

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФИТА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ С ФЕРРОЦЕНОМ
В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА****А.Н.Заритовский, Е.Н.Котенко, Я.В.Демко, Т.А.Заритовская****INTERACTION OF GRAPHITE AND ITS COMPOUNDS WITH FERROCENE
UNDER MICROWAVE SYNTHESIS****A.N.Zaritovsky, E.N.Kotenko, Ya.V.Demko, T.A.Zaritovskaya***Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Лумвиненко, Донецк, zaritovski@gmail.com*

Рассмотрены вопросы синтеза углеродных наноструктур при микроволновой обработке смесей ферроцена с твёрдыми углеродными материалами — микроволновыми рецепторами, способствующими максимальному преобразованию энергии сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в тепловой фактор реакционного процесса. В качестве эффективных микроволновых рецепторов изучены графит, оксид графита и терморасширенный графит. Показано, что микроволновая обработка смеси графита с ферроценом сопровождается образованием многостенных углеродных нанотрубок «спичечной» морфологии диаметром 60–70 нм в виде переплетенных жгутов. При использовании в процессе оксида графита или терморасширенного графита образуются в основном трёхмерные наноструктуры графен / углеродные нанотрубки и малослойные пакеты графеновых плоскостей микронных размеров. В случае терморасширенного графита среди синтезированных продуктов зафиксированы также наноструктуры тороидальной морфологии. Приведены данные электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ) полученных нанообъектов.

Ключевые слова: ферроцен, углеродные нанотрубки, микроволновой синтез

Для цитирования: Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Демко Я.В., Заритовская Т.А. Взаимодействие графита и его соединений с ферроценом в условиях микроволнового синтеза // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.24–28. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).24-28](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).24-28)

The paper deals with the synthesis of carbon nanostructures under microwave treatment of mixtures of ferrocene with solid carbon materials as microwave receptors that contribute to the maximum conversion of the energy of microwave electromagnetic radiation into the thermal factor of reaction process. Graphite, graphite oxide and thermally expanded graphite have been studied as effective microwave receptors. It is shown that microwave treatment of a mixture of graphite with ferrocene is accompanied by the formation of multi-walled carbon nanotubes of “match” morphology with a diameter of 60–70 nm in the form of intertwined ropes. When oxide graphite or thermally expanded graphite are used in the process, mainly three-dimensional nanostructures of graphene / carbon nanotubes and the low-layer packets of micron-sized graphene planes are formed. In the case of thermally expanded graphite, nanostructures of toroidal morphology were also recorded among the synthesized products. The data of electron microscopy (TEM, SEM) of the obtained nanoobjects are presented.

Keywords: ferrocene, carbon nanotubes, microwave synthesis

For citation: Zaritovsky A.N., Kotenko E.N., Demko Ya.V., Zaritovskaya T.A. Interaction of graphite and its compounds with ferrocene under microwave synthesis// Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.24-28. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).24-28](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).24-28)

Введение

Среди многообразия наноструктурных объектов, в разной степени изученных к настоящему времени, особое место отводится углеродным нанопродуктам — соединениям на основе различных аллотропных форм углерода (графита, фуллерена, графена и пр.), среди которых одно из лидирующих мест занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Являясь аллотропом фуллерена и графена, УНТ представляют собой совершенно новый структурный аспект наноуглеродов.

Благодаря уникальной одномерной (1D) наноструктуре, углеродным нанотрубкам присущи необычные, экспериментально подтвержденные физико-химические свойства (электро- и теплопроводность, химическая и термическая стабильность, оптические, механические и сорбционные характеристики), кото-

рые составляют основу для множества направлений прикладного использования этих объектов [1-5].

Реализация результатов многочисленных исследований по расширению и модификации путей получения УНТ, улучшению качественных и количественных показателей образующихся нанообъектов привела к обнаружению ряда новых методов синтеза углеродных наноматериалов, среди которых особого внимания заслуживает метод, связанный с использованием энергии СВЧ-электромагнитного излучения (микроволновой метод или МВ-метод) для твердофазных процессов преобразования углеродных структур.

