графеновых нанопластинах.

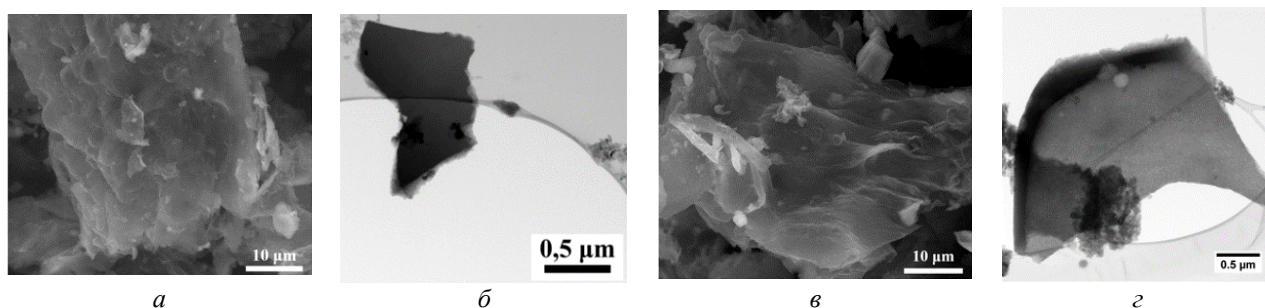
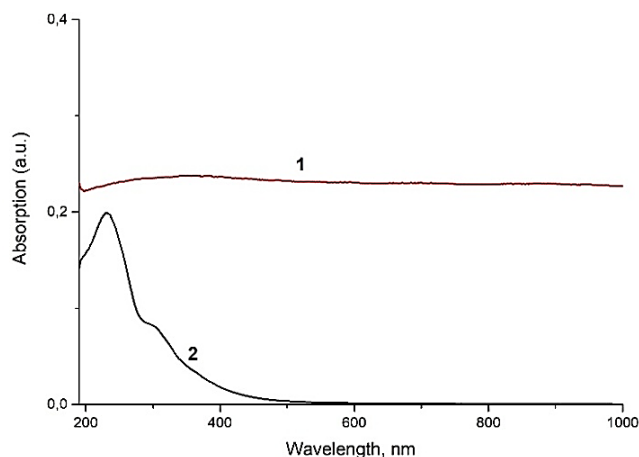
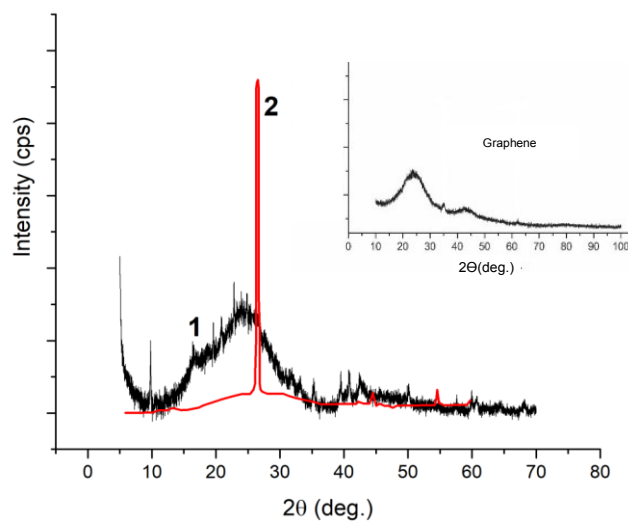


Рис. 2. Микрофотографии образцов *CBf* (а, б) и *CBd* (в, з). Микрофотографии а и получены методом СЭМ, микрофотографии б и з получены методом ПЭМ

Таблица 3. Элементный состав образца *CBf**

	Элемент	Weight, %	Atom, %
	O	13.34	11.01
	Mg	0.44	0.24
	Al	0.79	0.39
	Si	1.85	0.87
	P	0.69	0.29
	K	2.30	0.78
	Ca	2.78	0.91

* для области, ограниченной квадратом.

Рис. 3. UV/Vis-спектры образца *CBf* (1) и оксида графена (2)Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы *CBf* (1) и графита (2). На врезке – дифрактограмма графена

Для расчета межплоскостного расстояния использовали известную формулу Вульфа-Брэгга

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (брегговский угол), n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны.

Исходя из данных о положении пика (002), было определено межплоскостное расстояние, которое для *CBf* составило 3.73 Å. Также была проведена оценка количества слоев по формуле

$$N = \frac{L+d}{d},$$

где N – количество слоев, $L = 20.8$ Å – толщина графеновой нанопластины, d – межплоскостное расстояние [10].

