

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.Н. Заритовский¹, Е.Н. Котенко¹, В.А. Глазунова², Г.К. Волкова²

¹ ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

² ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»,
г. Донецк

Рассматриваются вопросы микроволнового каталитического синтеза углеродных наноструктур. Изучено влияние характера предшественника кобальтового катализатора и реакционной среды на процесс синтеза и на морфологические характеристики образующихся продуктов. Проведено исследование структурных характеристик продуктов синтеза методом рентгенофазового анализа. Микроструктура и морфология полученных наноуглеродных структур исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: микроволновый синтез, предшественники (прекурсоры) кобальтового катализатора, углеродные наноструктуры.

К настоящему времени лидирующие позиции среди обширного класса перспективных наноуглеродных материалов отводятся углеродным нанотрубкам (УНТ) – наноструктурам, представляющим одну из аллотропных форм углерода и характеризующихся комплексом уникальных структурных, электронных и механических параметров.

Наличие уникальных свойств УНТ позволяет разрабатывать инновационные технологии и создавать новые материалы на их основе и с их участием для прикладного использования во многих областях науки и техники.

Различные подходы к синтезу углеродных нанотрубок позволили сформировать ряд методов, которые принято считать основными или классическими при получении углеродных наноструктур. К ним относятся методы дугового разряда, лазерной абляции и химического осаждения из паровой фазы. Каждый из методов характеризуется значительным количеством модификаций [1-6].

За последние десятилетия приобрел самостоятельность перспективный микроволновый (МВ) метод синтеза, выгодно отличающийся от известных по ряду технологических признаков, основной из которых основан на способности реакционной смеси или ее

компонентов к эффективной абсорбции микроволновой энергии и последующему нагреву.

Нагрев происходит вследствие преобразования абсорбированной электромагнитной энергии в тепловую энергию за счет взаимодействия молекул реагирующих веществ с электромагнитным (ЭМ) полем, точнее с электрической компонентой ЭМ поля.

Уровень поглощения – преобразования энергии определяется электрофизическими параметрами компонентов (значением тангенса угла диэлектрических потерь) и обуславливает температуру реакции, т.е. является своеобразным термическим инструментом проведения процесса синтеза.

Температурные показатели, в случае недостаточно высокого их значения, коррелируются добавкой в реакционную смесь веществ с высокой микроволновой активностью, так называемых микроволновых рецепторов.

Способ получения углеродных наноструктур с использованием СВЧ-энергии, по мнению ряда авторов, является перспективным, демонстрирует высокую эффективность, имеет большой потенциал для быстрого, экономически обоснованного производства наноуглеродных материалов и с успехом может быть реализован при проведении твердофазных микроволновых синтезов УНТ [7-12].

Вместе с тем следует отметить, что несмотря на перспективность и целесообразность развития микроволнового синтеза углеродных наноструктур, представляющего собой сложный, многопараметровый процесс, исследования в данной области связанные с выявлением факторов, влияющих на протекание путей микроволнового синтеза УНТ, не достигли достаточного развития и носят фрагментарный несистемный характер.

Недостаточность представлений о взаимодействии электромагнитного излучения с химическими веществами и одновременное быстрое протекание при микроволновом синтезе целого ряда взаимосвязанных процессов, неотделимых друг от друга, осложняет оценку влияния микроволнового излучения на химизм протекания процессов преобразования реагентов и затрудняет прогнозирование условий проведения процесса и подбор параметров реагирующих компонентов для направленного синтеза углеродных наноструктур.

Как отмечают авторы работы [13], быстрые успехи в области практического использования результатов, связанных с применением микроволнового излучения в химии, затормозили развитие фундаментальных исследований по взаимодействию материалов с МВ излучением.

Экспериментальная часть

В настоящей работе представлены результаты изучения процесса микроволнового синтеза углеродных наноструктур в зависимости от характера используемого предшественника (прекурсора) катализатора синтеза УНТ.

