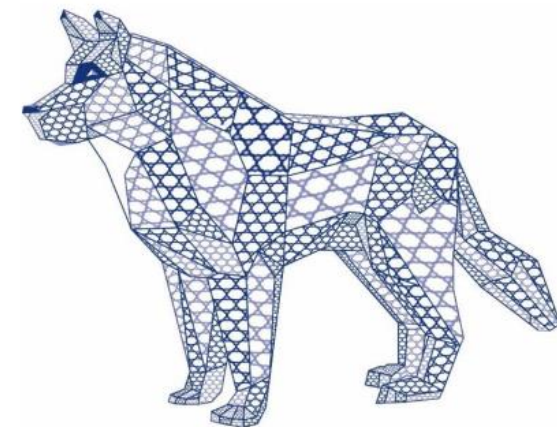


Научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

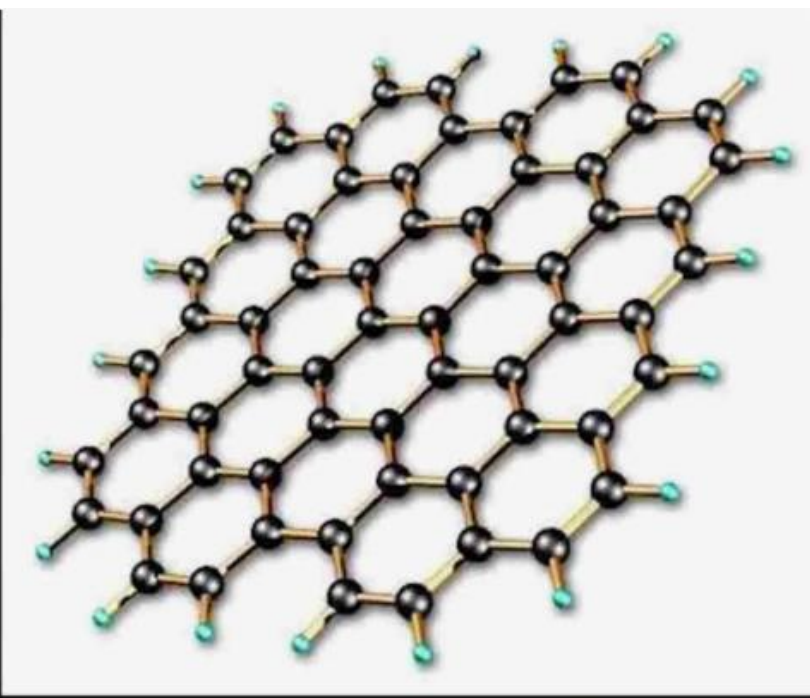
**Возняковский А.П.**



**О МЕХАНИЗМЕ ПОЛУЧЕНИЯ  $sp^2$  ГРАФЕНОВЫХ  
СТРУКТУР ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ЛИГНИНОВ В  
УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**



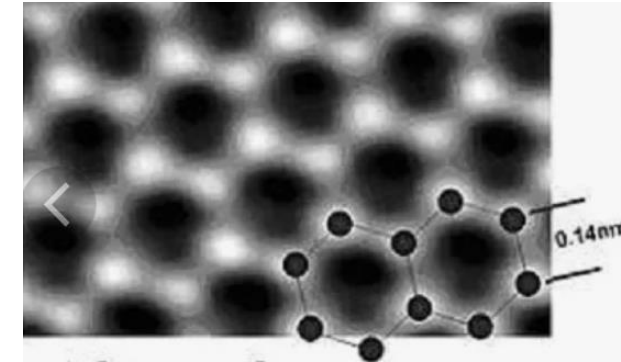
**A Geim**



**Graphene Structure**

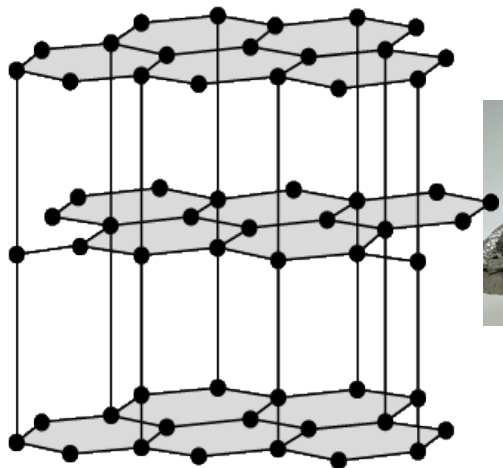


**K Novoselov**



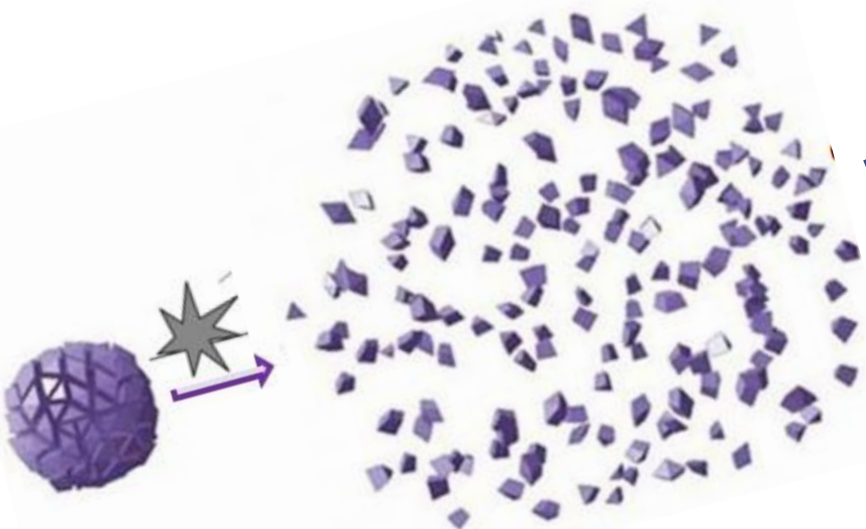
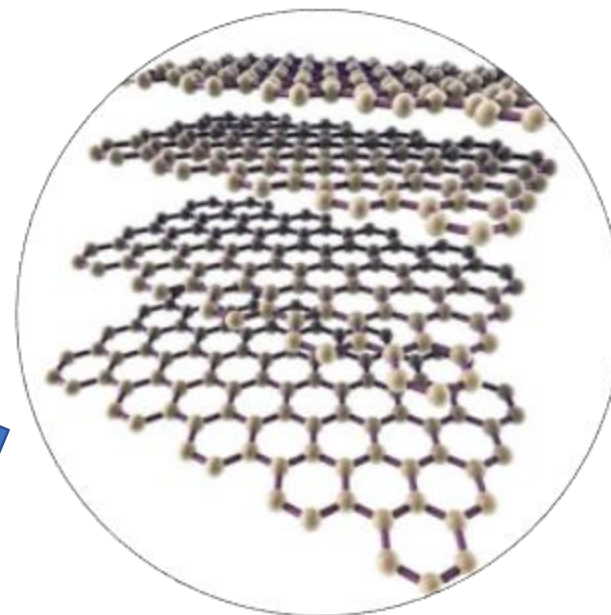
В 2004 году в журнале Science была опубликована пионерская работа будущих Нобелевских лауреатов К. Новоселова, А. Гейма и их коллег. В этой статье авторы впервые описали необычные свойства ультратонких графитовых слоев, которые впоследствии получили название графен.

*Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 2004 Oct 22;306(5696):666-9*



# Два подхода

Эксфолиация



Деструкция/самоорганизация





**Существующие методики позволяют синтезировать графеновые структуры высокого качества, но не обеспечивают необходимый для практики объем производства.**



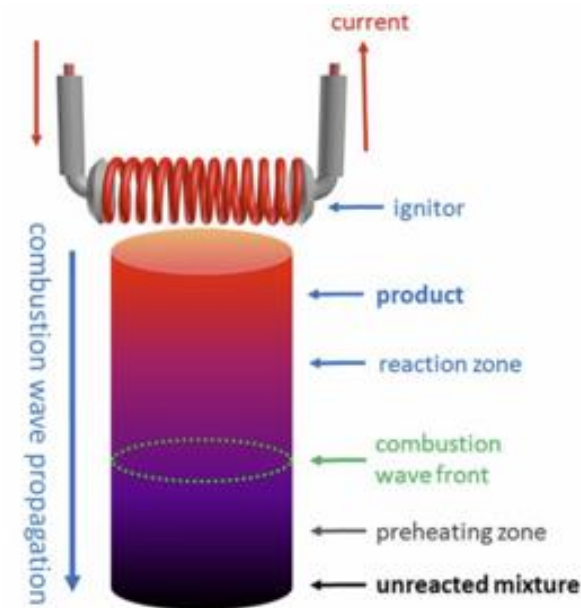
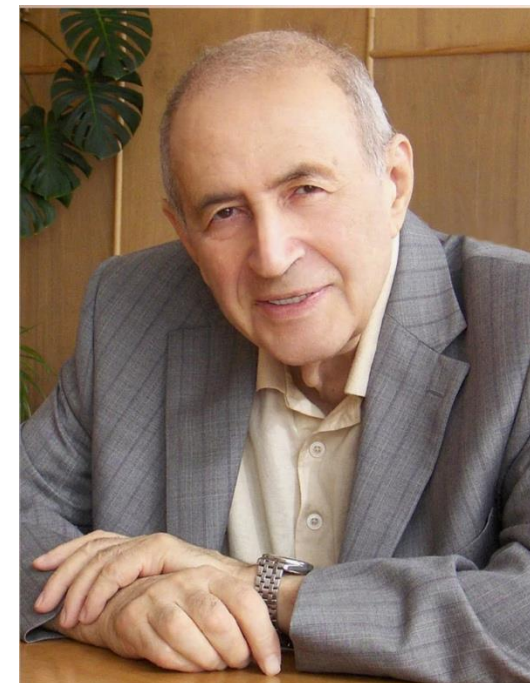
**К тому же наиболее производительные методики, основанные на эксфолиации графита (в частности метод Хаммерса) не отвечают современным требованиям к экологической безопасности процесса.**

# Постановка задачи

**Выбрать эффективную легко масштабируемую технологию получения 2D графеновых структур отвечающих современным экологическим вызовам**

**Был выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза**

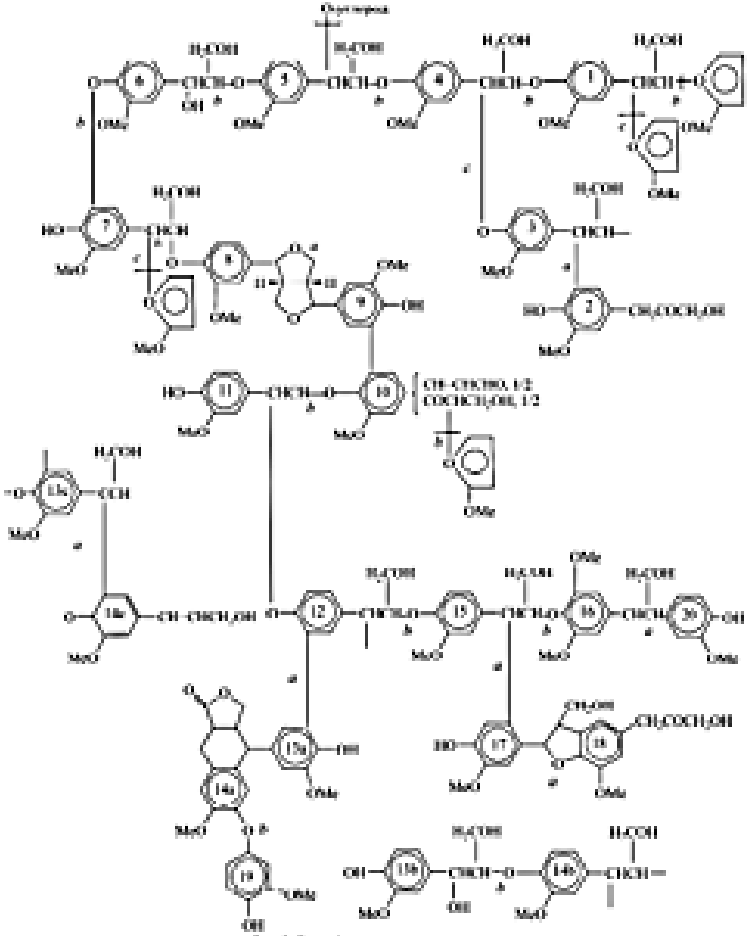
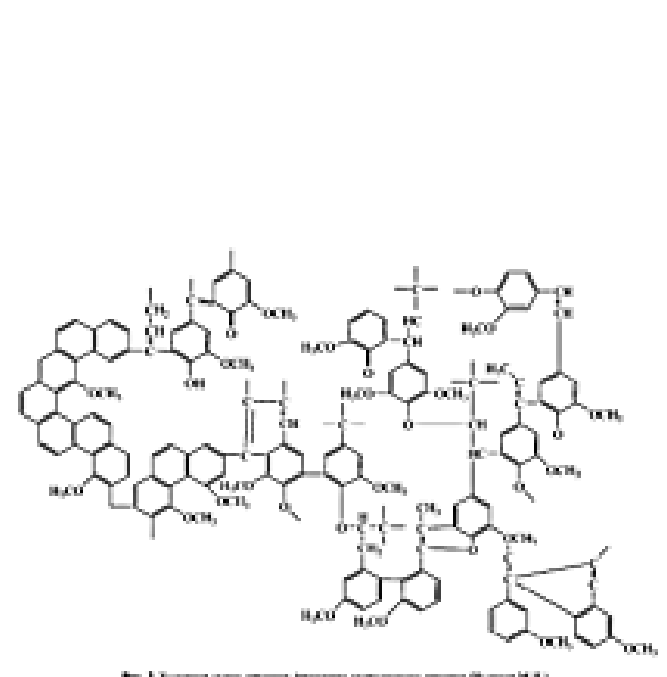
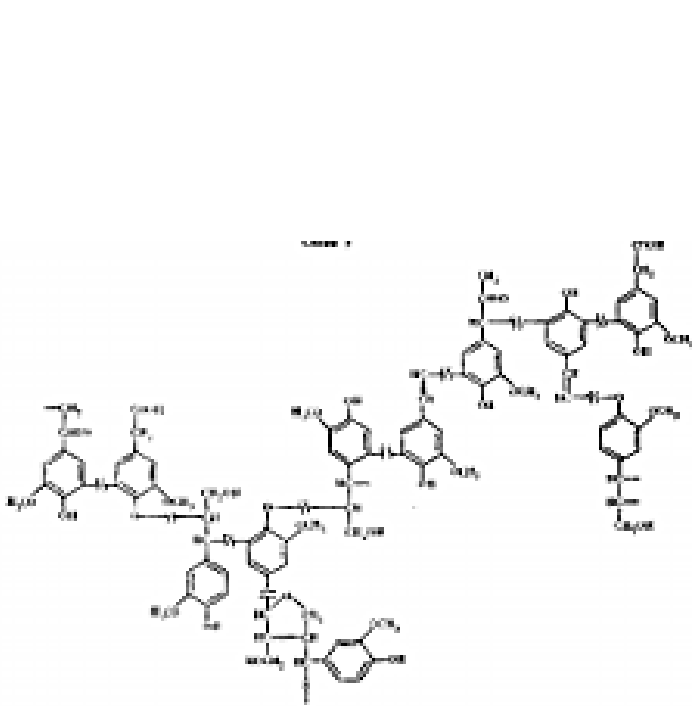
Или как впервые определил открывший этот вид горения академик А.Г. Мержанов - явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций

