

УДК 546.26

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИЗ БИОПОЛИМЕРОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

© 2024 г. А. П. Возняковский^a, А. А. Возняковский^b, С. В. Кидалов^{b, *}

^aНаучно-исследовательский институт синтетического

каучука им. С.В. Лебедева, ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: kidalov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Обзор посвящен получению 2D-графеновых наноструктур (малослойного графена) по разработанной авторами методике карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В работе выполнен анализ и обобщение полученных экспериментальных и некоторых теоретических результатов, на основе которых предложена феноменологическая модель синтеза 2D-графеновых структур в условиях СВС. Основное внимание сфокусировано на результатах, полученных за последние 10 лет. Рассмотрены перспективы проводимых исследований по карбонизации биополимеров. Особое внимание уделено областям исследований, которые, как ожидается, будут наиболее интересными для практического применения малослойного графена в ближайшем будущем.

Ключевые слова: графеновые наноструктуры, малослойный графен, биополимеры, лигнин, кора

DOI: 10.31857/S0044457X24030075 **EDN:** YEKYUO

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что первая работа по получению графеновых 2D-наноструктур опубликована еще в 1958 г. [1], т.е. задолго до открытия других аллотропных форм наноматериала, исследователи еще долго не проявляли значительного интереса к данному классу материалов. Однако все изменилось после того, как пионерская работа А. Гейма и К. Новоселова, посвященная выделению графена механической эксфолиацией из графита, была отмечена Нобелевской премией. Это побудило множество научных групп к постановке работ по синтезу и изучению свойств графена, а также поиску областей его практического применения. В ходе проведенных в мире исследований было установлено, что графен обладает рекордными физическими характеристиками: его теплопроводность составляет ~5000 Вт/(м К) [2], модуль Юнга достигает 1 ТПа [3], а удельная поверхность оценивается величиной порядка 2630 м²/г [4]. Побочным результатом развития и совершенствования методик синтеза графена явилось получение семейства графеновых наноструктур (ГНС) – углеродных наноматериалов, состоящих из двух и более слоев графена. В свою очередь, наличие доступных для междисциплинарных исследований ГНС, различаю-

щихся по своим морфометрическим параметрам, что является следствием разнообразных подходов к их синтезу, привело к необходимости классификации таких материалов. В результате в 2019 г. был выпущен первый стандарт ISO [5], который к графеновыми наноструктурам отнес материалы, состоящие не более чем из 10 слоев графена. Согласно этому стандарту, различают однослойный графен (single layer graphene), малослойный графен, содержащий не более 5 слоев (few-layer graphene), и многослойный графен, имеющий не более 10 слоев (multi-layer graphene). Если материал содержит более 10 слоев графена, то его характеристики уже сравнимы со свойствами обычных макроматериалов, что было показано экспериментально в работе [6]. Помимо количества слоев к основным характеристикам графеновых наноструктур были отнесены латеральные размеры частиц, элементный состав (в первую очередь соотношение атомов углерода и кислорода), наличие/отсутствие поверхностных групп, а также дефектность (рис. 1).

Все методики синтеза ГНС можно разделить на две основные группы: “сверху-вниз” (“top-down”) и “снизу-вверх” (“bottom-up”). В первом случае (“сверху-вниз”) синтез ГНС проводят из материала,