Толщина синтезированных графеновых нанопластин была рассчитана по формуле Шеррера [22]

$$L = \frac{nl}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где L – толщина, $\lambda = 0.154051$ нм – длина волны излучения, θ – угол рассеяния, β – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ), n – коэффициент формы частиц, равный 1.

Проведенные нами расчеты позволили установить, что количество слоев не превышает 7.

На рисунке 5 представлен спектр комбинационного рассеяния света (Рамановский спектр) образца *CBf*. Общий вид спектральной кривой и положение пиков (G пик – 1500–1630 cm^{-1} ; D пик – 1355 cm^{-1}) отвечает Рамановскому спектру графеновых структур с небольшими отличиями, обусловленными наличием терминальных кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, результаты исследования методами оптической спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, элементного анализа, электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии свидетельствуют о том, что карбонизированный борщевик *CBf* представляет собой 2D углеродный наноматериал, по комплексу своих морфометрических параметров соответствующий графеновым нанопластинам – GNP, который характеризуется малодефектной планарной поверхностью и наличием кислородсодержащих терминальных групп.

С точки зрения прогнозирования областей практического применения графеновых нанопластин, полученных из борщевика, важно и необходимо определить величину удельной поверхности и характеристики объемной организации (пористости) ансамбля частиц образца *CBf*. Для этого использовали метод полимолекулярной адсорбции (метод БЭТ). Результаты исследований представлены на рисунке 6 и в таблице 4.

Кривая адсорбции, представленная на рисунке 6, относится по *IUPAC* ко 2-му типу изотерм. Такой тип изотерм характерен для процессов обратимой адсорбции на микро- и мезопористых адсорбентах по механизму полимолекулярной адсорбции. Судя по результатам в таблице 4, основной вклад в удельную поверхность образцов *CBd* и *CBf* вносят микропоры.

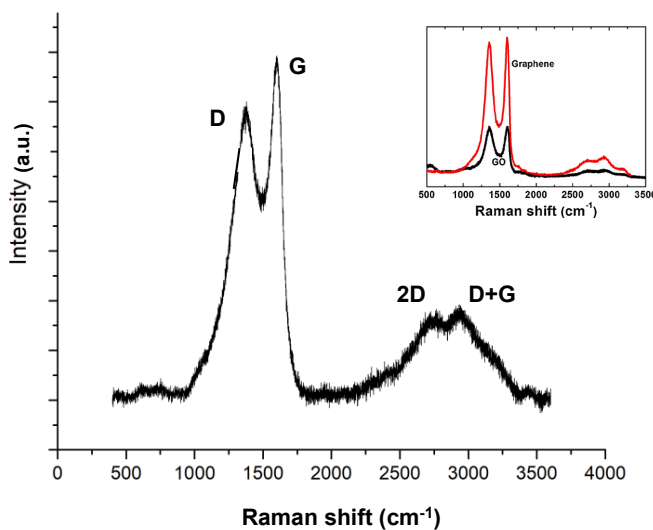


Рис. 5. Рамановский спектр образца *CBf*.
На врезке спектр графена и оксида графена

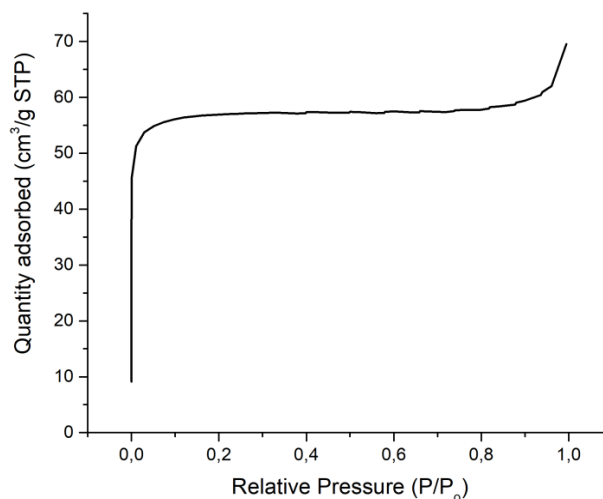


Рис. 6. Кривая адсорбции азота образца *CBf*

Таблица 4. Удельная поверхность (БЭТ) и распределение пор по объему в образцах *CBf* и *CBd*

Тип пор	Объем пор, см ³ /г		Удельная поверхность, м ² /г	
	<i>CBf</i>	<i>CBd</i>	<i>CBf</i>	<i>CBd</i>
Микропоры (<2 нм)	0.065	0.060	178.2	104.1
Мезопоры (2–50 нм)	0.009	0.035	0.70	11.9
Макропоры (>50 нм)	0.009	0.006	0.20	15.0
Сумма	0.084	0.101	179.1	131.0

Заключение

Впервые изучена возможность использования биомассы растений на примере борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*) для получения углеродных наноматериалов.