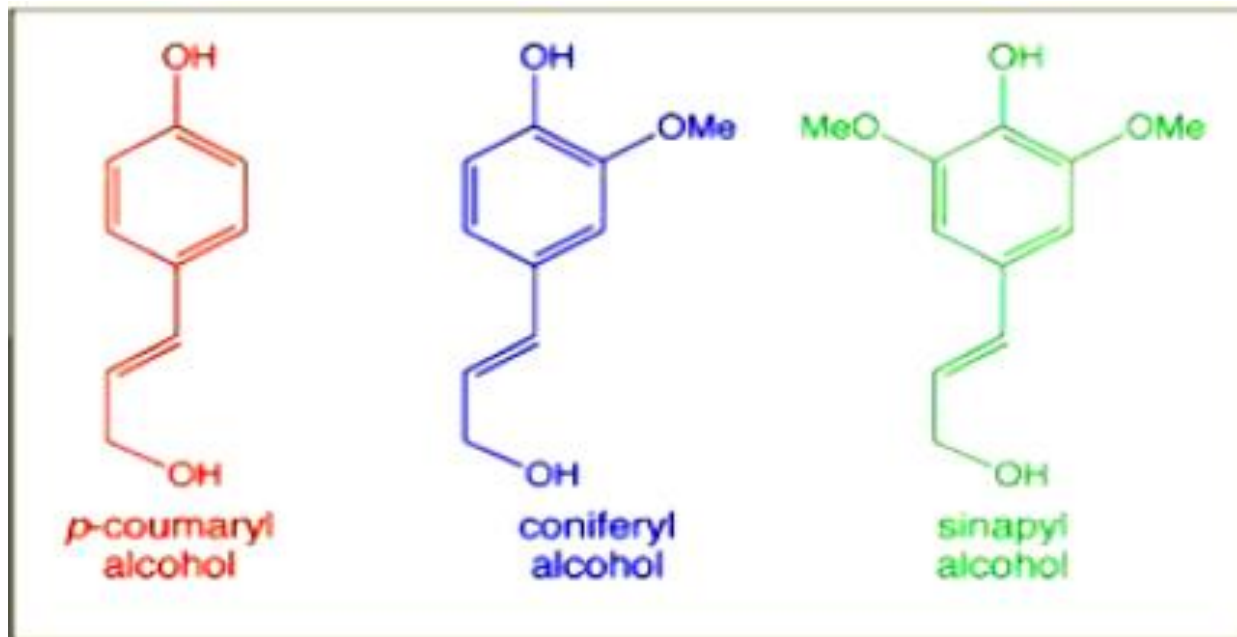


# Выбор прекурсоров

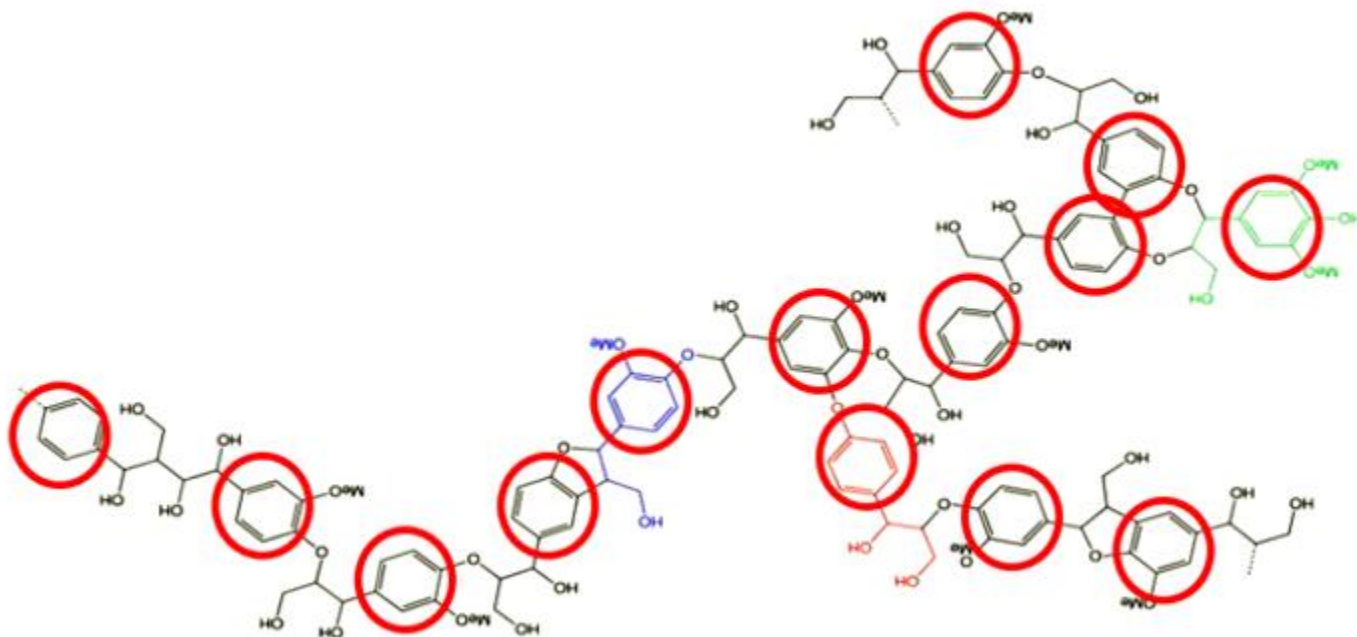
- 1. Исходя из модели структуры графеновых листов, мы предположили, что приемлемым источником нативных циклов СВС могут являться растительные материалы, в состав которых входят циклические макромолекулы.**
- 2. Предполагали также, что процессы термолиза нативных сложных органических соединений - какими являются многие биополимеры - в условиях процесса СВС будут проходить с формированием неких диссипативных структур углеродных примитивов, которые в дальнейших процессах самоорганизации могут формировать устойчивые 2D углеродные наноструктуры, в том числе в виде графеновых листов.**
- 3. Высказанные предположения позволяет вовлекать в процесс СВС кроме чистых биополимеров и сложные биологические системы как, например, кора деревьев. Так исходная кора сосны содержит 45% лигнина, 25% целлюлозы и 15% гемицеллюлозы .**

# Лигнин как перспективный прекурсор sp2 графеновых структур

 <p>Рису. 1.1. Схема строения нативного лигнина.</p>	 <p>Рису. 1.2. Схема строения фрагмента гидролизного лигнина (Фрагмент М.В.2).</p>	 <p>Рису. 1.3. Схема строения фрагмента сульфатного лигнина (Фрагмент М.В.3).</p>
Нативный лигнин	Гидролизный лигнин	Сульфатный лигнин

