

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК С ФЕРРОЦЕНОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

А.Н.Заритовский, Е.Н.Котенко

INTERACTION OF GRAPHITE OF DIFFERENT GRADES WITH FERROCENE UNDER CONDITIONS OF MICROWAVE SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES

A.N.Zaritovsky, E.N.Kotenko

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко, Донецк,
zaritovski@gmail.com*

Проведен сравнительный анализ микроволновой активности графитов различных марок, выступающих в роли рецепторов, которые способствуют преобразованию сверхвысокочастотной электромагнитной энергии в тепловую, в синтезах углеродных наноструктур. В качестве поставщика углерода для синтезируемых наноматериалов и прекурсора железного катализатора процесса синтеза применялся ферроцен — соединение из группы элементоорганических веществ металлоценового типа. Показано, что во всех случаях микроволновая обработка смесей графитов с ферроценом приводит к образованию углеродных наноструктур, среди которых идентифицированы переплетенные жгуты изогнутых многостенных углеродных нанотрубок диаметром 16–70 нм с характерной «спичечной» морфологией, содержащие частицы катализатора на концах и включенные внутрь трубок, а также капсулированные в углеродные сферы; зафиксированы трехмерные наноструктуры графен / УНТ, луковичные наночастицы, пакеты графеновых плоскостей. Приведены данные электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ) и рентгенофазового анализа полученных нанообъектов.

Ключевые слова: графит, углеродные наноструктуры, микроволновой синтез

Для цитирования: Заритовский А.Н., Котенко Е.Н. Взаимодействие графитов различных марок с ферроценом в условиях микроволнового синтеза углеродных наноструктур // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2022. №3(128). С. 6–10. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3\(128\).6-10](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3(128).6-10)

A comparative analysis of the microwave activity of graphite of different grades, acting as receptors that contribute to the conversion of microwave electromagnetic energy into thermal energy, in the synthesis of carbon nanomaterials has been carried out. Ferrocene, a compound from the group of organoelement substances of the metallocene type, was used as a carbon supplier for the synthesized nanomaterials as well as a precursor of the iron catalyst for synthesis process. It is shown that, in all cases, microwave treatment of the mixtures of graphite with ferrocene leads to the formation of carbon nanostructures including twisted ropes of curved multi-walled carbon nanotubes of 16–70 nm in diameter with a characteristic matchstick morphology, containing catalyst particles at the ends, and included inside the tubes, and also encapsulated in carbon spheres; three-dimensional graphite / CNT nanostructures, onion nanoparticles, the packets of graphene planes are identified. The data of electron microscopy (TEM, SEM) and X-ray diffraction analysis of the obtained nanoobjects are presented.

Keywords: graphite, carbon nanostructures, microwave synthesis

For citation: Zaritovsky A.N., Kotenko E.N. Interaction of graphite of different grades with ferrocene under conditions of microwave synthesis of carbon nanostructures // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2022. №3(128). P. 6–10. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3\(128\).6-10](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2022.3(128).6-10)

Введение

В настоящее время процессы, связанные с применением микроволнового (МВ) излучения, широко используются в научных исследованиях и промышленности с целью повышения эффективности химических превращений, улучшения экологических

показателей многих процессов за счет снижения техногенного воздействия на окружающую среду.

Использование электромагнитного излучения СВЧ-диапазона в качестве действующего фактора в химических превращениях обусловлено, в первую очередь, совокупностью тепловых эффек-

тов, возникающих за счет скорости объемного нагрева, приводящих к локальным перегревам и образованию «горячих точек» благодаря избирательному поглощению излучения компонентами реагирующей смеси [1–3].

В наибольшей степени эффекты микроволнового излучения проявляются в процессах, проводимых в отсутствие растворителя, когда взаимодействие микроволн с реагентами не препятствуют никакие посторонние факторы, и поглощение микроволнового излучения определяется только природой исходных компонентов.

В ряду таких процессов прямой карбонизации органических материалов выделяется твердофазный микроволновый синтез углеродных наноразмерных структур, среди которых следует отметить синтез углеродных нанотрубок (УНТ) — соединений, обладающих комплексом ценных свойств и представляющих большой интерес для практики [4].

К настоящему времени стратегия с использованием микроволн — это перспективный, экономически и экологически целесообразный метод синтеза углеродных нанотрубок.

В целом, способность вещества преобразовывать электромагнитную энергию в тепло определяется прежде всего его диэлектрическими свойствами и выражается через тангенс угла диэлектрических потерь, который служит параметром, используемым для выражения общей эффективности материала в поглощении энергии микроволнового излучения. При этом высокий тангенс угла диэлектрических потерь является одной из важных характеристик активных микроволновых поглотителей (рецепторов).