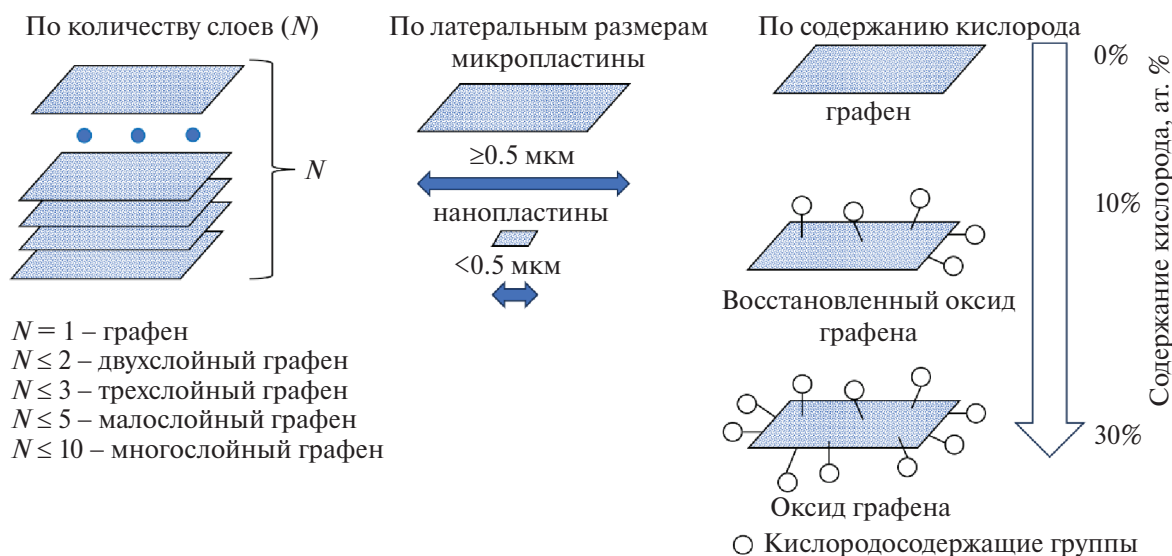


Рис. 1. Основные характеристики графеновых наноструктур.

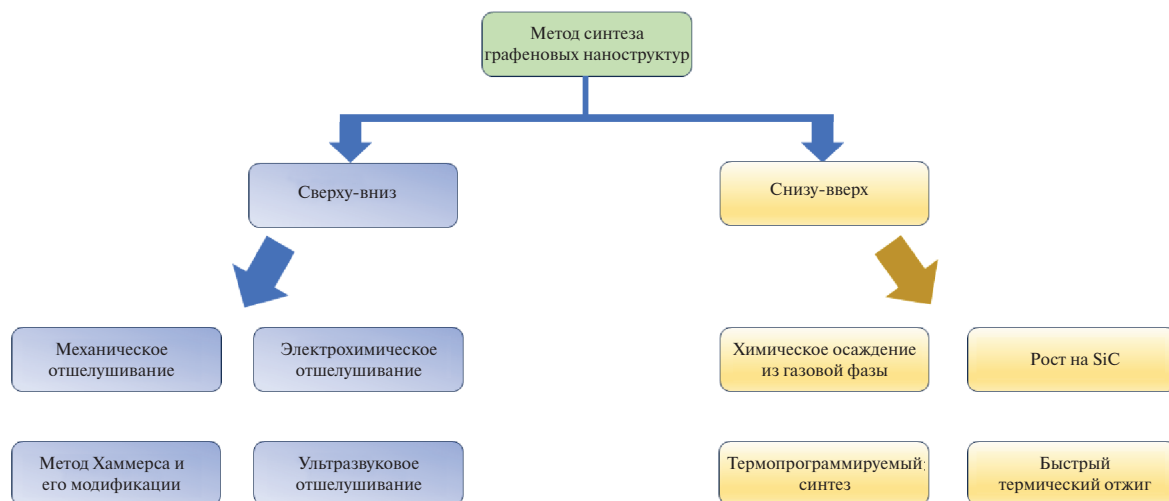


Рис. 2. Методы синтеза графеновых наноструктур.

который изначально содержит ГНС, в первую очередь из графита. Наиболее известными методами данного способа синтеза ГНС являются метод Хаммера и его модификации [7], метод ультразвукового отщепления с использованием ПАВ [8], метод электрохимического отшелушивания [9], а также метод механического отшелушивания [10].

Во втором случае (“снизу-вверх”) ГНС получают из углеродсодержащего материала, не содержащего ГНС. Наиболее распространенными методами данного способа синтеза ГНС являются метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition (CVD)) [11], метод роста графена на поверхности неорганического соединения кремния с углеродом – монокристаллической подложки карбида кремния (SiC) [12, 13], метод термопрограммируемого синтеза графена [14], а также синтез

тонких пленок графена методом быстрого термического отжига [15]. На рис. 2 представлены основные методики синтеза ГНС.