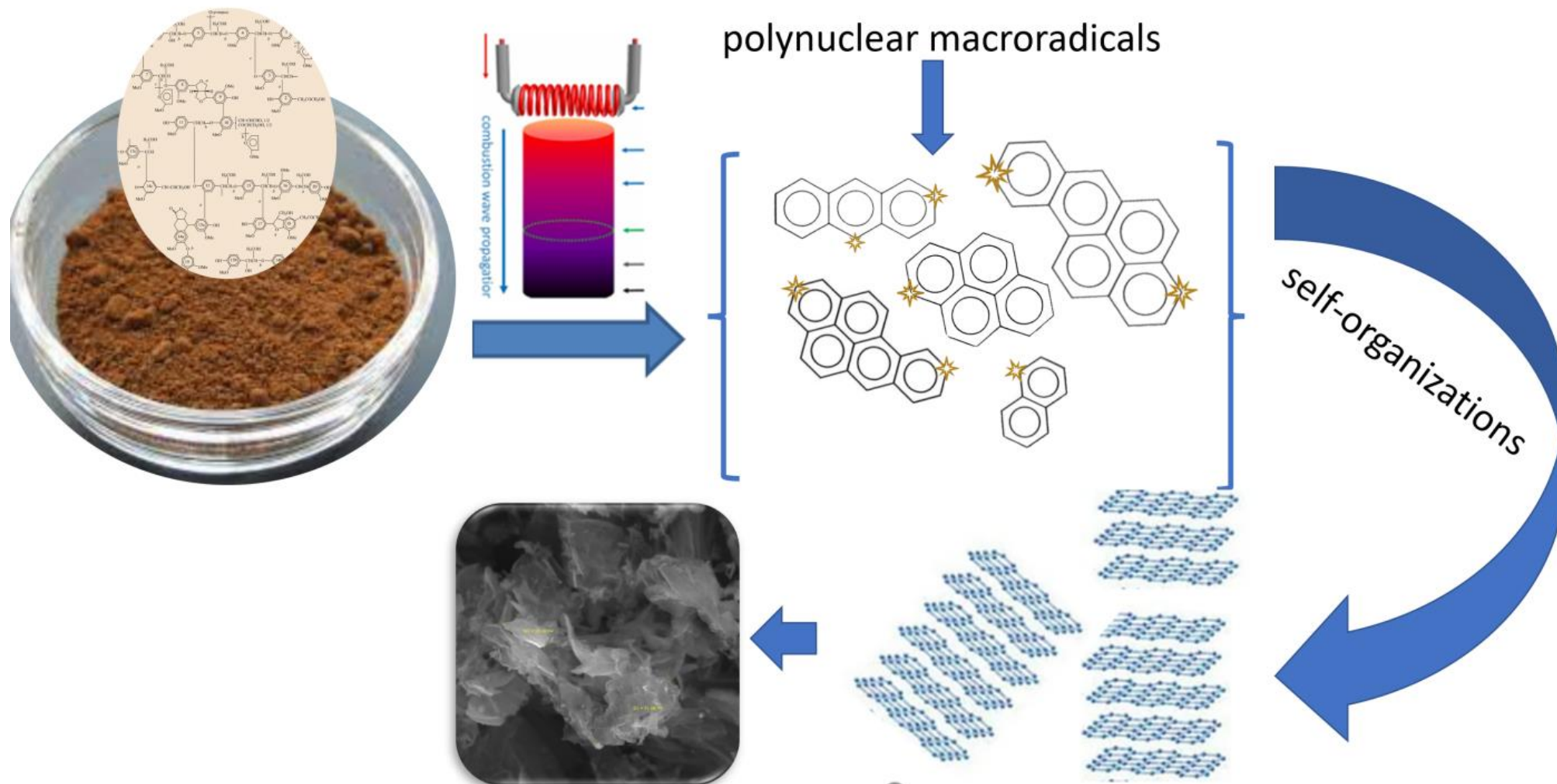


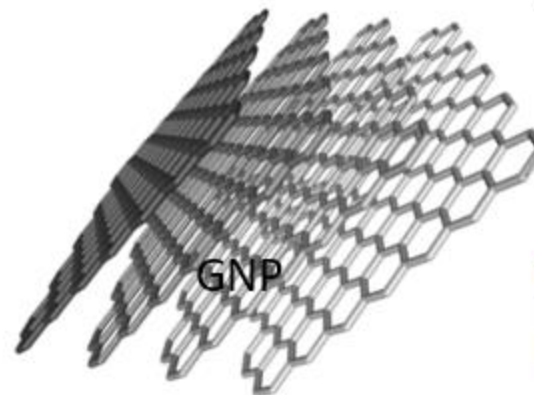
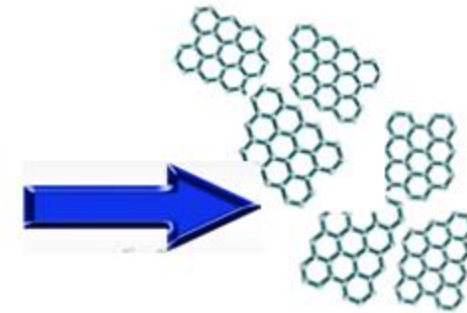
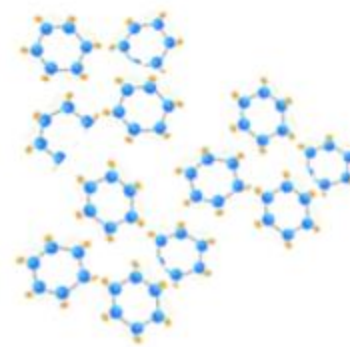
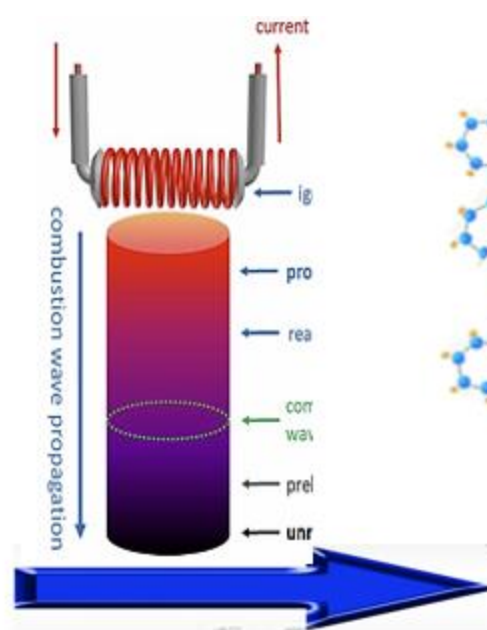
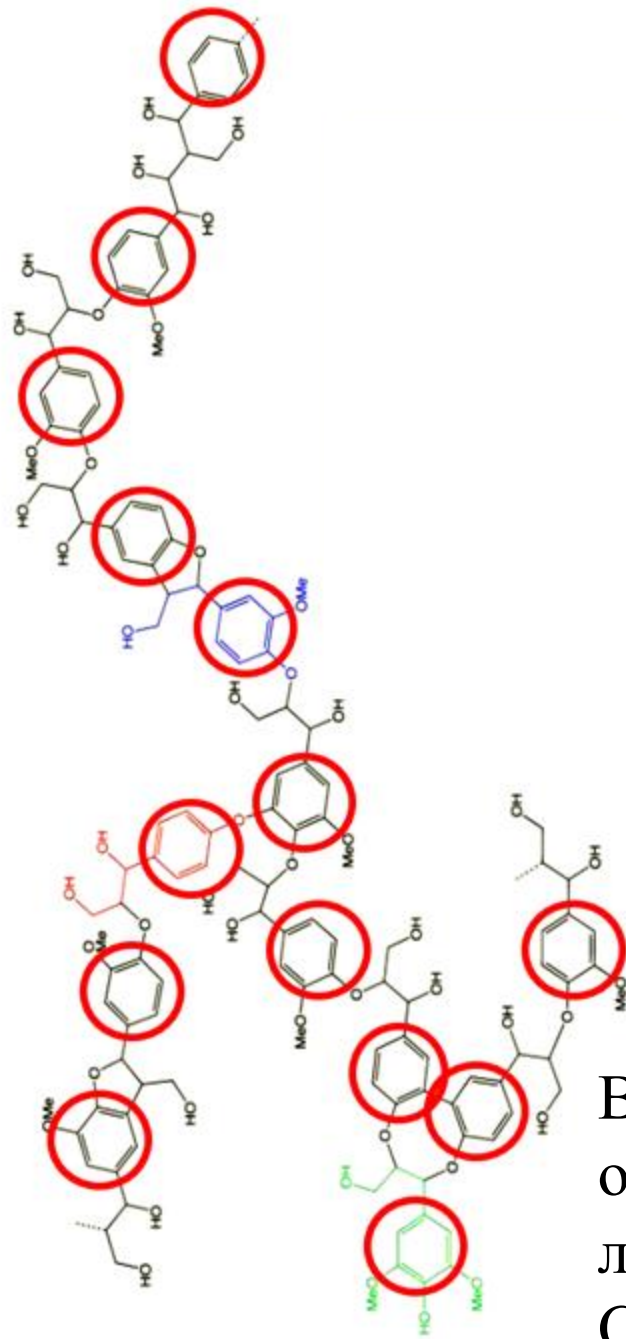
Рассматривая то общее, что входит в состав любого лигнина, выделяют три основных группы: паракумариловый спирт, конифериловый спирт, синапиловый спирт. Тогда наиболее общая структура лигнина может представлена как на рисунке