Эксперименты проводились с использованием соединений двухвалентного кобальта (ацетатов, оксалатов, ацетилацетонатов) в качестве прекурсоров металлического кобальта – катализатора роста УНТ, пирокатехина как материала источника углерода для постройки каркаса нанотрубок и оксида графита в роли рецептора, эффективно поглощающего и преобразовывающего энергию МВ поля в тепловую. Опыты осуществлялись в нормальных условиях без применения вакуума или инертной атмосферы с использованием многомодовой микроволновой печи частотой 2450 МГц и регулируемой мощностью в интервале 200–1000 Вт.

Как показали эксперименты, непродолжительная микроволновая обработка (1–3 мин) смеси пирокатехина, оксида графита и соединения кобальта в массовом соотношении 1:0,4–0,5:0,2–0,4 сверхвысокочастотным электромагнитным излучением мощностью 1000 Вт сопровождается интенсивным газовыделением и искрением, образованием микродуговых точечных разрядов, известных в литературе как микроплазмы [14], быстрым разложением углеродного предшественника, вплоть до сгорания или улетучивания, скоростным ростом температуры реакционной массы. В случае микроволновой обработки реакционной смеси с мощностью 800 Вт процесс протекает более гладко и поддается контролю путем подбора временных параметров обработки массы или количеством рецептора в смеси. Продукты реакции образуются в виде черных порошкообразных веществ.

Результаты и их обсуждение

Полученные при МВ синтезе материалы представляют собой, согласно данным электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, сложную смесь углеродных наноструктур различной морфологии. Основными компонентами этой смеси являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 70–120 нм, обширные пакеты графеновых наноллистов протяженностью в десятки микрометров, а также небольшое количество фрагментов свободных пленок графена, в том числе частично изогнутых, состоящих, по-видимому, всего из нескольких атомных слоев, на что указывает их сравнительная прозрачность. Кроме того, зафиксировано наличие частиц окисленного металла-катализатора. Анализ картины электронной микродифракции также подтвердил фазу многослойных углеродных нанотрубок, которые благодаря упорядоченной периодической упаковке атомов углерода формируют на

электронограмме размытое дебаевское кольцо, характерное для поликристаллических образцов. Наложенные рефлексы гексагональной структуры принадлежат «турбостратному углероду», состоящему всего из нескольких разориентированных графеновых слоёв.

Следует отметить, что образование аналогичных структур наблюдается как при использовании ацетатов кобальта в качестве предшественника катализатора, так и при применении ацетилацетонатов и оксалатов. Результаты исследований представлены на рис. 1.