Ключевым достоинством подхода “сверху-вниз” является возможность синтеза относительно больших объемов материала в виде порошка с приемлемой для практического применения себестоимостью. Например, одна из наиболее популярных методик синтеза, основанная на ультразвуковом отщеплении слоев графена от графита с использованием ПАВ, позволяет получать килограммы ГНС. Однако полученные этим способом ГНС часто имеют высокую дефектность, что негативно сказывается на их свойствах и конечной эффективности практического применения. Кроме того, свойства конечных ГНС в заметной мере зависят от конкретных особенностей структуры используемого в качестве прекурсора

природного графита, что приводит к плохой воспроизводимости свойств полученных в результате синтеза ГНС. Следует учитывать, что часть методик синтеза ГНС требует использования высокотоксичных реагентов, от которых ГНС необходимо отмывать после синтеза, а полученные сточные воды утилизировать. Следовательно, эти методики не отвечают современным жестким требованиям к экологической безопасности технологий.

Существующие методики, основанные на подходе “снизу-вверх”, позволяют получать ГНС, характеризующиеся низкой дефектностью и высокой воспроизводимостью. По этим методикам ГНС могут быть получены как в виде пленок на различных подложках, так и в виде отдельных частиц. Однако производительность данных методик является невысокой, а сами методики требуют дорогостоящего специального оборудования. Дополнительной трудностью является необходимость отделять графен от подложки без нарушения его структуры.

В результате, несмотря на множество работ, в которых была продемонстрирована высокая эффективность использования ГНС в различных областях практического применения, таких, например, как полимерные композиты [16], металлокомпозиты [17], керамические композиты [18], суперконденсаторы [19], каталитические системы [20], его внедрение в реальное промышленное производство новых материалов до настоящего времени остается под вопросом.

Для устранения недостатков известных методик получения графена, негативно влияющих на качество продукта и его свойства, была разработана методика, позволяющая синтезировать большие объемы малослойного графена (МГ) и при этом обеспечивающая необходимый уровень качественных показателей. Метод основан на карбонизации биополимеров циклического строения в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Поскольку этот метод находится в постоянном развитии и, несмотря на свою перспективность, еще мало распространен, рассмотрим его более подробно.

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Накопленный опыт исследователей показывает, что, используя экстремальные условия синтеза (высокие давление и температуру), можно получать различные углеродные наноматериалы. Например,

еще в 1962 г. российскими учеными К.В. Волковым, В.В. Даниленко и В.И. Елиным был разработан метод синтеза наноуглеродного материала — наноалмазов детонационного синтеза — за счет высоких давления и температуры, получаемых в условиях детонации [21]. Было показано, что вследствие огромного давления (до 30 ГПа) и высокой температуры (до 4000 К) происходит разрушение структуры исходных взрывчатых веществ до углеродных остовов или даже отдельных атомов углерода с последующей конденсацией углерода в наноалмаз при спаде давления и падении температуры во взрывной камере [22].

Разработанная методика получения порошков МГ, описанию которой посвящена данная статья, основана на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Под методом СВС понимают процесс перемещения спиновой волны сильной экзотермической реакции по смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи по механизму разветвленно-цепного воспламенения [23]. Разветвленно-цепное воспламенение, в отличие от теплового, вызвано лавинным размножением активных промежуточных продуктов (свободных атомов, радикалов и иногда также возбужденных частиц) в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой [24]. Такой механизм обеспечивает протекание реакции в узкой зоне, перемещающейся по веществу за счет теплопередачи после локального инициирования реакции в слое холодной смеси реагентов, не подвергающейся нагреву по объему вещества.

В частности, известно несколько работ, в которых используется методика СВС для получения 2D-графеновых наноструктур [25–29]. В качестве прекурсоров авторы этих работ использовали неорганические соли (сульфат и карбонат магния, карбонат кальция), некоторые органические соединения (карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), глюкоза), а также использовали прием восстановления газообразных оксидов углерода (CO , CO_2).

Согласно разработанной авторами этой статьи методике СВС, в качестве исходного сырья для синтеза МГ можно применять различные биополимеры циклического строения (глюкозу, целлюлозу, крахмал и т.д.), а также различные отходы, такие как лигнин, кору деревьев, стебли борщевика [30], поскольку в своем составе они также имеют циклические биополимеры. На рис. 3 представлена общая схема получения МГ в условиях СВС.