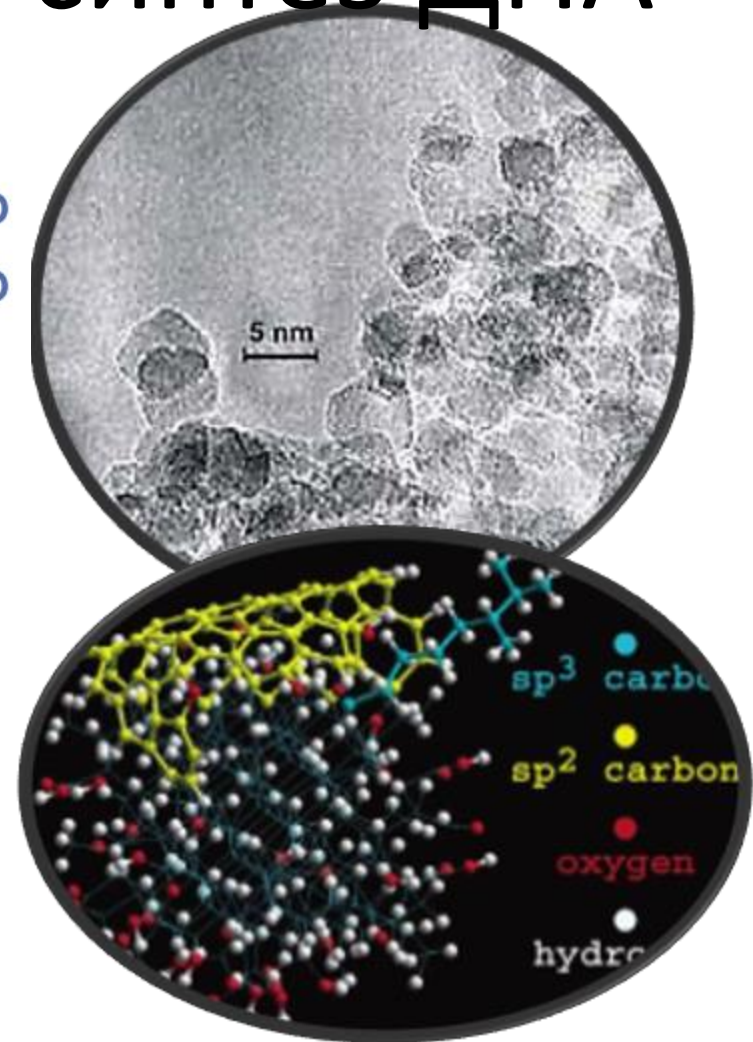
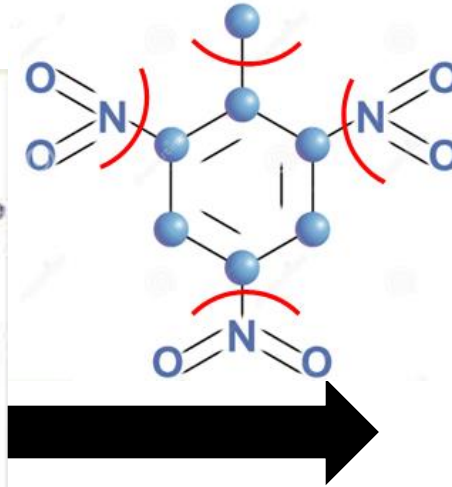
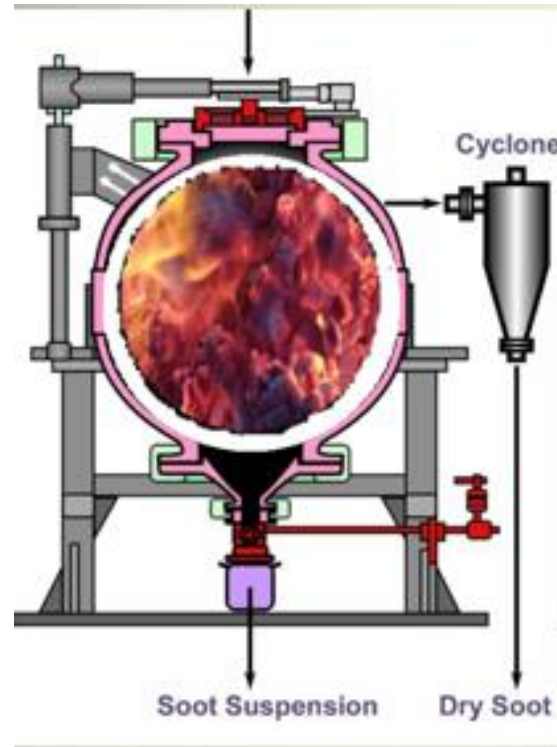
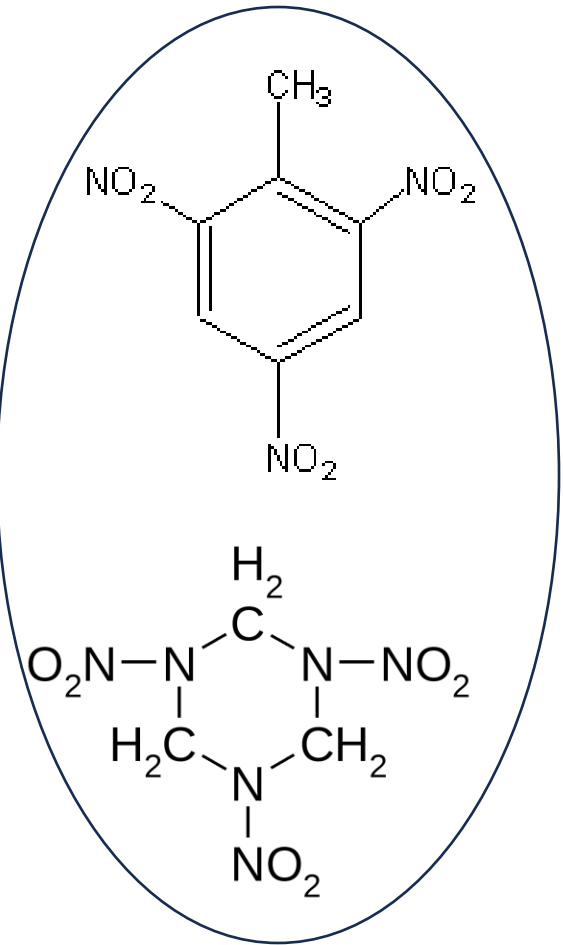
# Схема карбонизации биополимеров в условиях процесса СВЧ





Видимо, наличие такой общности и определяет получение однотипных  $sp^2$  графеновых структур при карбонизации лигнинов различного происхождения в условиях процесс СВС.