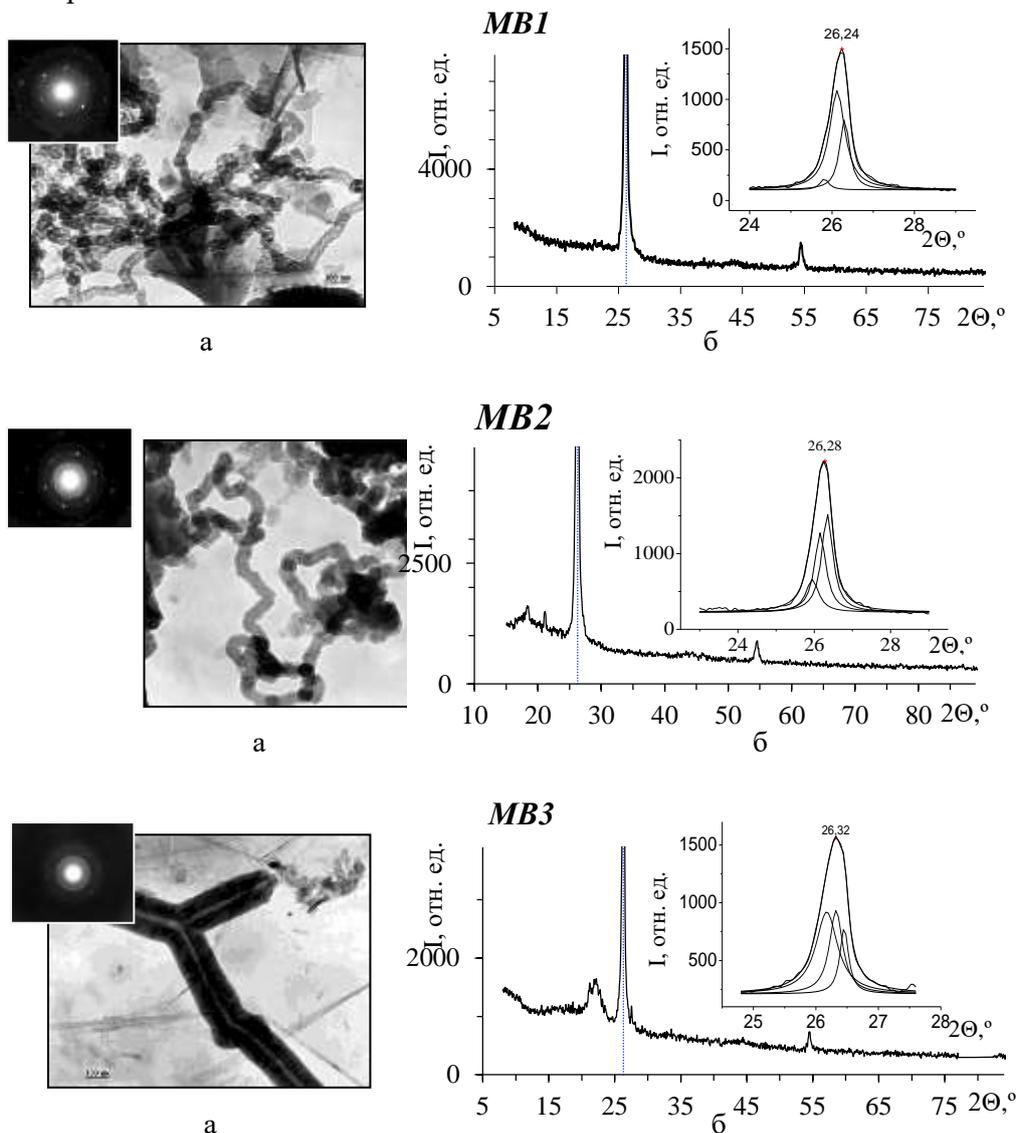


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии (а) и дифрактограммы (б) продуктов MB обработки смеси оксида графита и пирокатехина в присутствии: **MB1** – ацетата кобальта (II), **MB2** – ацетилацетоната кобальта (II), **MB3** – оксалата кобальта (II)

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтезированных продуктов определяли методом РФА. Для всех исследуемых образцов наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы $00l$ имеют низкую (по сравнению с пирографитом) интенсивность, что свидетельствует о том, что продукты синтеза слабо текстурированы. Более того, по сравнению с дифракцией высококристаллического графита, отражения 002 и 004 асимметричны, сдвинуты в сторону меньших значений 2Θ и уширены, что свидетельствует о присутствии в образцах менее плотных углеродных фаз. С целью выяснения количества и природы фаз, содержащихся в продуктах реакции, для каждого образца была проведена процедура деконволюции основного профиля 002 . По определяемому на дифрактограмме значению 2Θ для отражения 004 , рассчитано соответствующее положение профиля 002 , отвечающее основной фазе в структуре синтезированных наноуглеродных материалов. Согласно проведенным расчетам, основной пик 002 на дифрактограммах всех образцов является суперпозицией нескольких дифракционных отражений, каждое из которых характеризуется своим межплоскостным расстоянием.

Результаты деконволюции профилей 002 для найденных фаз исследованных образцов представлены в таблице. По рассчитанным углам скольжения и межплоскостным расстояниям определён фазовый состав полученных наноматериалов.