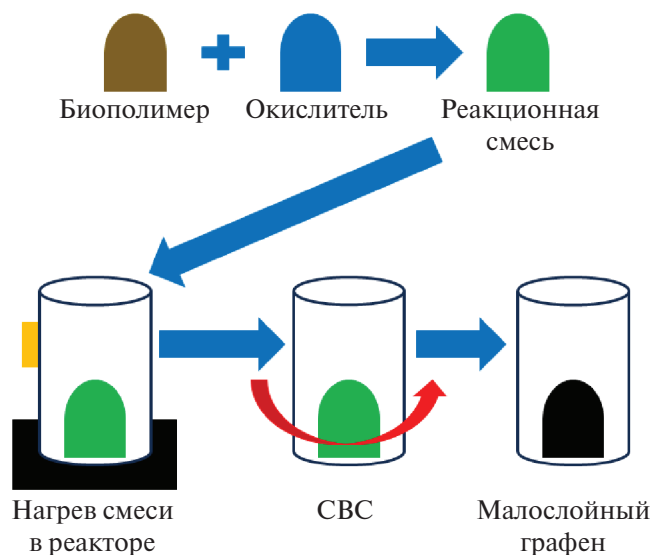


Рис. 3. Принципиальная схема синтеза МГ методом СВС.

Далее полученный по указанной методике СВС МГ для удобства будет обозначаться как SHSG. Рассмотрим механизм синтеза SHSG в условиях процесса СВС [31]. За счет воздействия высокотемпературной волны, возникающей в результате СВС,

происходит деструкция молекул биополимера до углеродных примитивов, в том числе до углеродных гексагонов с раскрытыми связями, с последующей самоорганизацией в графеновые плоскости. На рис. 4 представлена модель синтеза SHSG в условиях СВС из глюкозы.

ИССЛЕДОВАНИЕ SHSG

Наиболее наглядным методом исследования углеродных наноматериалов является электронная микроскопия. На рис. 5 представлены электронные фотографии синтезированного SHSG. Видно, что полученный SHSG представляет собой плоские частицы нанометровой толщины.

Согласно стандарту ISO, ключевым параметром ГНС является количество слоев, из которых они состоят. Для определения количества слоев в ГНС используют ряд взаимодополняющих методик исследования: электронную и атомно-силовую микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света. Однако данные методики позволяют охарактеризовать отдельные частицы, а не весь объем материала, что приемлемо для ГНС в виде пленок и отдельных частиц нанесенных, например,