# Почему это возможно? Известен синтез ДНА



Детонационный синтез  
наноуглеродов - ДНА (3D) 16





# В.Б.Алесковский – ученый, опередивший эпоху нанотехнологий

**Информационно-энергетическая гипотеза квантового синтеза В.Б. Алесковского.**

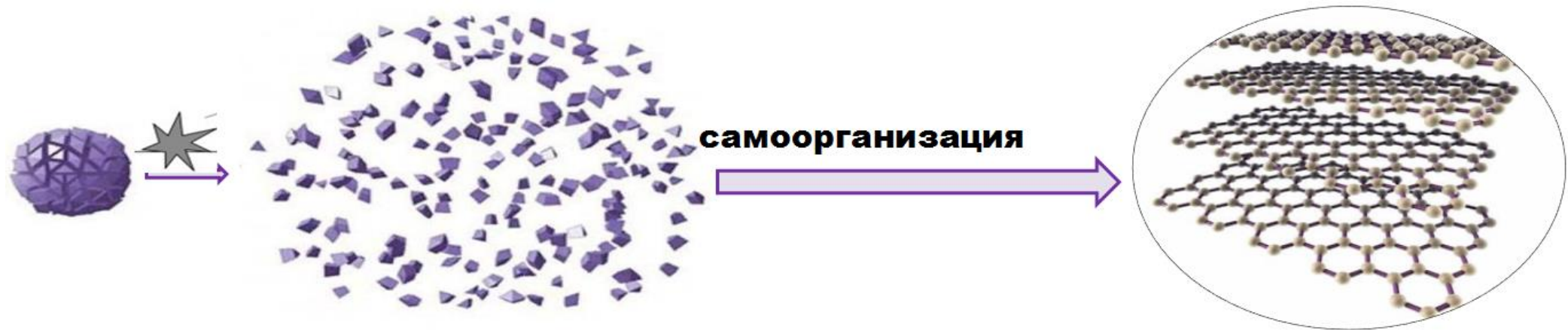


**Термодинамика необратимых процессов утверждает, что беспорядок, царящий в системе, находящийся в состоянии равновесия при достаточно большом удалении от точки равновесия уступает место порядку. Система приходит в стационарное дискретное неравновесное состояние, приобретая одну из её возможных случайных структур.**

**В.Б. Алесковский показал, что индивидуальная структура возникает не по воле случая, а под действием фактора порядка – информации.**



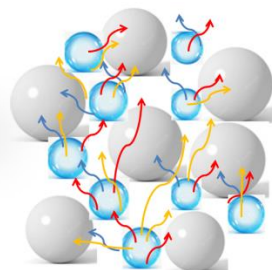
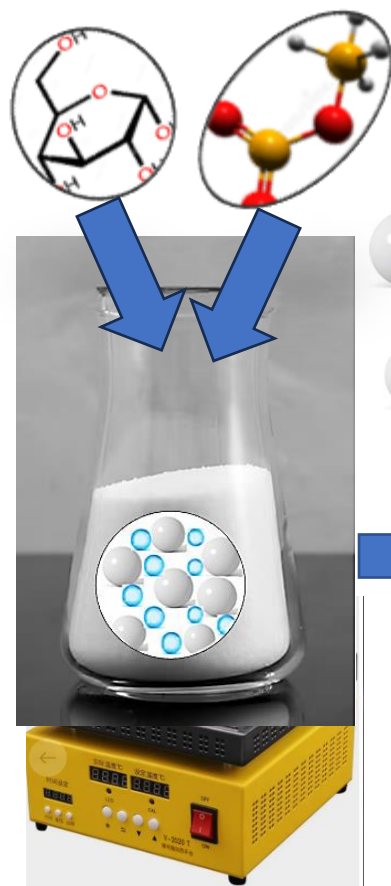
В дальнейшем В.Б. Алесковский показал, что индивидуальная структура возникает не по воле случая, а под действием фактора порядка – информации. Также им было показано, что затратив некоторое количество энергии вероятность, в принципе, любых событий можно повесить до единицы.



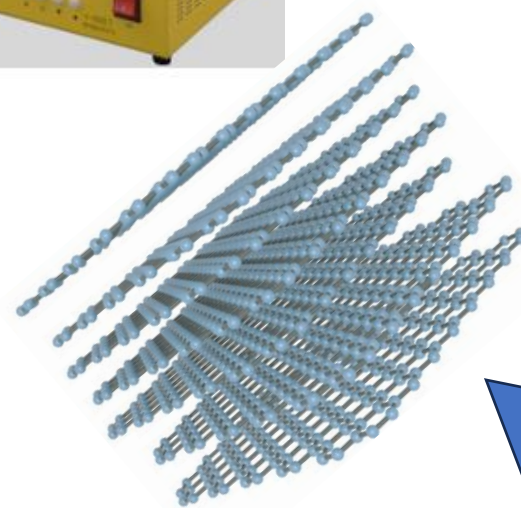
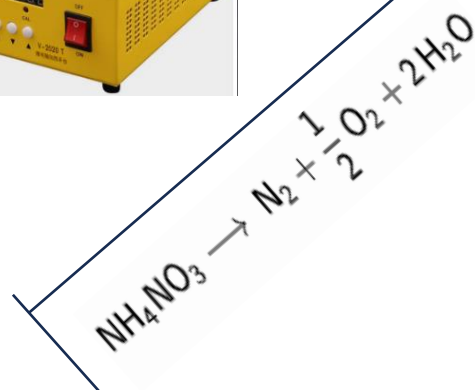
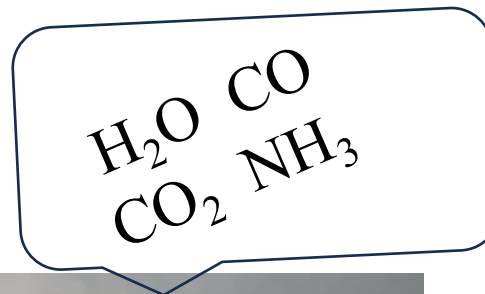
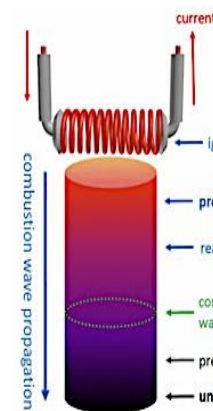
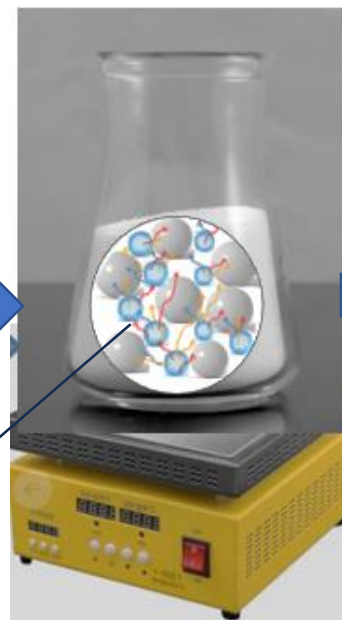
В.М. Глушков: «Информация в самом общем ее понимании представляет собою меру неоднородности распределения материи и энергии в пространстве и во времени, меру изменений, которыми сопровождаются все протекающие в мире процессы.