Т а б л и ц а

Данные деконволюции профилей 002 для найденных фаз продуктов
МВ синтеза углеродных наноструктур

Образец		Фаза			
		Основная	I	II	III
MB1	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,423	26,304	26,123	25,814
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,373	3,388	3,411	3,451
MB2	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,496	26,342	26,157	25,948
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,364	3,383	3,407	3,434
MB3	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,496	26,453	26,173	–
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,364	3,369	3,405	–

Как видно из таблицы, для синтезированных образцов рассчитанные отражения основной и первой фаз находятся в интервале детектирования многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) различной структурной упаковки. По рассчитанным межплоскостным расстояниям вторую фазу можно соотнести со структурой турбостратного углерода. Третья фаза согласуется с рефлексами катализаторов.

Таким образом, по результатам РФА в составе всех продуктов синтеза идентифицированы многостенные углеродные нанотрубки,

турбостратный углерод, остаточные количества катализатора (~ 2 мас. %).

При этом, химическая природа исследованных прекурсоров кобальтового катализатора не оказывает существенного влияния на структуру основного компонента (МУНТ) в синтезированных образцах.

Проводя эксперименты по синтезу углеродных наноструктур с использованием избытка пирокатехина, обладающего сильными восстановительными свойствами, авторы обратили внимание на интенсивное образование в процессе графеновых пакетов больших площадей. В последующем оказалось, что аналогичное явление наблюдается также при использовании в синтезе других многоатомных фенолов (гидрохинона, резорцина), проявляющих в реакциях восстановительный характер. Обнаруженный факт натолкнул на предположение о связи данного явления с восстановительными свойствами использованных многоатомных фенолов.

Указанные свойства, на наш взгляд, способствуют созданию в реакционной зоне восстановительной среды, которая интенсифицирует процесс образования графена при микроволновой обработке реагирующей смеси, в состав которой входят и оксид графита, и избыток восстановителя. Иными словами, наблюдается влияние среды на протекание процесса.

В пользу содействия восстановительной среды направленному протеканию процесса синтеза УНТ свидетельствует и положительный эффект от использования соединений кобальта в качестве прекурсоров катализатора. Термический распад предшественника катализатора при микроволновой обработке образует ряд соединений, благоприятствующих поддержанию восстановительной среды в реакционной зоне. Не исключено, что в отдельных случаях продукты термолиты могут вовлекаться в процесс синтеза УНТ.

Аналогичное протекание процесса синтеза УНТ, не реализуется при использовании в качестве катализаторов неорганических солей кобальта (сульфатов, хлоридов) [15].

Исходя из изложенного, авторы предложили при проведении синтезов учитывать химические свойства вещества являющегося донором углерода в процессе и отдавать предпочтение соединениям, обладающим, восстановительными свойствами.

По мнению авторов, их применение играет двойную роль – они служат источником углерода и поддерживают восстановительную среду в реакторе. По этой же причине в большинстве случаев целесообразно в синтезе УНТ использовать в качестве предшественников металлического катализатора соединения кобальта (II), которые при термолите также создают и поддерживают восстановительную среду в ходе процесса.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что изученные соединения кобальта (II) являются эффективными прекурсорами металлического катализатора в микроволновом синтезе УНТ. Высказано предположение, что для успешного протекания процесса синтеза углеродных нанотрубок с применением СВ энергии, предпочтительнее использование в качестве реагентов –доноров углерода и веществ –предшественников катализаторов, соединений, способствующих образованию и поддерживающих восстановительную среду в реакционной зоне.

Показано, что химические свойства реагентов, участвующих в процессе, являются одним из факторов, положительно влияющих на процесс микроволнового синтеза УНТ.

