

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ В МИКРОВОЛНОВОМ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, Донецкая народная республика, Российская Федерация, 283048

E-mail: zaritovski@gmail.com, likakot@yandex.ru

В рамках создания новых материалов с расширенными функциональными возможностями рассматривается каталитический процесс синтеза углеродных нанотрубок с использованием энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля, анализируются параметры, влияющие на протекание процесса. В качестве источника углерода для построения каркаса углеродных нанотрубок использовались двух- и трехатомные фенолы. В роли прекурсоров металлического кобальта – катализатора роста нанотрубок, применялись металлические соли органических кислот (ацетаты, оксалаты), металлоорганические комплексы (ацетилацетонаты) и неорганические соли (хлориды, сульфаты) кобальта (II). Оксид графита выступал как акцептор, эффективно поглощающий и преобразующий микроволновую энергию в тепловую. Эксперименты осуществлялись в мультимодовой микроволновой печи с частотой 2450 МГц и регулируемой мощностью от 200 до 1000 Вт, модифицированной устройством для отвода газообразных продуктов реакции. Основные продукты реакции идентифицированы как многостенные углеродные нанотрубки и пакеты графеновых частиц. Для исследования структуры и морфологии синтезированных углеродных образцов привлекались методы просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Показана эффективность использования многоатомных фенолов в качестве реагентов-доноров углерода для формирования многостенных углеродных нанотрубок в процессах, протекающих под воздействием микроволнового излучения. Определены факторы, влияющие на процесс направленного получения углеродных нанотрубок. Установлено, что для успешного микроволнового синтеза углеродных нанотрубок предпочтительно использование в роли реагентов-доноров углерода и предшественников металлических катализаторов соединений, способствующих созданию и поддержанию восстановительной среды в зоне реакции. Показано, что изменение мощности микроволнового излучения в диапазоне 800-1000 Вт не приводит к существенным изменениям морфологических характеристик синтезируемых углеродных наноструктур.

Ключевые слова: микроволновой синтез, многоатомные фенолы, предшественники катализатора, мощность микроволнового излучения, углеродные нанотрубки

USE OF POLYATOMIC PHENOLS IN MICROWAVE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

A.N. Zaritovskii, E.N. Kotenko

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Roza Luxemburg st., 70, Donetsk, DPR, 283048, Russia

E-mail: zaritovski@gmail.com, likakot@yandex.ru

As part of the development of new materials with advanced functionality, the catalytic process of synthesizing carbon nanotubes using the energy of an ultra-high frequency electromagnetic field is being considered. Di- and triatomic phenols were used as a carbon source for constructing the framework of carbon nanotubes. Metal salts of organic acids (acetates, oxalates), organometallic complexes (acetylacetonates), and inorganic salts (chlorides, sulfates) of cobalt (II) were used

as precursors of metallic cobalt, a catalyst for nanotube growth. Graphite oxide acted as an acceptor, capable of efficiently absorbing microwave energy and converting it into thermal energy. The experiments were conducted in a multimode microwave oven operating at a frequency of 2450 MHz, with adjustable power ranging from 200 to 1000 W, and modified with a device for venting gaseous reaction products. The primary reaction products were identified as multi-walled carbon nanotubes and packets of graphene particles. Transmission electron microscopy and X-ray phase analysis techniques were employed to investigate the structure and morphology of the synthesized carbon samples. The effectiveness of microwave irradiation in the formation of multi-walled carbon nanotubes using polyatomic phenols as carbon donor reagents has been demonstrated. Factors influencing the directed production of carbon nanotubes have been identified. It has been established that for successful microwave synthesis of carbon nanotubes, it is preferable to use compounds that promote the creation and maintenance of a reducing environment in the reaction zone as carbon source reagents and metal catalyst precursors. It has been shown that varying the microwave radiation power within the range of 800-1000 W does not result in significant changes in the morphological characteristics of the synthesized carbon nanostructures.