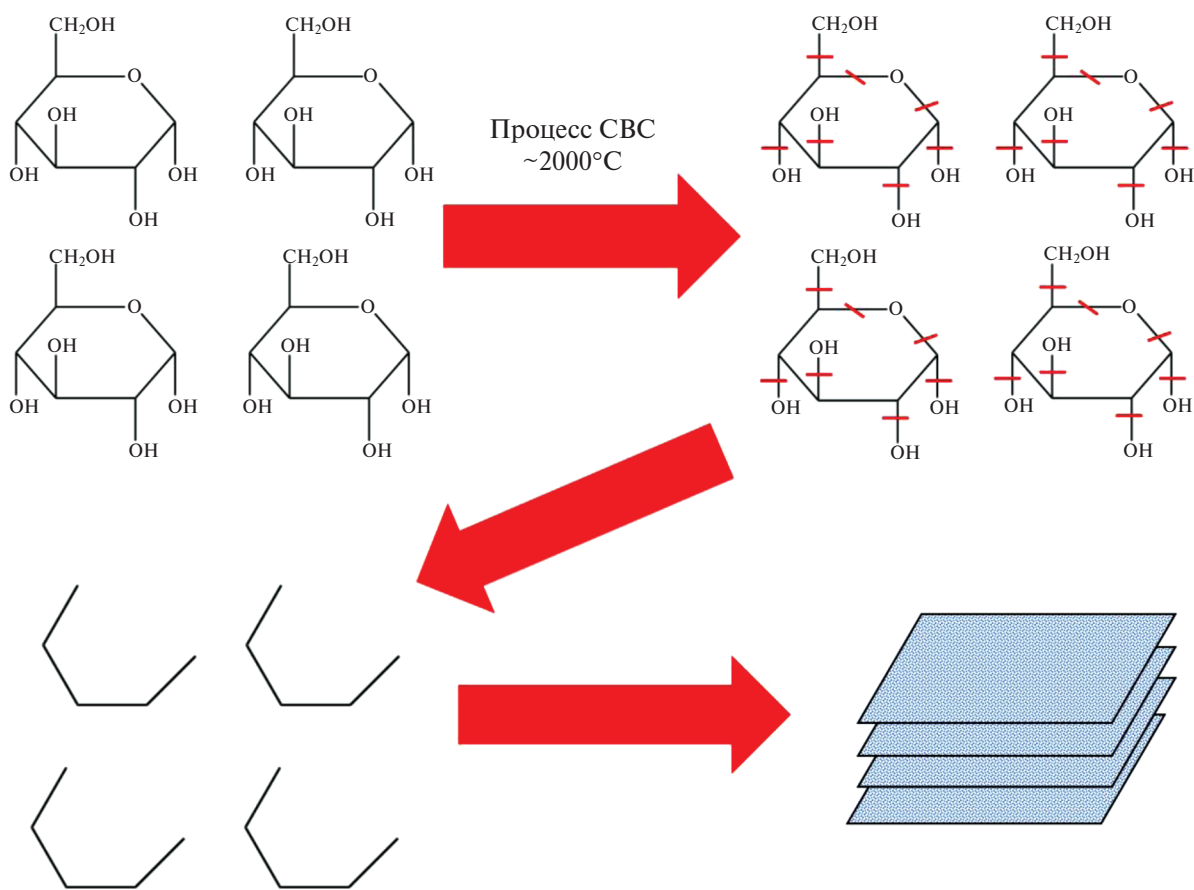


Рис. 4. Схема синтеза SHSG методом СВС из глюкозы.

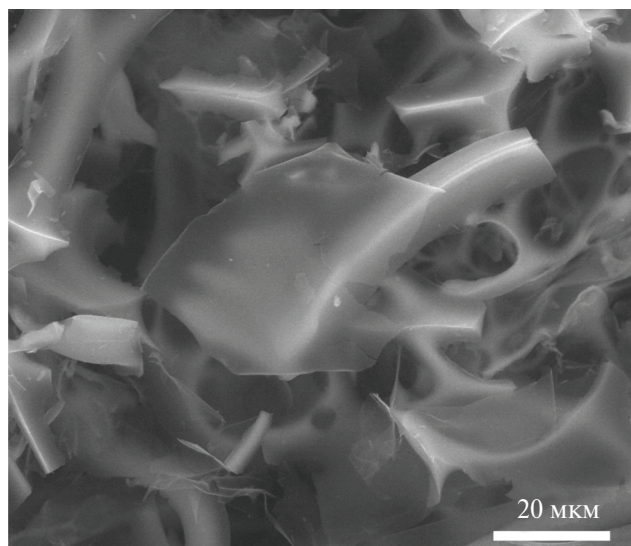


Рис. 5. Электронное изображение МГ, синтезированного методом СВС из глюкозы.

Таблица 1. Сводные характеристики SHSG

Характеристика	Метод	Значение	Ссылка
Элементный состав	SEM-EDAX	Углерод 95–97% Кислород 3–5%	[33]
Количество слоев	Рентгеноструктурный анализ	Не более 5	[32]
Латеральные размеры	Метод лазерной дифракции	1–10 мкм	[33]
Состав функциональных групп	ИК-Фурье-спектрометрия	–ОН, С=О	[33]
Удельная площадь поверхности	Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ)	200–680 м ² /г	[33]

на какую-либо подложку, но не в виде порошка, который состоит из миллионов отдельных частиц. Для характеристики всего ансамбля частиц ключевую роль играют усредненные параметры. Поэтому для исследования ГНС в виде порошка оптимально использовать рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Определяя содержание различных фаз в порошке, размер кристаллита, а также межплоскостное расстояние для слоев графена, можно получить информацию об усредненном количестве слоев ансамбля частиц ГНС в пробе с высокой точностью. Этими методами анализа было показано, что синтезированный с использованием методики

СВС из различных биополимеров SHSG состоит не более чем из 5 слоев графена [32].