Этому факту в немалой степени способствовала также наблюдаемая в последнее десятилетие тенденция интенсивного развития микроволновых методов синтеза как одного из самых эффективных, простых и экономичных способов реализации химиче-

ских реакций и процессов, в которых микроволны используются как альтернативный способ подведения энергии к реагирующим компонентам.

В основе микроволнового синтеза, как известно, лежит преобразование энергии электрической компоненты сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в тепловую при её поглощении обрабатываемым материалом или его составляющими частями и последующее взаимодействие реагирующих компонентов.

Высказываемые рядом авторов предположения о существовании специфического нетеплового эффекта действия на реагирующие материалы микроволнового излучения, ускоряющего скорость микроволнового синтеза и дополняющего чисто нагревательный эффект [6], до настоящего времени не нашли убедительного подтверждения.

Вещества, взаимодействующие с микроволнами с проявлением тепловых эффектов, называются микроволновыми поглотителями (рецепторами или сусцепторами).

Углеродсодержащие материалы по отношению к микроволновому нагреву, согласно [7], можно разделить на две категории в зависимости от фазы микроволнового поглотителя. К первой категории относятся процессы, связанные с использованием микроволновой активации растворов углеродсодержащих компонентов (Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS)). Данная категория реакций достаточно глубоко освоена и с успехом используется в органическом синтезе для проведения разнообразных химических реакций. К другой категории относятся превращения, связанные с микроволновым нагревом твердых углеродных материалов.

При этом следует отметить, что микроволновое воздействие на растворы и твердые реагенты существенно различается по механизму протекания вызываемых превращений, хотя такие электрофизические характеристики, как поляризация и проводимость, играют важную роль в волновом нагреве в обоих случаях.

На микроволновый нагрев твердых углеродных материалов, таких как графит, активированный уголь, углеродное волокно и других веществ, содержащих определенную часть графитовых плоскостей в своей структуре, существенную роль оказывают, кроме вышеприведенных электрофизических параметров, также морфология, размер и плотность частиц сусцептора [8].

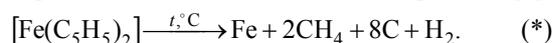
Способность твердых углеродных материалов поглощать микроволновое излучение позволяет им действовать как сусцепторы и способствовать косвенному нагреву реагирующих материалов, не поглощающих или слабо поглощающих энергию микроволнового поля и, кроме того, являться активными прекурсорами, участвующими в синтезе новых углеродных материалов в качестве источника углерода.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе приведены данные по синтезу углеродных нанотрубок и их модифицированных форм с участием микроволнового излучения как

энергетического источника, твердых углеродных рецепторов, играющих, в основном, роль поглотителей-преобразователей микроволновой энергии в тепловую, и ферроцена — распространенного реагента из группы металлоорганических соединений сэндвичевого типа (металлоценов). Используемые в синтезах УНТ π -комплексы переходных металлов удачно сочетают присутствие в своей структуре металла-предшественника катализатора синтеза УНТ (никеля, кобальта, железа) и углеродного остатка, являющегося источником углерода для построения углеродного каркаса нанотрубок при термоллизе металлоценов.

Следует отметить, что термоллиз ферроцена, изученный достаточно глубоко из-за его практической реализации в процессе металлизации материалов, протекает по радикальному механизму в соответствии со схемой (*) и связан с рядом последовательных и параллельных реакций или комбинаций ряда гетерогенных и гомогенных стадий процесса [9].



При этом, что немаловажно для синтеза УНТ, процесс образования и количество свободного углерода может регулироваться изменением параметров проведения реакции термоллиза, таких как давление, температура, состав газовой среды (инертный газ или воздух) [9,10].

В проведенных экспериментах в качестве рецепторов использовались порошкообразный графит Завальевского месторождения марки «МККЗ» и соединения, полученные на его основе — окись графита [11] и термически расширенный графит (графен). Графен получен микроволновым восстановлением окиси графита [12,13].