Твердые углеродные материалы считаются хорошими поглотителями микроволн и за счет этого могут опосредованно нагревать реакционную среду, относительно прозрачную для микроволн, при внесении в смесь реагентов в виде нейтральной компоненты или реакционной составляющей [5].

К числу таких рецепторов относится ряд твердых углеродных материалов, таких как графит, активированные угли, углеродные волокна и др. При этом, в виду отсутствия систематизации имеющихся результатов к настоящему времени не выработаны общие методологические подходы к выбору рецептора для проведения направленного процесса синтеза УНТ.

В связи с этим изучение свойств и характеристик твердых углеродных материалов, способствующих максимально полному преобразованию энергии сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в тепловой фактор реакционного процесса, является актуальной задачей, а исследования в данной области своевременны и перспективны.

Экспериментальная часть

В опытах использовались графиты марок МККЗ, ГТ-2, С-3 и П, фракции 0,1–0,2 мм, выступающие в роли МВ рецепторов, способствующих преобразованию микроволновой энергии в тепловую, и ферроцен — соединение из группы элементоорганических веществ металлоценового типа, служащий прекурсором железного катализатора синтеза и поставщиком углерода для синтезируемых углеродных наноструктур (УНС).

Эксперименты по изучению микроволновой активности графитов различных марок проводились путем кратковременной обработки смесей углеродных материалов-рецепторов и ферроцена, взятых в массовом соотношении 1:1 и помещенных в кварцевые пробирки, микроволновым излучением частотой 2450 МГц и мощностью 1 кВт. МВ обработка осуществлялась без защиты реакционной массы инертной атмосферой циклически по 1 мин (с минутными перерывами между циклами) в течение 3–5 мин. Практически во всех экспериментах процесс сопровождается генерацией микродуговых разрядов, наблюдаемых в виде интенсивного искрения, и приводит к быстрому повышению температуры реакционной массы. Указанное явление, на наш взгляд, в определенной степени, приближает микроволновой синтез к плазменно-дуговому процессу.

Результаты и их обсуждение

Микроструктуру и морфологию углеродных материалов, синтезированных микроволновой обработкой графитов с ферроценом, изучали методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Структуру и параметры элементарной ячейки полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, ($\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{cp}) = 0,15418 \text{ нм}$). Индицирование плоскостей (hkl) проводили в рамках гексагональной ячейки. Результаты исследований представлены на рис. 1.

По данным электронной микроскопии (ПЭМ) среди идентифицированных структур зафиксированы переплетенные жгуты изогнутых многостенных углеродных нанотрубок диаметром 16–70 нм с характерной «спичечной» морфологией, содержащие частицы катализатора на концах и включенные внутрь трубок, а также капсулированные в углеродные сферы; зафиксированы трехмерные наноструктуры графен/УНТ, луковичные наночастицы, пакеты графеновых плоскостей. Анализ картины электронной микродифракции подтвердил фазы многослойных углеродных нанотрубок, формирующих на электронограмме размытое дебаевское кольцо. Наложенные (сдвинутые) рефлексы гексагональной структуры принадлежат «турбостратному углероду», состоящему всего из нескольких разориентированных графеновых слоёв.