Для оценки латеральных размеров частиц SHSG может быть использован метод лазерной дифракции. В табл. 1 представлены основные характеристики SHSG.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТОУНА–УЭЛЬСА В SHSG

Одним из наиболее важных параметров любого углеродного наноматериала является его дефектность, т.е. нарушение базовой структуры, которая значительно влияет на физические и физико-химические свойства материала и, соответственно, на эффективность его использования в различных областях. Не стали исключением и графеновые наноструктуры, которые в зависимости от методики синтеза могут содержать различные структурные дефекты: вакансии, атомы внедрения, атомы замещения и т.д. [34]. Одним из таких дефектов являются дефекты Стоуна–Уэльса (С–У). Дефект С–У, представляющий собой соединенные углеродные кольца с пятью и семью атомами углерода, возникает благодаря повороту на 90° соседних атомов углерода относительно их центра (рис. S1).

Дефекты С–У, как и дефекты других типов, могут значительно ухудшать свойства ГНС [35], что напрямую снижает эффективность их использования в различных областях [36].

Обычно для оценки дефектности ГНС применяют спектроскопию комбинационного рассеяния света. Анализируя комбинационное рассеяние спектра ГНС, а именно интенсивность и положение полос, можно оценить дефектность ГНС. Однако данная методика не позволяет количественно определить концентрацию дефектов С–У во всем объеме материала. Для решения этой проблемы авторами данной статьи была разработана химическая методика определения концентрации дефектов С–У в 2D-углеродных наноматериалах, основанная на рассмотрении дефектов С–У как диенофилов [37]. Методика основана на реакции [4+2]-циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера). В ходе эксперимента к заранее приготовленной суспензии/взвеси углеродного наноматериала при перемешивании добавляют известный объем метилстирола. Измеряя убыль метилстирола в полученном растворе (за счет прохождения реакции Дильса–Альдера по дефектам С–У), можно количественно определить концентрацию дефектов С–У. Точность определения концентрации дефектов С–У зависит от точности методики определения убыли метилстирола. Так, при использова-

нии метода жидкостной хроматографии точность определения достигает 10^{-5} моль/г. В случае, если известна удельная поверхность исследуемого углеродного наноматериала, можно оценить концентрацию дефектов C—У на единицу поверхности.

В ходе разработки данной методики было установлено, что SHSG, в отличие от других углеродных наноматериалов, таких как одностенные углеродные нанотрубки и восстановленный оксид графена, не содержит дефекты C—У в пределах чувствительности использованной для экспериментов газожидкостной хроматографии (табл. S1).

ПРИМЕНЕНИЕ SHSG

Одним из самых перспективных направлений использования ГНС является очистка пресной воды от высокотоксичных веществ, в частности от радионуклидов [38] и микотоксинов [39].

В работе [40] было показано, что SHSG способен эффективно очищать воду от таких радионуклидов, как уран-238 и торий-232 (сорбция до 100%). Важным достоинством материала SHSG оказалось практически полное отсутствие десорбции радионуклидов с поверхности SHSG даже при промывке растворами слабых кислот.

Не меньшую эффективность SHSG показал и в отношении очистки воды от микотоксина Т-2. Было установлено, что SHSG может сорбировать до 100% микотоксина из практически важной среды, имитирующей среду желудочно-кишечного тракта, в то время как десорбция не превышает 1% [41].

Не меньший интерес представляет использование ГНС как матрицы, для создания высокоэффективных каталитических систем путем нанесения катализатора на поверхность ГНС [42, 43]. В работе [44] было показано, что катализатор Спайера ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нанесенный на SHSG, сохраняет свою каталитическую активность в течение пяти циклов использования, а также может храниться без снижения каталитических характеристик не менее 1 года.

ГНС также могут быть использованы для создания новых высокоэффективных электронных компонентов, в частности суперконденсаторов [45, 46]. В работе [47] было показано, что суперконденсаторы на основе SHSG имеют удельную емкость 65 Ф/г для скорости 200 мВ/с и 170 Ф/г для скорости 5 мВ/с, что значительно выше удельной емкости суперконденсатора на основе коммерческого активированного угля (35 и 65 Ф/г для таких же скоростей соответственно). Суперконденсаторы на основе SHSG показали также высокую циклическую стабильность — снижение емкости после 1000 циклов составило всего 4%.