*Согласно академика Колмогорова  $I = \log_2 Z$ . С наибольшей вероятностью реализуется та функция распределения вероятности, которая соответствует наибольшему числу возможностей и тем самым несет наибольшую информацию.*

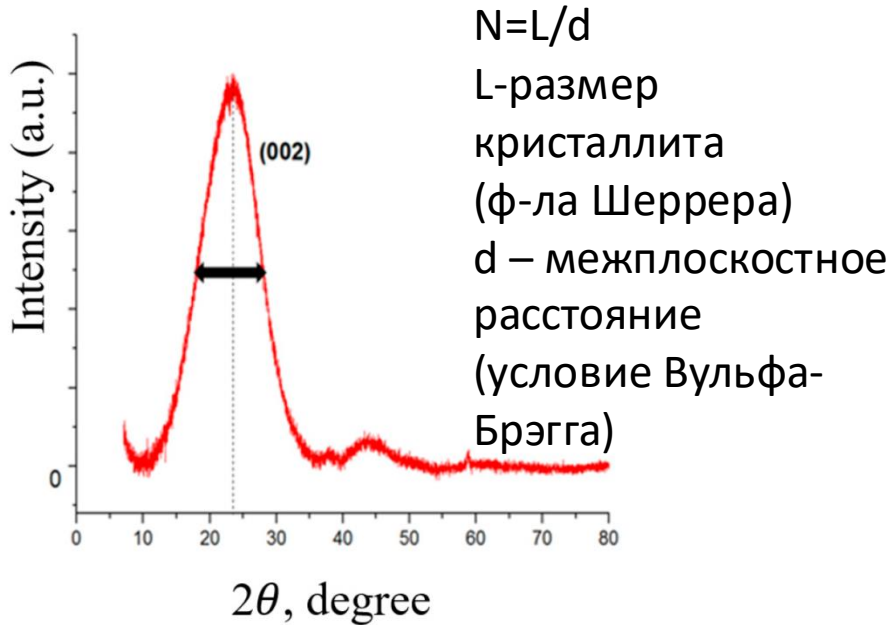
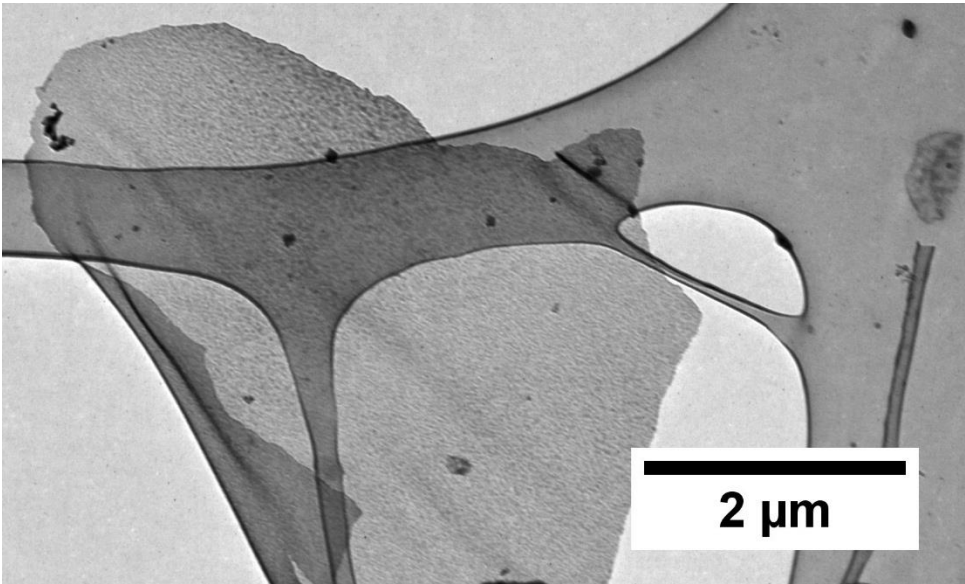
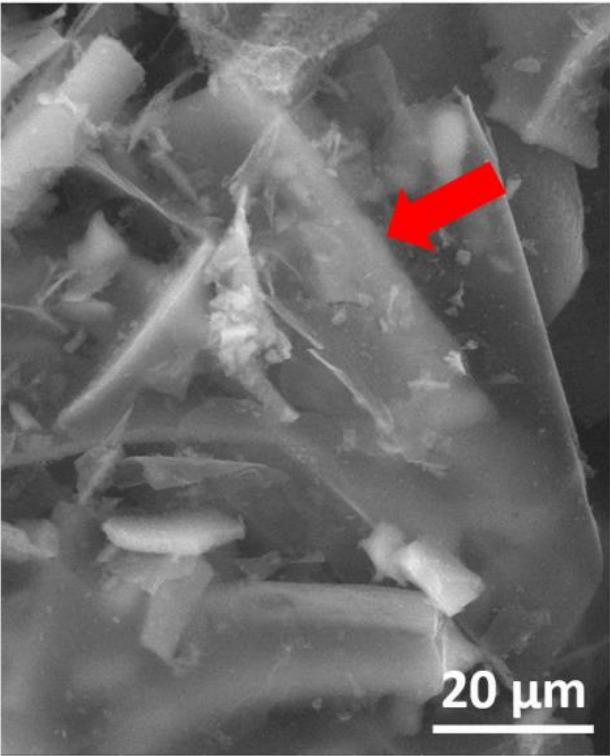
С другой стороны информация является мерой устранения неопределенности (энтропии), мерой организации системы



$T=220$

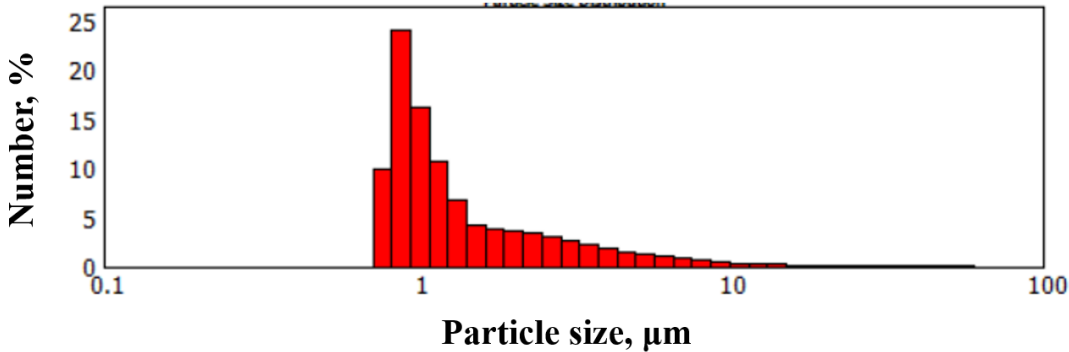


Параметры sp2 графеновых структур. На примере гидролизного ЛИГНИНА



Количество слоев < 5

Sample of FLG	Specific Surface, m <sup>2</sup> /g	True Density, g/cm <sup>3</sup>
From cellulose	672	2.13
From glucose	512	2.11
From Lignin	500	2.12



Voznyakovskii A, Vozniakovskii A, Kidalov S. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers. Nanomaterials. 2022; 12(4):657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>