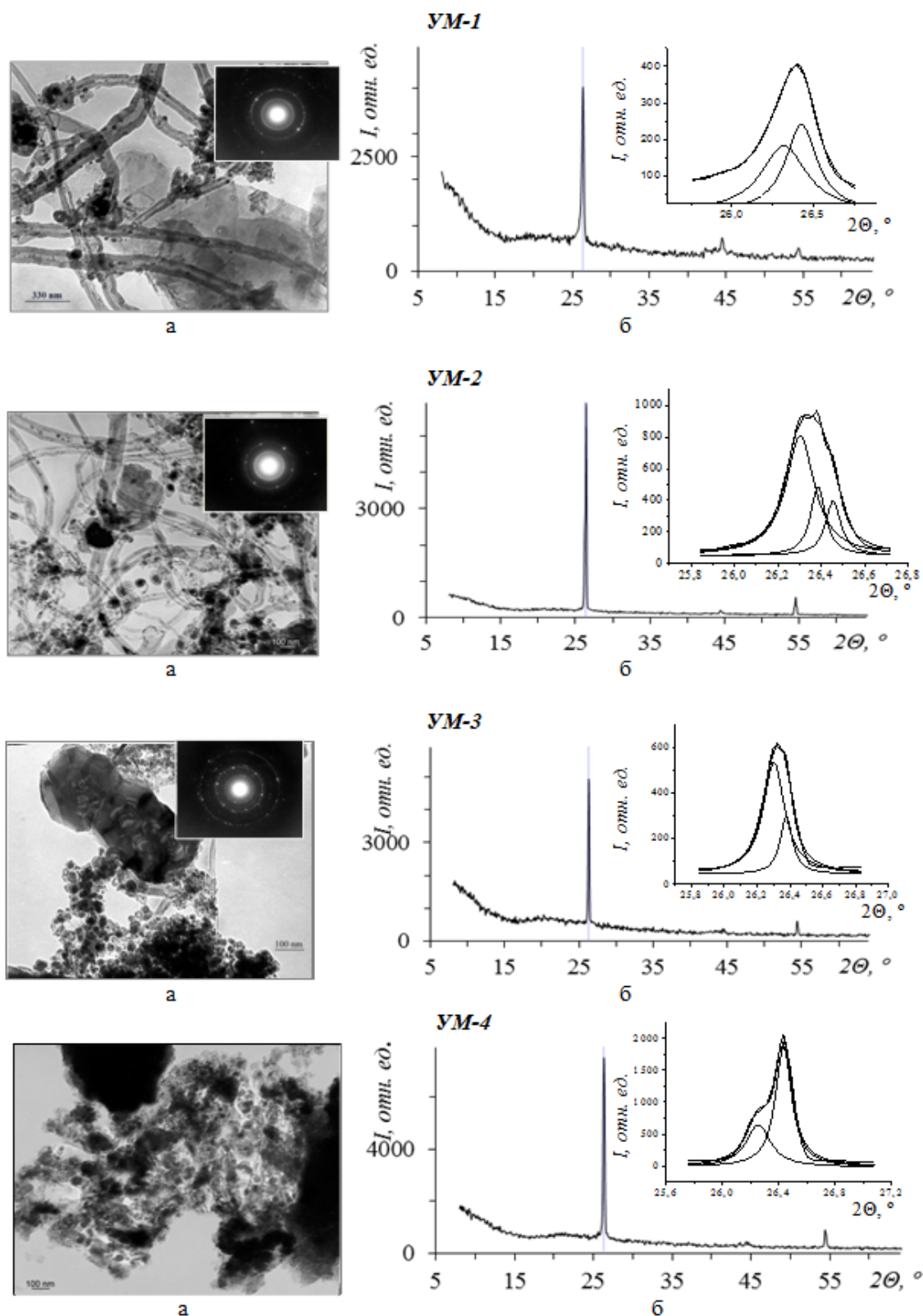


Рис.1. Микрофотографии (а), дифрактограммы и деконволюции пиков 002 (б) продуктов МВ-обработки смеси графита (фракция 0,1-0,2 мм) с ферроценом: УМ-1 — графит МККЗ; УМ-2 — графит ГТ-2; УМ-3 — графит С-3; УМ-4 — графит П

Для всех синтезированных образцов наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы 001 имеют низкую (по сравнению с исходным графитом) интенсивность, сдвинуты в область меньших значений углов 2θ , несимметричны и имеют наплыв (уширение). Асимметрия и уширение линий 002 объясняется наложением рефлексов нескольких фаз. Составные час-

ти сложных экспериментальных 002 профилей определяли, представив их в виде суперпозиции кривых Лоренца. По результатам деконволюции основной пик 002 на дифрактограммах исследуемых образцов оказался суперпозицией нескольких дифракционных отражений, каждое из которых характеризуется своим межплоскостным расстоянием и отвечает опре-

Данные деконволюции профилей 002 для найденных фаз
продуктов МВ-обработки графитов различных марок с ферроценом

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
УМ-1	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,423	26,374	26,305	26,243
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,3731	3,3793	3,3880	3,4058
УМ-2	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,424	26,454	26,384	26,302
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,3729	3,3692	3,3780	3,3984
УМ-3	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,424	26,319	26,426	—
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,3730	3,3862	3,3727	—
УМ-4	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,486	26,433	26,254	—
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,3653	3,3718	3,8854	—

делённой фазе. По рассчитанному истинному положению максимума рефлекса 002 установлена основная фаза в структуре синтезированных нанотрубок из углеродных материалов. Результаты расчетов представлены в таблице.

Рассчитанные межплоскостные расстояния для основной и первых двух фаз соответствуют углеродным нанотрубкам различной структурной упаковки. Третья фаза может быть отнесена к структуре турбостратного углерода.

Авторы предполагают, что образование изогнутых УНТ — это следствие дефектов, возникающих из-за неравномерности температурных параметров реакционной среды в процессе синтеза, тогда как образование гигантских трубок может быть связано с значительными размерами каталитического кластера железа, в который агрегируются образующиеся

наночастицы железа. Этот факт становится вполне допустимым, если учесть известные данные о том, что диаметр образующихся УНТ определяется размером частиц катализатора.