Перспективным применением ГНС в электронике является создание высокоэффективных холодных полевых эмиттеров за счет использования эффекта низкопороговой полевой эмиссии [48, 49]. В работе [50] было показано, что при использовании электрического поля в 1 В/мкм наблюдается полевая эмиссия электронов из катода, покрытого SHSG, в то время как для катода без покрытия эта величина составляет 10^3 В/мкм.

ГНС могут использоваться также для повышения характеристик пиротехнических составов (создание эффективных лазерных детонаторов [51, 52]). В работе [53] было показано, что добавление 2.5 мас. % SHSG к пиротехническому составу позволило инициировать его горение с помощью лазера существенно меньшей мощности (1 Вт, 450 нм, время импульса 10 мс), чем для запуска горения в немодифицированном пиротехническом составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методика синтеза малослойного графена из циклических биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет решить одну из основных проблем, затрудняющих внедрение графеновых наноструктур в промышленность, а именно — позволяет синтезировать большие объемы материала высокого качества с низкой себестоимостью. Проведенные испытания синтезированного методом СВС МГ показали высокую эффективность его использования в различных областях техники.

Таким образом, разработанная методика синтеза МГ в условиях процесса СВС может стать технологией, которая позволит сделать применение графеновых наноструктур рентабельным и проложит путь к практической реализации потенциала графеновых наноструктур в массовом производстве.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-79-10254.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030075>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
2. *Balandin A.A., Ghosh S., Bao S. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 3. P. 902.
<https://doi.org/10.1021/nl0731872>
3. *Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
4. *Zhu Y., Murali S., Cai W. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 35. P. 3906.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
5. ISO/TR 19733:2019 Nanotechnologies — Matrix of properties and measurement techniques for graphene and related two-dimensional (2D) materials, <https://www.iso.org/standard/66188.html>
6. *Eletskii A.V.* // Physchem. 2022. V. 2. P. 18.
<https://doi.org/10.3390/physchem2010003>
7. *Таратайко А.В., Мамонтов Г.В.* // Вестник Томск. гос. ун-та. Сер. Химия. 2023. № 30. С. 67.
<https://doi.org/10.17223/24135542/30/6>
8. *Gu X., Zhao Y., Sun K. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 58. P. 104630.
<https://doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2019.104630>
9. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
<https://doi.org/10.1126/science.1102896>
10. *Huang Y., Pan Y.H., Yang R. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 2453.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-16266-w>
11. *Deng B., Liu Z., Peng H.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 1800996.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.0>
12. *Давыдов В.Ю., Усачев Д.Ю., Лебедев С.П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 8. С. 1116.
13. *Лебедев С.П., Елисеев И.А., Давыдов В.Ю. и др.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 18. С. 64.
14. *Коваленко С.Л., Павлова Т.В., Андрющенки Б.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 3. С. 170.
15. *Prekodravac J., Marković Z., Jovanović S. et al.* // Synth. Met. 2015. V. 209. P. 461.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.08.015>
16. *Kumar A., Sharma K., Dixit A.R.* // Carbon Lett. 2021. V. 31. № 2. P. 149.
<https://doi.org/10.1007/s42823-020-00161-x>
17. *Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распоиенко Д.Ю. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 12. С. 1297.
18. *Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1839.
19. *Горшков Н.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 388.
20. *Шаповалов С.С., Попова А.С., Иони Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1519.
21. *Даниленко В.В.* // Физика тв. тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 581.
22. *Долматов В.Ю.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
23. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокине-тику. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
24. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
25. *Miao Q., Wang L., Liu Z. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 21832.
<https://doi.org/10.1038/srep21832>
26. *Miao Q., Wang L., Liu Z. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 5877.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-06224-w>
27. *Dabrowska A., Huczko A.* // Phys. Status Solidi B. 2018. V. 255. P. 1800194.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201800194>
28. *Huczko A., Łabędź O., Dabrowska A. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2015. V. 252. P. 2412.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201552233>
29. *Wang L., Wei B., Dong P. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 462.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.075>
30. *Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Возняков-ский А.А. и др.* // Экологическая химия. Т. 29. № 4. С. 190.
31. *Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V.* // Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct. 2022. V. 30. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.1080/1536383x.2021.1993831>
32. *Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 4. P. 657.
<https://doi.org/10.3390/nano12040657>
33. *Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 869.
34. *Bhatt M.D., Kim H., Kim G.* // RSC Adv. 2022. V. 12. № 33. P. 21520.
<https://doi.org/10.1039/d2ra01436j>
35. *Malekpour H., Ramnani P., Srinivasan S. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. № 30. P. 14608.
<https://doi.org/10.1039/c6nr03470e>
36. *Haghighi M., Khodadadi A., Golestanian H. et al.* // Polym. Polym. Compos. 2021. V. 29. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.1177/0967391120929075>
37. *Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 5. P. 883. <https://doi.org/10.3390/nano12050883>
38. *Wang X., Yu S., Jin J. et al.* // Sci. Bull. 2016. V. 61. № 20. P. 1583.
<https://doi.org/10.1007/s11434-016-1168-x>