Исследование наноматериала получаемого в результате карбонизации борщевика Сосновского методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза свидетельствует о том, что получены углеродные наноструктуры (графеновые нанопластины) с количеством слоев не более 7 и высокой удельной поверхностью 179.1 м²/г.

Характерными особенностями нового продукта являются малодефектная планарная поверхность и наличие кислородсодержащих терминальных групп.

Список литературы

1. Jakubska-Busse A., Śliwiński M., Kobyłka M. Identification of bioactive components of essential oils in *Heracleum sosnowskyi* and *Heracleum mantegazzianum* (Apiaceae) // Archives of Biological Sciences. 2013. Vol. 65. N3. Pp. 877–883. DOI: 10.2298/ABS1303877J.
2. Shakhmatov E.G., Atukmaev K.V., Makarova E.N. Structural characteristics of pectic polysaccharides and arabinogalactan proteins from *Heracleum sosnowskyi* Manden // Carbohydrate polymers. 2016. Vol. 136. Pp. 1358–1369. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.10.041.
3. Patova O.A., Golovchenko V.V., Vityazev F.V., Burkov A.A., Belyi V.A., Kuznetsov S.N., Litvinets S.G., Martinson E.A. Physicochemical and rheological properties of gelling pectin from *Sosnowskyi's* hogweed (*Heracleum sosnowskyi*) obtained using different pretreatment conditions // Food Hydrocolloids. 2017. Vol. 65. Pp. 77–86. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.042.
4. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V., Shugalei I.V., Krutov S.M., Mazur A.S. Self-propagating high-temperature synthesis as a promising method for the utilization of technical lignins // Russian Journal of General Chemistry. 2016. Vol. 86. N13. Pp. 3008–3011. DOI: 10.1134/S1070363216130132.
5. Smith A.T., LaChance A.M., Zeng S., Liu B., Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites // Nano Materials Science. 2019. Vol. 1. N1. Pp. 31–47. DOI: 10.1016/j.nanom.2019.02.004.
6. Xiong R., Hu K., Grant A.M., Ma R., Xu W., Lu C., Zhang X., Tsukruk V.V. Ultrarobust transparent cellulose nanocrystal-graphene membranes with high electrical conductivity // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. N7. Pp. 1501–1509. DOI: 10.1002/adma.201504438.
7. Zhu C., Guo S., Fang Y., Dong S. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets // ACS nano. 2010. Vol. 4. N4. Pp. 2429–2437. DOI: 10.1021/nn1002387.
8. Bacakova L., Pajorova J., Tomkova M., Matejka R., Broz A., Stepanovska J., Prazak S., Skogberg A., Siljander S., Kallio P. Applications of Nanocellulose/Nanocarbon Composites: Focus on Biotechnology and Medicine // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. N2. P. 196. DOI: 10.3390/nano10020196.
9. Bae J. Recent Advances on Multi-Dimensional Nanocarbons for Supercapacitors: A Review // Journal of Electrochemical Science and Technology. 2018. Vol. 9. N4. Pp. 251–259. DOI: 10.5229/JECST.2018.9.4.251.
10. Nishchakova A.D., Bulushev D.A., Stonkus O.A., Asanov I.P., Ishchenko A.V., Okotrub A.V., Lyubov G.B, Bulusheva L.G. Effects of the Carbon Support Doping with Nitrogen for the Hydrogen Production from Formic Acid over Ni Catalysts // Energies. 2019. Vol. 12. N21. P. 4111. DOI: 10.3390/en12214111.
11. Aacharya R., Chhipa H. Nanocarbon fertilizers: Implications of carbon nanomaterials in sustainable agriculture production // Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications. 2020. Pp. 297–321. DOI: 10.1016/B978-0-12-819786-8.00015-3.
12. Dong H., Dong C., Ren T., Li Y., Shi D. Surface-engineered graphene-based nanomaterials for drug delivery // Journal of biomedical nanotechnology. 2014. Vol. 10. N9. Pp. 2086–2106. DOI: 10.1166/jbn.2014.1989.
13. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Otvalko Ja.A., Gorelova E.V., Zabelina A.N. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. Vol. 9. N1. Pp. 125–128.
14. Khan M.Y., Khan A., Adewole J.K., Naim M., Basha S.I., Aziz M.A. Biomass Derived Carboxylated Carbon Nanosheets Blended Polyetherimide Membranes for Enhanced CO₂/CH₄ Separation // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2020. 103156. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103156.

15. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V., Shugalei I.V., Krutov S.M., Mazur A.S. Self-Propagating High-Temperature Synthesis as a Promising Method for the Utilization of Technical Lignins // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. Pp. 3008–3011. DOI: 10.1134/S1070363216130132.
16. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Осипов В.К. Структура и парамагнитные свойства графеновых нанопластин, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров // *Журнал структурной химии.* 2020. Т. 61. №5. С. 869–876. DOI: 10.26902/JSC_id55453.
17. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов. Барнаул, 2002. 50 с.
18. Мусихин П.В., Сигаев А.И. Исследование физических свойств и химического состава борщевика Сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // *Фундаментальные исследования.* 2006. №3. С. 65–67.
19. Rokmana A.W., Asriani A., Suhendar H., Triyana K., Kusumaatmaja A., Santoso I. The optical properties of thin film reduced graphene oxide/poly (3, 4 ethylenedioxiophene): poly (styrene sulfonate)(pedot: pss) fabricated by spin coating // *Journal of Physics: Conference Series.* 2018. Vol. 1011. N1. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/1011/1/012007.
20. Sehrawat P., Islam S. S., Mishra P., Ahmad S. Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency // *Scientific reports.* 2018. Vol. 8. N1. Pp. 1–13. DOI: 10.1038/s41598-018-21686-2.
21. Johra F.T., Lee J.W., Jung W.G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2014. Vol. 20. N5. Pp. 2883–2887. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022.
22. Patterson A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56. N10. Pp. 978–982.

Поступила в редакцию 2 мая 2020 г.

После переработки 29 мая 2020 г.

Принята к публикации 7 сентября 2020 г.

Для цитирования: Возняковский А.П., Карманов А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Кочева Л.С., Кидалов С.В. Биомасса борщевика Сосновского как сырье для получения 2D углеродных наноструктур // *Химия растительного сырья.* 2020. №4. С. 83–92. DOI: 10.14258/jcprm.2020047739.

Voznyakovskii A.P.¹, Karmanov A.P.^{2*}, Neverovskaya A.Yu.¹, Voznyakovskii A.A.³, Kocheva L.S.⁴, Kidalov S.V.³ BIOMASS OF SOSNOWSKYI'S HOGWEED AS RAW MATERIAL FOR 2D THE CARBONIC NANOSTRUCTURES OBTAINING

¹ Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after S.V. Lebedev, ul. Gapsalskaya, 1, St. Petersburg, 198035 (Russia)

² Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Kommunisticheskaya, 28, Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: apk0948@yandex.ru

³ Physico-technical Institute named after A.F. Ioffe RAS, ul. Polytechnicheskaya, 26, St. Petersburg, 194021 (Russia)

⁴ Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Pervomaiskaya, 54, Syktyvkar, 167982 (Russia)

The possibility of the carbonization of the Sosnowskyi's hogweed (*Heracléum sosnowskyi*) biomass for obtaining the carbonic nanomaterials was studied. The characteristic of component composition is given and the parameters of the superficially-porous structure of plant biomass are established. The isotherms of adsorption and desorption of nitrogen on the surface are studied and it is shown that they relate to the type II according to the IUPAC classification. The distribution of times according to the sizes is investigated and it is established that the basic portion of the pore space of the vegetable raw material forms the mezopores with an average width 3.5 of nm. The specific surface area according to Brunauer-Emmet-Teller is determined, which composed 16.4 m²/g. Using a method of the carbonization of organic materials under the effect of local extremely high temperatures and oxidizers the synthesis of nanocarbonic powders, which are formed under the conditions of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS method), was carried out. By the methods of spectral analysis (Raman spectroscopy, X-ray diffractometry) and electron microscopy it is shown that from their morphometric parameters the particles of the obtained carbonized product correspond to 2D nanocarbon in the form of grafenic nanoplates. The low-defect planar surface and the presence of the oxygen-containing terminal groups are the characteristic properties of new product. The specific surface area, which composed 179.1 m²/g, is determined. The specific surface area, which composed 179.1 m²/g, is determined. It is established that the micropores introduce the basic contribution to the specific surface area of nanomaterial on the basis of the Sosnowskyi's hogweed biomass.