Keywords: microwave synthesis, polyatomic phenols, catalyst precursors, microwave radiation power, carbon nanotubes

Для цитирования:

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н. Использование многоатомных фенолов в микроволновом синтезе углеродных нанотрубок. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2026. Т. LXX. № 2. С. 13–22. DOI: 10.6060/rcj.2026702.2.

For citation:

Zaritovskii A.N., Kotenko E.N. Use of polyatomic phenols in microwave synthesis of carbon nanotubes. *Ros. Khim. Zh.* 2026. V. 70. N 2. P. 13–22. DOI: 10.6060/rcj.2026702.2.

ВВЕДЕНИЕ

Углубление теоретических представлений о процессах, происходящих при реорганизации матриц различных углеродсодержащих соединений, а также интенсификация исследований в области нанотехнологий способствовали созданию углеродных структур и материалов нанометрового диапазона, характеризующихся рядом уникальных свойств и представляющих ввиду этого несомненный практический интерес [1-3]. Лидирующее место среди разработанных наноструктур принадлежит одно-, двух- и многослойным нанотрубкам, уже нашедшим применение в различных прикладных областях [1-5].

Приведенные в литературе различные способы получения углеродных нанотрубок (УНТ) имеют ряд недостатков, устранить которые возможно созданием экологически безопасных технологий, в основе которых лежат новые принципы активации химических процессов синтеза нанотрубок, в частности за счет использования энергии микроволнового (МВ) излучения [6, 7]. В настоящее время микроволновые технологии занимают передовую позицию среди инновационных решений в области энергоэффективных процессов, полностью соответствуя принципам «зеленой химии».

Микроволновая энергия, применяемая в химии как одно из направлений активации химических превращений, обеспечивает необходимый температурный режим реакции и может быть использована при разработке энергосберегающих и экономичных методов синтеза углеродных наноструктур (УНС).

Микроволновый синтез УНС относится к процессам, в которых аккумуляция и передача теплоты к реагентам осуществляется посредством компонента твердой технологической среды, участвующего в превращении как в виде нейтральной составляющей, так и в виде реакционного агента. В качестве компонента твердой технологической среды могут выступать графиты и соединения на их основе, активные угли, карбид кремния, оксиды металлов и пр. Нагрев происходит вследствие преобразования абсорбированной электромагнитной (ЭМ) энергии в тепловую за счет взаимодействия молекул реагирующих веществ с электрической компонентой ЭМ поля [8-14].

Следует отметить, что пути формирования УНТ с привлечением МВ излучения отображены в обзорах довольно широко и многопланово. Однако исследования по выявлению факторов, влияющих на протекание данных процессов, не получили до-

статочного развития и носят разрозненный, несистемный характер. Оценка влияния МВ излучения на преобразование реагентов в углеродные наноструктуры осложнена из-за одновременного протекания целого ряда взаимосвязанных процессов (разложение предшественников-доноров углерода, получение мелкодисперсного катализатора, его частичная агломерация и осаждение на графеновые плоскости и их дефекты, образование УНТ и пр.) [15, 16].

До настоящего времени остается нерешенным ряд вопросов, связанных с подбором параметров проведения процесса, выяснением влияния химических свойств реагирующих агентов, мощности микроволновой обработки, характера среды в зоне реакции на протекание процесса, структуру и свойства образующихся продуктов.

Одним из ключевых факторов при синтезе углеродных нанотрубок, существенно влияющих на скорость их формирования, морфологию, свойства, а также эксплуатационные характеристики, является выбор донора углерода [17-19]. При подборе сырьевого источника для получения УНТ необходимо учитывать его физико-химические особенности, степень распространенности, удобство применения в технологическом процессе и пр.

В литературе на данный момент недостаточно информации о влиянии строения и химических свойств углеродного предшественника, наличия в нем различных функциональных групп, степени ароматичности и других особенностей на протекание процесса микроволнового синтеза УНТ [20, 21].