Как показали проведенные эксперименты, кратковременная обработка смеси графита и ферроцена, взятых в массовом соотношении 1:1, микроволновым излучением частотой 2450 МГц с мощностью 1000 Вт сопровождается быстрым и эффективным разогревом реакционной массы и приводит к образованию, согласно данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, набора различных углеродных наноструктур (рис.1). Реакция проводилась на воздухе без создания инертной защитной среды циклически по одной минуте в течение 3-5 минут с минутным перерывом между циклами.

Следует отметить, что во всех случаях процессы микроволновой обработки реакционных смесей, приводящие к образованию углеродных нанотрубок, сопровождаются свечением, образованием «искровых» микродуговых разрядов, что в определенной степени, приближает микроволновый процесс к плазменно-дуговому.

Среди идентифицированных структур — переплетенные жгуты многостенных углеродных нанотрубок диаметром 60-70 нм с характерной «спичечной» морфологией (рис.1а), содержащие частицы катализатора на концах нанотрубок, многостенные углеродные нанотрубки с диаметром 16-60 нм (рис.1б) с наночастицами железа, включенными внутрь, капсулированные в углеродные сферы частицы катализатора и другие углеродные структуры.

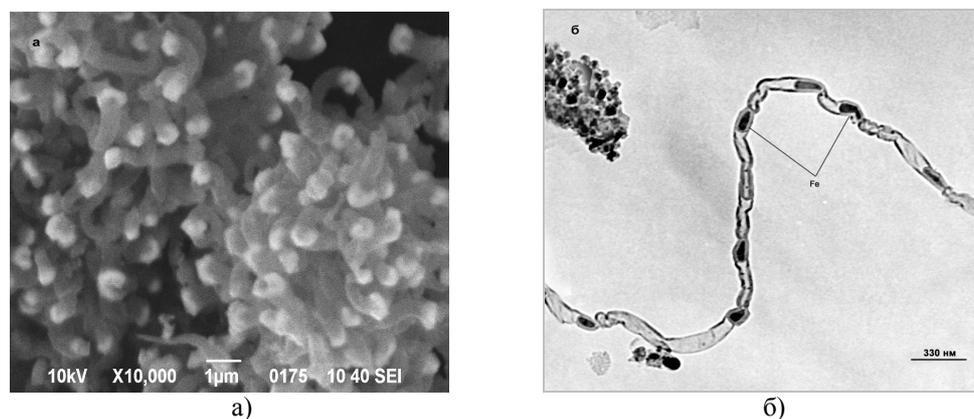


Рис.1. Продукта МВ-обработки смеси графита с ферроценом: а) СЭМ- микрофотографии и б) ПЭМ- микрофотографии

Отмечено, что образование более чистых и однородных по морфологии продуктов наблюдается при использовании в экспериментах избытка ферроцена.

Интересные результаты были получены при замене графита, как микроволнового рецептора, на окись графита или терморасширенный графит (ТРГ).

При этом в качестве донора углерода и катализатора во всех случаях применялся ферроцен. Металлоорганическое соединение использовалось в кристаллическом состоянии в виде смесей различных соотношений с углеродным компонентом или в виде растворов в этаноле различной концентрации с последующим перемешиванием с графитовой составляющей, упариванием и сушкой реакционной массы. При этом нами не установлены различия в качественных показателях образующихся продуктов, о чем свидетельствуют данные просвечивающей электронной микроскопии.

Кратковременная (20-30 с) МВ-обработка смесей указанных компонентов с ферроценом в соотношении 1:1 сопровождается интенсивным искрением, быстрым ростом температуры и приводит в обоих случаях к получению черного пушистого порошка, содержащего, согласно результатам электронной микроскопии, в качестве основного продукта пакеты графеновых плоскостей. Образующиеся пакеты графеновых наноллистов большой площади по большей части относительно прозрачны и деформированы, что говорит о малом количестве составляющих атомных

слоев и соответствует теоретическим представлениям о неустойчивом состоянии свободных пленок графена с малым числом слоев [14]. Часть графеновых плоскостей продуктов взаимодействия графена с ферроценом зарегистрирована в ПЭМ в виде скроллов (рис.2а).