Образование трёхмерных 3D-углеродных нанокомпозитов графит / УНТ может быть объяснено, на наш взгляд, протеканием последовательных процессов термораспада ферроцена с образованием свободных атомов железа, которые осаждаются на дефекты графитового кристаллита. Дефекты графита с осаждаемыми атомами железа выступают в качестве центров зародышеобразования для последующего роста углеродных наноструктур. На рис.2 представлены СЭМ-микрофотографии, отображающие процесс роста УНТ.

В соответствии с данными ПЭМ уменьшение концентрации ферроцена в смеси с графитом приво-

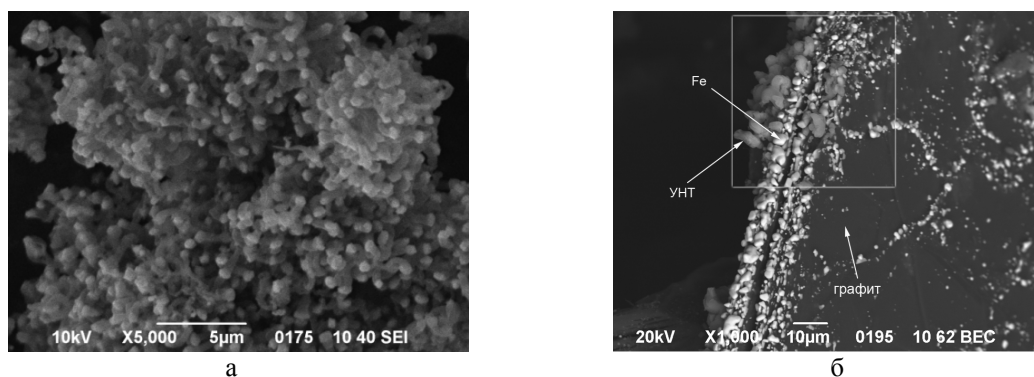


Рис.2. СЭМ-микрофотографии продуктов МВ-обработки смеси графита с ферроценом: а) массив УНТ «спичечной» морфологии; б) процесс роста УНТ

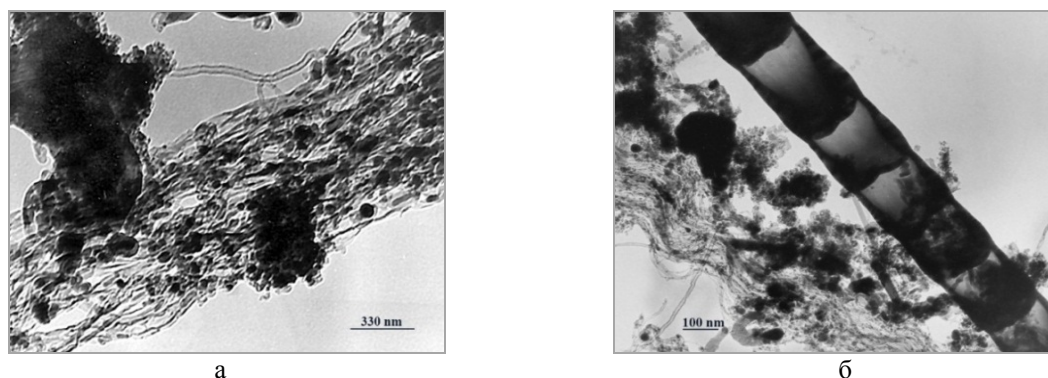


Рис.3. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ-обработки смеси графита МККЗ с ферроценом (10% ферроцена)

дит к образованию более упорядоченных пучков углеродных нанотрубок приблизительно одинакового диаметра (рис. 3а), а также единичных бамбукообразных углеродных трубок большого диаметра (рис. 3б).

Следует отметить, что металлоорганическое соединение (ферроцен) использовалось как в виде механической смеси с графитом, так и будучи осажденным на графит из этанольного раствора с последующим упариванием и сушкой реакционной массы.

При этом не удалось установить различия в качественных показателях образующихся продуктов, о чем свидетельствуют данные просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования подтвердили высокую микроволновую активность изученных марок графитов. Показано, что разница в качественных показателях графитов (со-

гласно ГОСТ), имеющих одинаковый фракционный состав, не сказывается на выходе конечных продуктов, который находится в пределах 33–39%.

1. 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 Process. Technol.* 2020. Vol.214. P.106686.
2. Kang C., Huang Y., Yang H., et al. A review of carbon dots produced from biomass wastes // *Nanomaterials.* 2020. Vol.10. P.2316.
3. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // *Carbon Lett.* 2014. Vol.15. №1. P.15–24.
4. Zhang X., Rajagopalan K., Lei H., et al. An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation // *Sustainable Energy Fuels.* 2017. Vol.1. P.1664–1699.
5. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., et al. Microwave heating processes involving carbon materials // *Fuel Process. Technology.* 2010. Vol.91, Is.1. P.1–8.