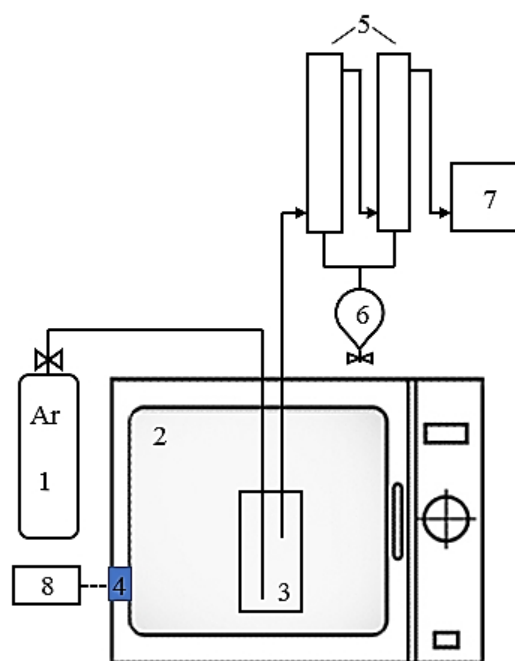
В связи с этим перспективным направлением представляется исследование соединений, сочетающих ароматическую структуру с функциональными группами, способными участвовать в окислительно-восстановительных процессах. В качестве модельных прекурсоров в данной работе выбраны многоатомные фенолы, которые не только обеспечивают поставку углерода, но и создают благоприятную для формирования УНТ восстановительную среду в реакционной зоне. Кроме того, использование именно этого класса соединений продиктовано высокой актуальностью задачи утилизации фенольных отходов коксохимических производств.

Целью данной работы является изучение закономерностей микроволнового синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) из многоатомных фенолов и установление влияния параметров процесса (характер предшественника металлического катализатора и мощность микроволнового воздействия) на формирование и морфологию МУНТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве доноров углерода (прекурсоров) для формирования углеродного каркаса УНТ использованы двух- и трехатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин, марки ч). Эксперименты осуществлялись в присутствии органических и неорганических соединений кобальта как предшественников кобальт-металлических катализаторов роста УНТ: ацетилацетонат кобальта (II) ($\text{CoC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч), оксалат кобальта (II) ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч), ацетат кобальта (II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ч), хлорид кобальта (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч), сульфат кобальта (II) ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ч). В роли рецептора, обеспечивающего температурные показатели процесса за счет поглощения-преобразования микроволновой энергии в тепловую, применялся оксид графита.

Эксперименты проводились в кварцевом реакторе цилиндрической формы диаметром 25 мм и высотой 100 мм, снабженном системой для подачи инертного газа и удаления газообразных продуктов реакции и размещенном в рабочей камере мультимодовой микроволновой печи (частота 2450 МГц, регулируемая мощность от 200 до 1000 Вт) (рис. 1).



1 – Баллон с инертным газом; 2 – рабочая камера микроволновой печи; 3 – кварцевый реактор; 4 – технологическое окно; 5 – система охлаждения; 6 – ловушка конденсата; 7 – газовый счетчик; 8 – контроль температуры

Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения микроволнового синтеза УНТ

Fig. 1. Diagram of the laboratory setup for conducting microwave synthesis of CNS

Смесь дигидроксibenзола (пирокатехина (образец UM1), резорцина (образец UM2), гидрохинона (образец UM3)), или тригидроксibenзола (пирогаллола, флороглюцина), предшественника металлического кобальтового катализатора и оксида графита, взятых в массовом соотношении 1 : 0,5 : 5, соответственно, подвергали СВЧ-облучению мощностью 1000 Вт в течение 3 мин (циклически по 1 мин с минутным интервалом). Эксперименты выполняли при подаче в реактор инертного газа (Ar) со скоростью 150 мл/мин. Контроль температуры осуществляли с помощью пирометра через технологическое окно периодически, после завершения каждого цикла МВ воздействия. Углеродный депозит получали в виде мелкодисперсного темного порошка.