Keywords. Sosnowskyi's hogweed, carbonization, self-propagating high-temperature synthesis, 2D nanocarbon, grafenic nanoplates, carbonic nanostructures.

* Corresponding author.

References

1. Jakubaska-Busse A., Śliwiński M., Kobyłka M. *Archives of Biological Sciences*, 2013, vol. 65, no. 3, pp. 877–883. DOI: 10.2298/ABS1303877J.
2. Shakhmatov E.G., Atukmaev K.V., Makarova E.N. *Carbohydrate polymers*, 2016, vol. 136, pp. 1358–1369. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.10.041.
3. Patova O.A., Golovchenko V.V., Vityazev F.V., Burkov A.A., Belyi V.A., Kuznetsov S.N., Litvinets S.G., Martinson E.A. *Food Hydrocolloids*, 2017, vol. 65, pp. 77–86. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.042.
4. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V., Shugalei I.V., Krutov S.M., Mazur A.S. *Russian Journal of General Chemistry*, 2016, vol. 86, no. 13, pp. 3008–3011. DOI: 10.1134/S1070363216130132.
5. Smith A.T., LaChance A.M., Zeng S., Liu B., Sun L. *Nano Materials Science*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 31–47. DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
6. Xiong R., Hu K., Grant A.M., Ma R., Xu W., Lu C., Zhang X., Tsukruk V.V. *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, no. 7, pp. 1501–1509. DOI: 10.1002/adma.201504438.
7. Zhu C., Guo S., Fang Y., Dong S. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 2429–2437. DOI: 10.1021/nn1002387.
8. Bacakova L., Pajorova J., Tomkova M., Matejka R., Broz A., Stepanovska J., Prazak S., Skogberg A., Siljander S., Kallio P. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 2, p. 196. DOI: 10.3390/nano10020196.
9. Bae J. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2018, vol. 9, no. 4, pp. 251–259. DOI: 10.5229/JECST.2018.9.4.251.
10. Nishchakova A.D., Bulushev D.A., Stonkus O.A., Asanov I.P., Ishchenko A.V., Okotrub A.V., Lyubov G.B., Bulusheva L.G. *Energies*, 2019, vol. 12, no. 21, p. 4111. DOI: 10.3390/en12214111.
11. Aacharya R., Chhipa H. *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*, 2020, pp. 297–321. DOI: 10.1016/B978-0-12-819786-8.00015-3.
12. Dong H., Dong C., Ren T., Li Y., Shi D. *Journal of biomedical nanotechnology*, 2014, vol. 10, no. 9, pp. 2086–2106. DOI: 10.1166/jbn.2014.1989.
13. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Otvalko Ja.A., Gorelova E.V., Zabelina A.N. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 125–128.
14. Khan M.Y., Khan A., Adewole J.K., Naim M., Basha S.I., Aziz M.A. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 103156. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103156.
15. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V., Shugalei I.V., Krutov S.M., Mazur A.S. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, pp. 3008–3011. DOI: 10.1134/S1070363216130132.
16. Voznyakovskiy A.A., Voznyakovskiy A.P., Kidalov S.V., Osipov V.K. *Zhurnal strukturnoy khimii*, 2020, vol. 61, no. 5, pp. 869–876. DOI: 10.26902/JSC_id55453. (in Russ.).
17. Bazarnova N.G. *Khimiya drevesiny i yeye osnovnykh komponentov*. [Chemistry of wood and its main components]. Barnaul, 2002. 50 p. (in Russ.).
18. Musikhin P.V., Sigayev A.I. *Fundamental'nyye issledovaniya*, 2006, no. 3, pp. 65–67. (in Russ.).
19. Rokmana A.W., Asriani A., Suhendar H., Triyana K., Kusumaatmaja A., Santoso I. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1011, no. 1, 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/1011/1/012007.
20. Sehrawat P., Islam S.S., Mishra P., Ahmad S. *Scientific reports*, 2018, vol. 8, no. 1, pp. 1–13. DOI: 10.1038/s41598-018-21686-2.
21. Johra F.T., Lee J.W., Jung W.G. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022.
22. Patterson A.L. *Phys. Rev.*, 1939, vol. 56, no. 10, pp. 978–982.

Received May 2, 2020

Revised May 29, 2020

Accepted September 7, 2020

For citing: Voznyakovskii A.P., Karmanov A.P., Neverovskaya A.Yu., Voznyakovskii A.A., Kocheva L.S., Kidalov S.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 83–92. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020047739.