39. Bytesnikova Z., Adam V., Richtera L. // *Food Control*. 2021. V. 121. P. 107611.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107611>
40. Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Vozniakovskii A.A. et al. // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 2020. V. 28. № 3. P. 238.
<https://doi.org/10.1080/1536383x.2019.1686627>
41. Возняковский А.П., Карманов А.П., Кочева Л.С. и др. // *Журн. тех. физики*. 2022. Т. 92. № 7. С. 805.
42. Чесноков В.В., Лисицын А.С., Соболев В.И. и др. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 472.
43. Ye D., Huang R., Zhu H. et al. // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1039/c8qo00941d>
44. Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Калинин А.В. и др. // *Экологическая химия*. 2020. Т. 90. № 10. С. 1627.
45. Lakra R., Kumar R., Sahoo P.K. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. V. 133. P. 108929.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108929>
46. Мианкушки Х.Н., Седги А., Багшахи С. // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 5. С. 599.
<https://doi.org/10.1134/s0424857019050098>
47. Vozniakovskii A.A., Smirnova E.A., Apraksin R.V. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. P. 2368.
<https://doi.org/10.3390/nano13162368>
48. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. № 20. С. 44.
49. Lepetit B. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 14. P. 144302.
<https://doi.org/10.1063/5.0047771>
50. Voznyakovskii A.P., Fursei G., Vozniakovskii A. et al. // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 2022. V. 30. № 1. P. 53.
<https://doi.org/10.1080/1536383x.2021.1995366>
51. Ar G., Dhas A.M., Pawar R.B. et al. // *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2022. V. 47. № 11. P. e202200098.
<https://doi.org/10.1002/prep.202200098>
52. Илюшин М.А., Ведерников Ю.Н., Возняковский А.П. и др. // *Российский хим. журнал*. 2021. Т. 65. № 3. С. 19.
<https://doi.org/10.6060/rcj.2021653.2>
53. Ilyushin M.A., Voznyakovskii A.P., Shugalei I. et al. // *Nanomanufacturing*. 2023. V. 3. № 2. P. 167.
<https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing3020011>

PRODUCTION OF FEW-LAYER GRAPHENE BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS FROM BIOPOLYMERS: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION

A. P. Voznyakovskii^a, A. A. Vozniakovskii^b, and S. V. Kidalov^{b,*}

^a *Research Institute of Synthetic Rubber, Saint Petersburg, 198035 Russia*

^b *Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia*

* e-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru

The review is devoted to the production of 2D graphene nanostructures (few-layer graphene) using the method of carbonization of biopolymers developed by the authors by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The work analyzed and generalized the experimental and some theoretical results obtained, on the basis of which a phenomenological model for the synthesis of 2D graphene structures by SHS process was proposed. The main focus is on results obtained over the past 10 years. Finally, the prospects for ongoing research on the carbonization of biopolymers are discussed. Particular attention is paid to areas of research that are expected to be of most interest for the practical use of few-layer graphene in the near future.

Keywords: graphene nanostructures, few-layer graphene, biopolymers, lignin, bark