Структурные характеристики синтезированных углеродных соединений исследовались с применением просвечивающего электронного микроскопа JEM-200A производства компании JEOL (Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) структуры полученных УНС выполнен на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α : $\lambda\alpha = 1,54181 \text{ \AA}$, $U = 30 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$). Индексация дифракционных отражений проводилась для гексагональной кристаллической решетки. Разделение пиков и их анализ осуществлялись с применением программного обеспечения Origin.

Оценку параметров дифрактограмм наноматериалов выполняли с использованием уравнения Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, нм; Θ – угол скольжения, рад; n – порядок отражения; λ – длина волны, нм.

Реплики рефлексов 002 рассчитывались на базе функции Лоренца по уравнению:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}, \quad (2)$$

где y_0 – ордината нулевой (базисной линии дифрактограммы);

A – площадь рефлекса;

w – полуширина рефлекса;

x_c и y_c – координаты максимума рассчитанного рефлекса:

x_c – значение 2Θ ; y_c – интенсивность отражения, где: $y_c = y_0 + 2A/(w \cdot \pi)$.

Степень графитации УНС рассчитывали по формуле:

$$\gamma = (c_m - c)/(c_m - c_m), \quad (3)$$

где c – период решетки исследуемого углеродного материала ($c = 2 \cdot d_{002}$);

d_{002} – межплоскостное расстояние, соответствующее основной плоскости графита (002);

c_m – период решетки слабо упорядоченного углеродного материала (6,88 Å);

c_m – период решетки «цейлонского» графита (6,708 Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты микроволнового каталитического синтеза, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2), представляют собой смесь углеродных наноструктур различной морфологии, основным компонентом которой являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), с диаметрами от 22 до 70 нм, а также более крупные трубки диаметром до 210 нм, формирующие на электронограмме размытое кольцо, характерное для поликристаллических образцов. Обнаруженные малослойные графеновые частицы проявляются на электронограммах четкими рефлексами гексагональной структуры.

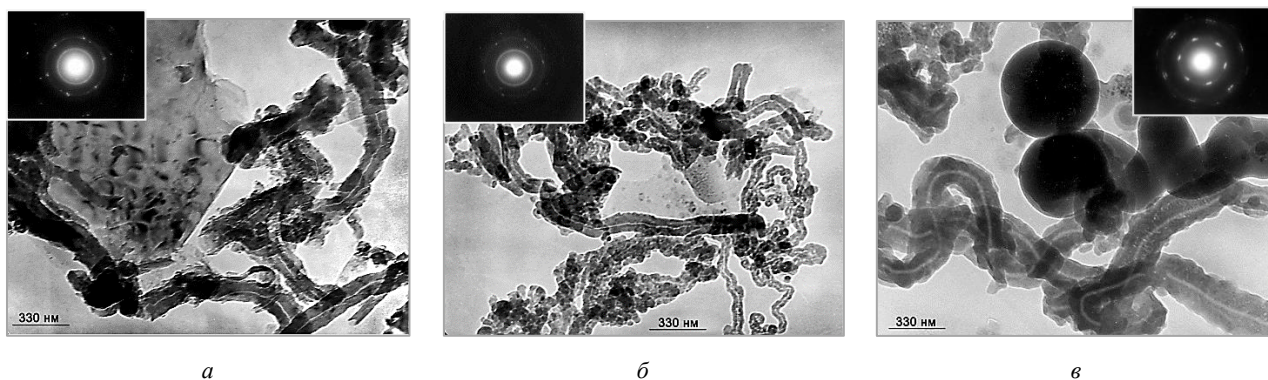


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии образцов, синтезированных из смеси на основе: а) пирокатехина (UM1), б) резорцина (UM2), в) гидрохинона (UM3)

Fig. 1. TEM micrographs of the samples synthesized from a mixture based on: а) pyrocatechin (UM1), б) resorcinol (UM2), в) hydroquinone (UM3)

В отдельных случаях образуются скроллы, а при использовании гидрохинона – сферические углеродные структуры диаметром до 500 нм, представляющие самостоятельный интерес для дальнейших исследований (рис. 1 в).