Список литературы:

- 1 Schwenke A.M., Hoeppener S., Schubert U.S. Synthesis and Modification of Carbon Nanomaterials utilizing Microwave Heating // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 4113–4141. DOI: [10.1002/adma.201500472](https://doi.org/10.1002/adma.201500472).
- 2 Szabó A., Perri C., Csató A., et al. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials // *Materials (Basel)*. 2010. V. 3(5). P. 3092–3140.
- 3 Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 15872–15884.
- 4 Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A.R., et al. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments // *J. of Industr. and Eng. Chem.* 2014. V. 20, No.4. P. 1171–1185. DOI: [10.1016/j.jiec.2013.08.028](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.028).
- 5 Николаев Д.П. Технологии и методы получения нанотрубок // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2014. Т. 17, № 1. С.13–18.
- 6 Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Усп. химии*. – 2000. Т. 69, № 1. С. 41–59.
- 7 González E., González F. Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbon // *Universitas Scientiarum*. 2008. V. 13, No.3. P. 258–266.
- 8 Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J., et al. A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass // *Fuel Proces. Technol.* 2021. V. 214. – P. 106686. DOI: [10.1016/j.fuproc.2020.106686](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106686).
- 9 Sahoo S., Kuma R., Singh R.K A review of the microwave-assisted synthesis of carbon nanomaterials, metal oxides/hydroxides and their composites for energy storage applications // *Nanoscale*. 2021. V. 13. P. 11679–11711. DOI: [10.1039/d1nr01134k](https://doi.org/10.1039/d1nr01134k).

- 10 Liu Y., Guo N., Yin P., Zhang C. Facile growth of carbon nanotubes using microwave ovens: the emerging application of highly efficient domestic plasma reactors // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. P. 4546. DOI: 10.1039/c9na00538b.
- 11 Zhang, X. Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials / X. Zhang, Z. Liua // *Nanoscale.* 2012. V. 4. P. 707–714. DOI: 10.1039/c2nr11603k.
- 12 Kang, C. A review of carbon dots produced from biomass wastes / C. Kang, Y. Huang, H. Yang, et al. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 2316.
- 13 Díaz-Ortiz, Á. A Critical Overview on the Effect of Microwave Irradiation in Organic Synthesis / Á. Díaz-Ortiz, P. Prieto, A. de la Hoz // *Chem. Rec.* 2018. V. 18. P. 1–14. DOI: 10.1002/tcr.201800059.
- 14 Ethaib, S. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review / S. Ethaib, R. Omar, S. Mazlina, et al. // *Processes* 8, no. 9. 2020. V. 8 (9). P. 1190. DOI: 10.3390/pr8091190.
- 15 Pentsak, E.O. Noninnocent nature of carbon support in metal/carbon catalysts: Etching/pitting vs nanotube growth under microwave irradiation / E.O. Pentsak, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov // *ACS catalysis.* 2014. V. 4. P. 3806–3814. DOI: [10.1021/cs500934g](https://doi.org/10.1021/cs500934g).

Об авторах:

ЗАРИТОВСКИЙ Александр Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70); e-mail: zaritovski@gmail.com

КОТЕНКО Елена Николаевна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70), e-mail: zaritovski@gmail.com

ГЛАЗУНОВА Валентина Александровна – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72), e-mail: zaritovski@gmail.com

ВОЛКОВА Галина Кузминична – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72), e-mail: zaritovski@gmail.com

STUDYING CONDITIONS OF MICROWAVE CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES

A.N. Zaritovsky¹, E.N. Kotenko¹, V.A. Glazunova², G.K. Volkova²

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk

²Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk

The issues of microwave catalytic synthesis of carbon nanostructures are considered. The influence of nature of cobalt catalyst precursor and the reaction medium on the synthesis process as well as on the morphological characteristics of the resulting products has been studied. The structural characteristics of the synthesis products were investigated by X-ray diffraction analysis. The microstructure and morphology of the obtained nanocarbon structures were studied by transmission electron microscopy.

Keywords: *microwave synthesis, cobalt catalyst precursors, carbon nanostructures.*