Кроме того, в полученных продуктах наблюдаются структуры, состоящие из графеновых плоскостей с размещенными на них многостенными нанотрубками различного диаметра и длины, которые можно отнести к трехмерным гибридным наноструктурам графен / УНТ, являющимися, как известно, представителями обширного класса углеродных наноматериалов, перспективных для применения в сфере энергетических приложений. Структурные аналоги синтезированных соединений были описаны авторами ранее и получены в условиях МВ-синтеза при использовании окиси графита в качестве рецептора, их строение подтверждено данными рентгенофазового анализа [15].

Кроме гибридных углеродных наноструктур, в продуктах реакции зафиксированы многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) различной дисперсности и морфологии (рис.2б, в).

При этом установлено, что изменение соотношения реагентов в сторону увеличения содержания ферроцена в реакционной смеси способствует интенсификации процесса и росту выхода МУНТ. Не исключено, что данный эффект может быть связан с активацией параллельно протекающего процесса син-

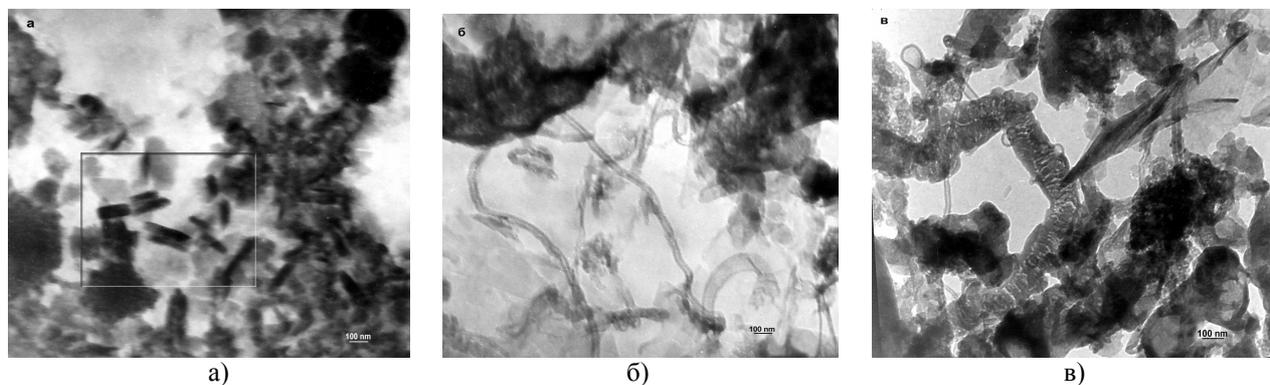


Рис.2. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ-обработки смеси графена с ферроценом

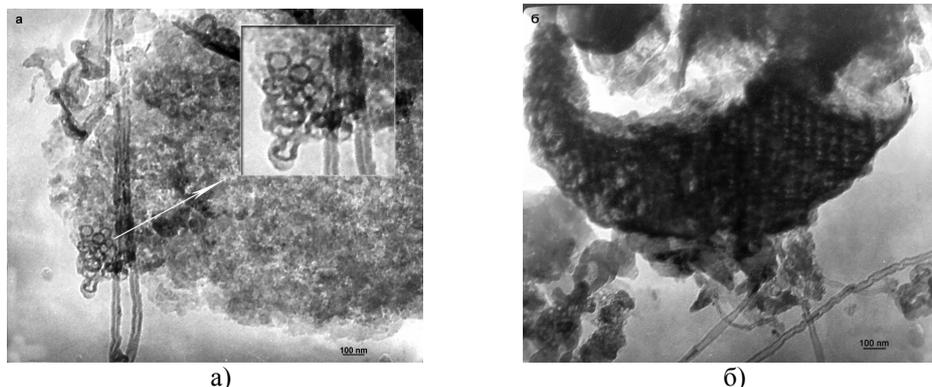


Рис.3. ПЭМ-микрофотографии нанотороидов в продуктах МВ-обработки смеси графена с ферроценом

теза УНТ, напоминающего синтез CVD (метод химического осаждения из паровой фазы), за счет вовлечения в процесс углеводородных газов, образующихся при высокотемпературном радикальном распаде циклопентадиенильных фрагментов ферроцена.