В литературе имеется информация о способах получения и характеристиках углеродных сферических структур, образующихся в высокотемпературных пиролизических процессах с участием углеродных соединений, в том числе протекающих с участием микроволнового излучения, приводятся данные об их потенциальном применении [22–24].

Образование углеродных нанотрубок в качестве основного компонента смеси синтезированных

УНС было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (проявлением рефлексов $00l$ и $h0l$ на дифрактограммах полученных образцов). По данным РФА рефлексы $00l$ синтезированных структур низкой интенсивности, несимметричны, имеют наплыв и сдвинуты в сторону меньших значений 2Θ , что свидетельствует о присутствии в образцах более «рыхлых» графитоподобных углеродных фаз, установленных с помощью процедуры деконволюции профиля 002 , проведенной для каждого из них.

На рис. 3 представлены данные РФА для образца *UM2*, полученного при использовании смеси резорцина и оксида графита в процессе микроволнового каталитического синтеза УНТ.

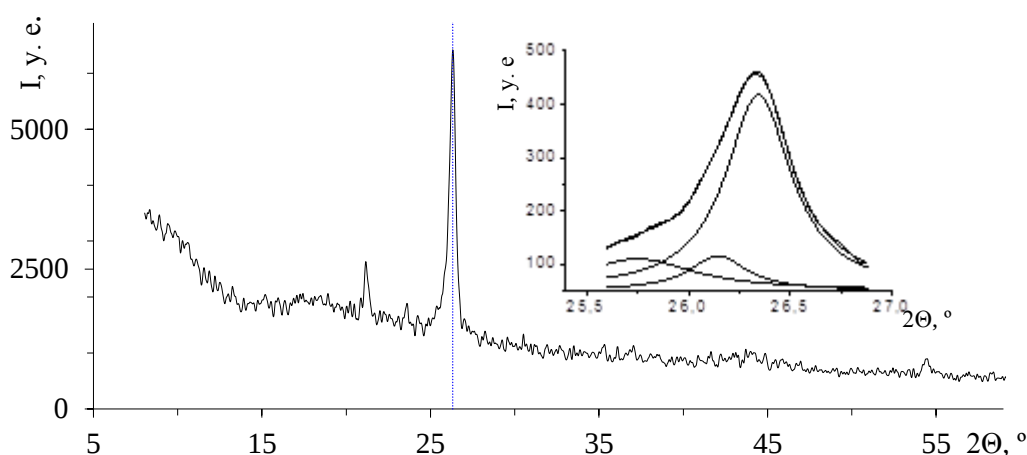


Рис. 3. Дифрактограмма и деконволюция пика 002 продукта МВ обработки смеси резорцина и оксида графита (*UM2*)
Fig. 3. Diffractogram and (002) peak deconvolution of the product of MW processing of resorcinol and graphite oxide mixture (*UM2*)

Оказалось, что основной пик 002 на рентгенограммах исследуемых образцов является суперпозицией трех дифракционных линий, каждая из которых характеризуется своим межплоскостным расстоянием (рис. 3). Основная фаза в структуре синтезированных нанотрубок установлена по рассчитанному истинному положению максимума пика 002 .

Поскольку микроволновой синтез существенно изменяет структуру исходных углеродных реагентов и способствует реализации процесса графитации, структурное совершенство получаемых массивов УНТ оценивали по степени графитации γ (3). Аналогичным образом проведены вычисления для образцов *UM1* и *UM3*, результаты которых представлены в табл. 1.

Согласно проделанным расчетам, межплоскостные расстояния основной и первых двух фаз исследуемых образцов в первом приближении соотносятся с параметрами многослойных углеродных нанотрубок с разным содержанием коаксиально

вложенных цилиндров.

Материал основной и I-й фаз имеет достаточно высокую трехмерно упорядоченную кристаллическую структуру со степенью графитации γ от 0,70 до 0,93, II-я фаза характеризуется степенью совершенства кристаллической структуры γ от 0,58 до 0,66. Третья фаза по вычисленному расстоянию между плоскостями, предположительно, имеет структуру так называемого турбостратного углерода – материала, представляющего собой образование из разориентированных графеновых слоев. Рассчитанный фазовый состав синтезированных образцов находит косвенное подтверждение в результатах электронной микроскопии (рис. 2).