Таблица 1. Химический состав образцов лигнина, мас %

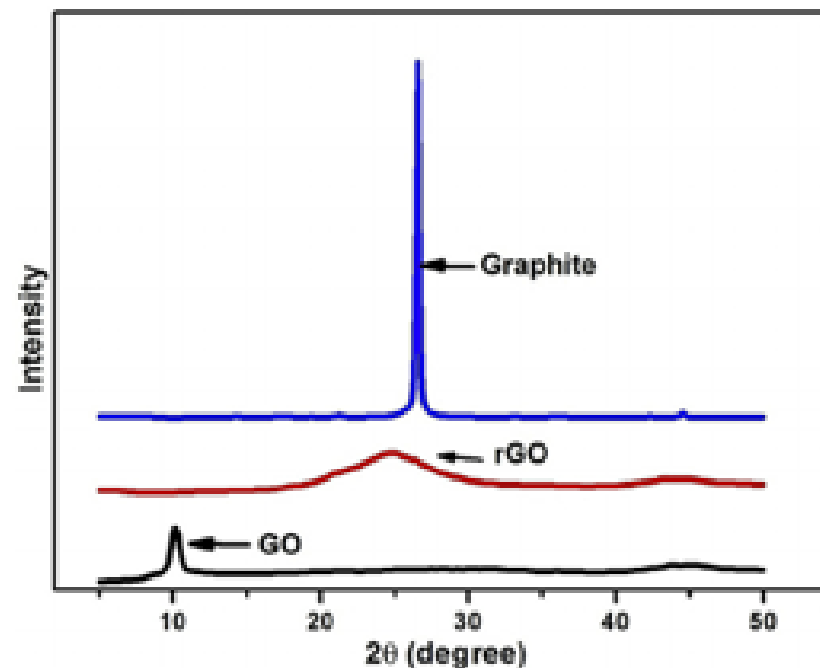
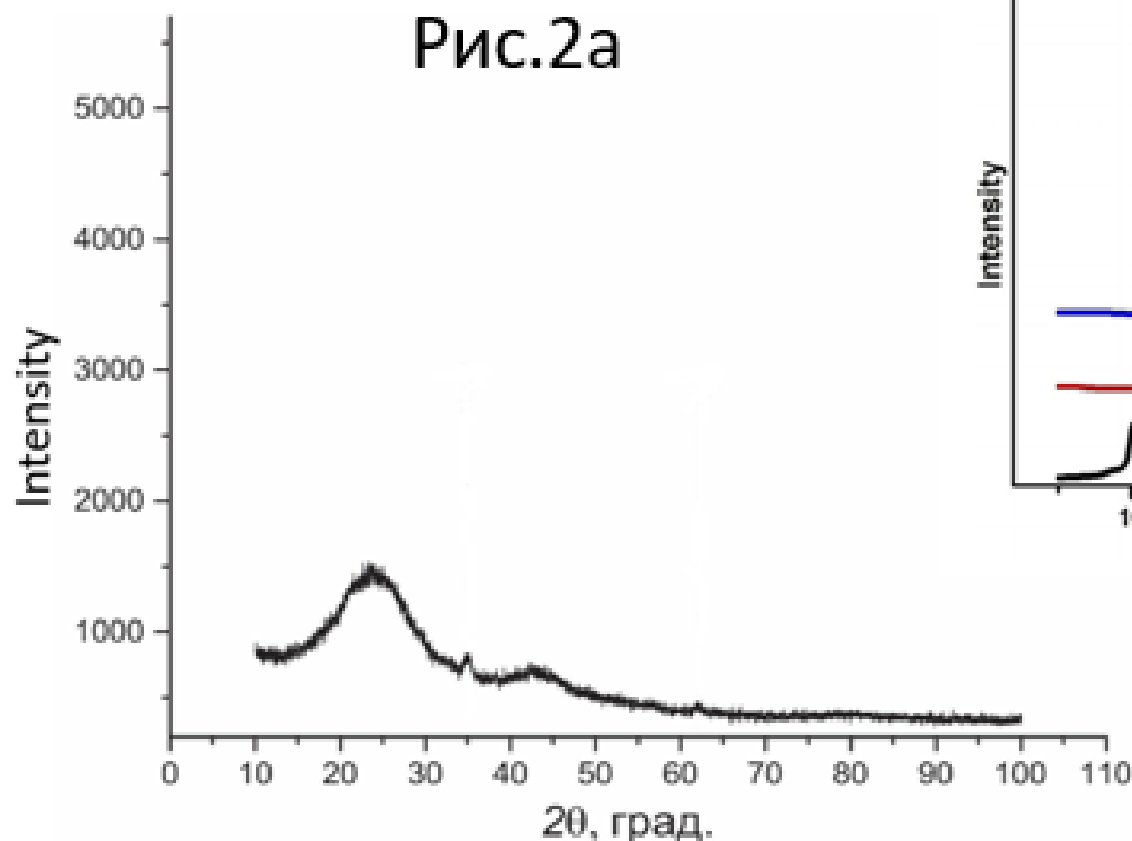
Образец	C	H	N	O	OH <sub>ph.</sub>	COOH	OCH <sub>3</sub>
L-1	58.6±2.1	6.4±0.6	0.07±0.013	34,9	1,9	2,0	19,3
L-2	60.8±2.1	6.7±0.6	0.38±0.08	32.1	2.5	3.0	19.7
L-3	63,9±2.1	5,7±0.6	0.13	30,3	2.9	3.5	14.5
L-4	63.0±2.0	5.9±0.6	0.1±0.02	31.0	2.8	2.9	12,6

Таблица 2. Химический состав карбонизированного лигнина %

Образец	C	N	O
CL-1	86,5±2.6	4,8±0.4	8,7
CL-2	86,5±2,3	4,6±0.3	8,9
CL-3	88,9±2.3	3,2±0.6	7,9
CL-4	87,9±2,5	4,1±0.2	8,0

# Наш продукт

Рис.2а



rGO – восстановленный  
оксид графена  
GO – оксид графена

Рентгеновская дифрактометрия

Mishra, S. K., Tripathi, S. N.,  
Choudhary, V., & Gupta, B.  
D. // Sensors and Actuators  
B: Chemical. – 2014. – V.  
199. – P. 190-200.



## Сопоставление данных таблиц 1 и 2 позволяет заключить:

После карбонизации содержание атомов С в карбонизированных продуктах значительно растет (в процентом отношении), по сравнению с составом исходного лигнина.

В свою очередь это позволяет предположить, что процесс карбонизации идет (по аналогии с детонационным синтезом) через отрыв боковых радикалов и формирования макрорадикалов гептагонов атомов углерода (цикло  $C_6^*$ ) с последующим формированием  $sp^2$  наноуглеродов – графеновых структур.

Содержание атомов кислорода в карбонизированном продукте практически в 1.7 раза меньше по сравнению с исходным лигнином. Из данных таблицы 1 можно заключить, что около 20-23% атомов кислорода из их общего количества входят в функциональные кислородсодержащие группы.

Поскольку атомное содержание кислорода в карбонизированных продуктах заметно больше расчета только на фенольные кольца, то можно предположить, что все атомы кислорода содержатся в терминальных группах графеновых структур. В противном случае, мы получали бы структуры аналогичные оксиду графена - GO, что не подтверждается проведенными дополнительно нашими спектральными исследованиями.

Parameter*	L-1	L-2	L-3	L-4	CL-1	CL-2	CL-3	CL-4
SSA-BET 1, m <sup>2</sup> /g	9.3	9,9	28,4	28.2	288	283	251	261
V $\Sigma$ -BET2, cm <sup>3</sup> /g	0.012	0,014	0,06	0.166	0,236	0,194	0,101	0.141
V $\Sigma$ -Vmeso3, cm <sup>3</sup> /g	0.012	0,013	0,03	0.105	0,109	0,050	0,035	0.007
V micro4 cm <sup>3</sup> /g	0,015	0,0021	-	0.0064	0,132	0,119	0,058	0.123
Micropores width5, nm	1,81	1,87	1,44	1.78	1,12	2,74	1,11	1.13
Pore width, BET 6, nm	5.3	5,7	-	23.6	3,3	2,7	-	2.2

Примечание: 1- удельная площадь поверхности (УПП) по Брунауэру-Эммету-Теллеру (SSA-BET – specific surface area according to Brunauer-Emmet-Teller) ;, 2 - суммарный объем пор по Брунауэру-Эммету-Теллеру (V $\Sigma$ -BET – total pore volume according to Brunauer-Emmet-Teller) ,

Таблица 3. Первое на что следует указать — это резкий рост удельной поверхности для карбонизированного продукта (почти в 30 раз). Это указывает на радикальную перестройку структурной организации исходного и карбонизированного продукта — формирование (как мы показали) графеновых структур в процессе карбонизации.

Анализ данных таблицы 3 также показывает, что удельная поверхность карбонизированных продуктов не коррелирует с удельной поверхностью исходных лигнинов. Также можно отметить, что удельная поверхность карбонизированных продуктов практически не зависит от природы прекурсора

# Выводы.

1. Карбонизация лигнинов различной природы в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза идет по единому механизму — срыв внешних радикалов от ароматического кольца с образованием цикломакрорадикалов с последующей самоорганизацией, приводящей к формированию  $sp^2$  графеновых структур независимо от их конкретной химической структуры.
2. Морфометрические параметры карбонизированных продуктов зависят от архитектуры макромолекул исходных лигнинов.