Довольно неожиданным оказалось образование в условиях микроволновой обработки смеси графена и ферроцена углеродных нанотрубок тороидальной морфологии (рис.3). В литературе не описаны примеры получения подобных структур в условиях микроволнового синтеза. Однако данный факт становится вполне объяснимым, учитывая, что среди способов синтеза тороидальных УНТ известны и высокотемпературные методы. Кроме того, образование данных структур может являться результатом дальнейшего (вторичного) процесса взаимодействия образовавшихся линейных УНТ с микроволнами, приводящего к частичной реорганизации углеродного каркаса и образованию УНТ тороидальной (кольцевой) морфологии [16].

Углеродные нанотороиды характеризуются своеобразными физическими и химическими свойствами, и могут представлять самостоятельный потенциальный интерес для электронной и оптической промышленности в качестве активных материалов анода автономных источников тока, сверхчувствительных датчиков силы, автоэмиссионных катодов с эффектом силового взаимодействия и пр. [17].

1. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes // *Nature*. 1998. Vol.396. P.323-324. DOI: <https://doi.org/10.1038/24521>
2. Kim H., Wang M., Lee S. K. et al. Tensile properties of millimeter long multi-walled carbon nanotubes // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. Article number: 9512. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10279-0>
3. Chen K., Gao W., Emaminejad S. et al. Printed carbon nanotube electronics and sensor systems // *Adv. Mater.* 2016. Vol.28(22). P.4397-4414. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201504958>
4. Crispin X. Thermoelectrics: carbon nanotubes get high // *Nature Energy*. 2016. Vol. 1. Article number: 16037. DOI: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.37>
5. Farrera C., Andon F.T., Feli N. Carbon nanotubes as optical sensors in biomedicine // *ACS Nano*. 2017. Vol.11. P.10637-10643. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06701>
6. Dudley G., Richert R., Stiegman A. On the existence of and mechanism for microwave-specific reaction rate enhancement // *Chem. Sci*. 2015. Vol.6. P.2144-2152. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4SC03372H>

7. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials // *Carbon Lett*. 2014. Vol.15. №1. P.15-24. DOI: <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>
8. Whittaker A.G., Mingos D.M.P. Synthetic reactions using metal powders under microwave irradiation // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002. Vol. 21. P. 1521. DOI: <https://doi.org/10.1039/B206557F>
9. Андреев Б.Я., Дягилева Л.М., Феклисов Г.И. Термическая стабильность ферроцена // Доклады Академии наук СССР 1964. Т. 158. № 6. С.1348-1351.
10. Bhattacharjee A., Roj A., Roy D., Roy M. Thermal decomposition study of ferrocene [(C₅H₅)₂Fe] // *Journal of Experimental Physics*. 2014. Article ID 513268. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/513268>
11. Пат. Украина №79387. Спосіб одержання нітрату графіту, що терморозширюється / О.П.Ярошенко, М.В.Савоськин, В.І.Шологон, С.В.Хрипунов. Опубл. 11.06.2007. Бюл. №8.
12. Voiry D., Yang J., Kupferberg J. et al. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide // *Science*. 2016. Vol. 353. Is. 6306. P.1413-1416. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aah3398>
13. Дидейкин А.Т., Соколов В.В., Саксеев Д.А. и др. Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита // *Журн. техн. физ.* 2010. Т.80. Вып.9. С.146-149.
14. Сидоренко Д.С., Вовк А.В., Кутылев С.А. и др. Получение и изучение углеродных нанотрубок // *Вестник МИТХТ*. 2009. Т.4. №1. С.52-59.
15. Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Глазунова В.А. Изучение влияния мощности микроволновой обработки на синтез и структуру гибридных углеродных наноматериалов // *Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки*. 2021. №1. С.46-51.
16. Imholt T.J., Dyke C.A., Hasslacher B. et al. Nanotubes in microwave fields: light emission, intense heat, outgassing, and reconstruction // *Chem Mater*. 2003. Vol.15(21). P.3969-3971. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm034530g>
17. Goriparti S., Miele E., Angelis F. et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries // *J. of Power Sources*. 2014. Vol.257. P.421-443. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>