Использование в аналогичных процессах тригидроксибензолов приводит, на основании данных просвечивающей электронной микроскопии, в случае пирогаллола к смеси углеродных наноструктур с преобладанием МУНТ различной морфологии с широким диапазоном диаметров от 18 до 145 нм (рис. 4 а). В процессах с флороглюцином на ПЭМ-

микрофотографиях наблюдаются обширные пакеты графеновых наноллистов протяженностью в

десятки микрометров, при этом зафиксировано образование лишь небольшого количества углеродных нанотрубок диаметром 7-10 нм (рис. 4 б).

Таблица 1

Данные деконволюции профилей 002 и степень графитации для установленных фаз продуктов МВ синтеза углеродных наноструктур

Table 1. Deconvolution data of (002) profiles and degree of graphitization for the determined phases of the products of MW synthesis of carbon nanostructures

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
UM1	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,42	26,22	26,16	25,81
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,374	3,380	3,391	3,406
	γ	0,81	0,70	0,58	
UM2	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,53	26,23	26,37	25,94
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,361	3,371	3,384	3,414
	γ	0,93	0,80	0,65	
UM3	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,49	26,453	26,18	25,82
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,367	3,369	3,383	3,409
	γ	0,85	0,83	0,66	

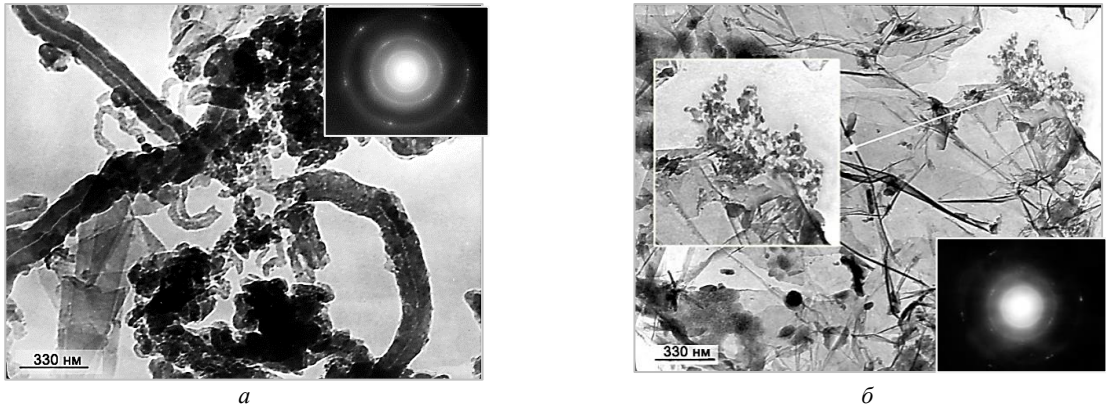


Рис. 4. ПЭМ микрофотографии продуктов МВ обработки смеси оксида графита и а) пирогаллола, б) флороглюцина в присутствии кобальтового катализатора
Fig. 4. TEM microphotographs of the MW products processing of a mixture of graphite oxide and а) pyrogallol, б) phloroglucin in the cobalt catalyst presence

Факт изменения протекания процесса в случае флороглюцина может быть связан с особенностью его физико-химических свойств и требует дополнительных исследований.

Таким образом, при осуществлении экспериментов необходимо учитывать химические характеристики веществ, выступающих в роли доноров углерода, отдавая предпочтение тем, которые обладают восстановительными свойствами, поскольку они выполняют две важные функции – обеспечивают поступление углерода и создают благоприятную восстановительную среду в реакторе.

Одним из важных аспектов, определяющих эффективность микроволнового синтеза, морфологию и свойства получаемых нанотрубок, является химическая природа предшественника (прекур-

сора) катализатора. Выбор подходящего предшественника и оптимизация его использования позволяют контролировать свойства получаемых нанотрубок и повышать эффективность процесса [25-27].