References

1. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes. *Nature*, 1998, vol. 396, pp. 323-324. doi: <https://doi.org/10.1038/24521>
2. Kim H., Wang M., Lee S.K., et al. Tensile properties of millimeter long multi-walled carbon nanotubes. *Sci. Rep.* 2017, vol. 7, art. 9512. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10279-0>
3. Chen K., Gao W., Emaminejad S., et al. Printed carbon nanotube electronics and sensor systems. *Adv. Mater.* 2016, vol. 396, pp. 4397-4414. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201504958>
4. Crispin X. Thermoelectrics: carbon nanotubes get high. *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, art. 16037. doi: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.37>

5. Farrera C., Andon F.T., Feli N. Carbon nanotubes as optical sensors in biomedicine. *ACS Nano*, 2017, vol. 11, pp. 10637-10643. doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06701>
6. Dudley G., Richert R., Stiegman A. On the existence of and mechanism for microwave-specific reaction rate enhancement. *Chem. Sci*, 2015, vol. 6, pp. 2144-2152. doi: <https://doi.org/10.1039/C4SC03372H>
7. Kim T., Lee J., Lee K.-H. Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Lett.*, 2014, vol. 15, no. 1, pp. 15-24. doi: <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.1.015>
8. Whittaker A.G., Mingos D.M.P. Synthetic reactions using metal powders under microwave irradiation. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, vol. 21, pp. 1521. doi: <https://doi.org/10.1039/B206557F>
9. Andreev B.Ya., Diagileva L.M., Feklisov G.I. Termicheskaia stabilnost ferrotsena [Thermal stability of ferrocene]. *Doklady Akademii nauk SSSR [Reports of the Academy of Sciences of the USSR]*, 1964, vol. 158, no. 6, pp. 1348-1354.
10. Bhattacharjee A., Roj A., Roy D., Roy M. Thermal Deco Study of Ferrocene [(C₅H₅)₂Fe]. *J. of Exp. Phys.*, 2014, pp. 1-8. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/513268>
11. Yaroshenko O.P., Savoskyn M.V., Sholohon V.I., Khripunov S.V. Sposib oderzhannya nitratumposition hrafitu, shcho termorozshyryuyet'sya [The method of obtaining thermally expandable graphite nitrate]. Patent UA, no. 79387, 2007.
12. Voiry D., Yang J., Kupferberg J., et al. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science*, 2016, vol. 53, no. 6306, pp. 1413-1416. doi: <https://doi.org/10.1126/science.aah3398>
13. Dideikin A.T., Sokolov V.V., Sakseev D.A., Baidakova M.V., Vul A.Ya. Svobodnye grafenovyie plenki iz termorasshirennogo grafitu [Free graphene films from thermally expanded graphite] *Zhurn. tekhn. fizserii.*, 2010, vol. 80, no. 9, pp. 146-149.
14. Sidorenko D.S., Vovk A.V., Kutylev S.A., Kuzmicheva G.M., Dubovskiy A.B. Polucheniye i izucheniye uglerodnykh nanotrubok [Production and study of carbon nanotubes]. *Vestnik MITKHT*, 2009, v. 4, no. 1, pp. 52-59.
15. Zharitovskiy A.N., Kotenko Ye.N., Glazunova V.A. Izucheniye vliyaniya moshchnosti mikrovolnovoy obrabotki na sintez i strukturu gibridnykh uglerodnykh nanomaterialov [Study of the effect of microwave processing power on the synthesis and structure of hybrid carbon nanomaterials]. *Vestnik DonNU. A: Yeststvennyye nauki*, 2021, no. 1, pp. 46-51.
16. Imholt T.J., Dyke C.A., Hasslacher B. et al. Nanotubes in microwave fields: Light emission, intense heat, outgassing, and reconstruction. *Chem. of Mater.*, 2003, vol. 15, no. 21, pp. 3969-3971. doi: <https://doi.org/10.1021/cm034530g>
17. Goriparti S., Miele E., Angelis F., et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. of Power Sources*, 2014, vol. 257, pp. 421-443. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>