В связи с этим изучены различные предшественники металлического катализатора в микроволновом синтезе углеродных нанотрубок. Эксперименты проводились по описанным выше методикам с использованием органических предшественников, в качестве которых применялись металлические соли органических кислот (ацетаты (образец MV1), оксалаты (образец MV2)), металлоорганические комплексы (ацетилацетонаты (образец MV3)) и неорганические соли (хлориды, сульфаты) двухвалентного кобальта в смеси с пирока-
техином и оксидом графита.

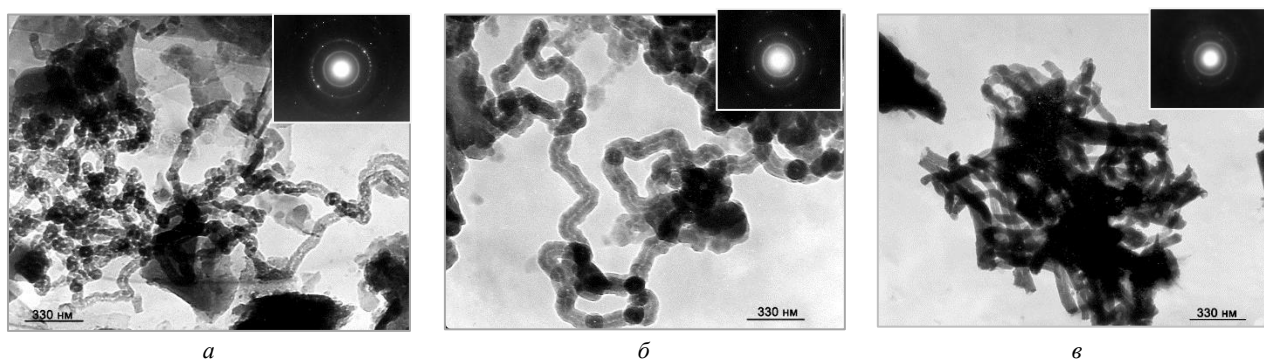


Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ обработки смеси оксида графита и пирокатехина в присутствии: а) ацетата кобальта (II) (MV1), б) ацетилацетоната кобальта (II) (MV2), в) оксалата кобальта (II) (MV3)

Fig. 5. TEM microphotographs of the products of MW processing of graphite oxide and pyrocatechin mixture in the presence of: а) cobalt (II) acetate (MV1), б) cobalt (II) acetylacetonate (MV2), в) cobalt (II) oxalate (MV3)

Таблица 2

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

Table 2. Deconvolution data of (002) profiles for the determined phases of the MW synthesis products of carbon nanostructures

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
MV1	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,42	26,30	26,12	25,81
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,373	3,388	3,411	3,451
MV2	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,49	26,34	26,15	25,94
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,364	3,383	3,407	3,434
MV3	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,49	26,45	26,17	—
	$d_{(002)}, \text{\AA}$	3,364	3,369	3,405	—

Кратковременная обработка смеси пирокатехина, органических соединений кобальта и оксида графита высокочастотным электромагнитным излучением мощностью 1000 Вт сопровождалась искрением и активным выделением газов. Процесс характеризовался быстрым ростом температуры реакционной массы. Результаты приборных методов анализа продуктов реакции, образующихся в виде черных порошков, приведены на рис. 5 и в табл. 2.

На ПЭМ-микрофотографиях всех образцов зафиксированы изогнутые многостенные углеродные нанотрубки с диаметрами в интервале 40–80 нм и пакеты графеновых плоскостей микрометровых размеров, что подтверждают картины электронной микродифракции и данные рентгенофазового анализа.

Согласно РФА, основной рефлекс 002 на рентгенограммах синтезированных углеродных образцов, аппроксимированный посредством кривых Лоренца на составляющие, состоит из трех кривых, каждая из которых отвечает определенной фазе и характеризуется своим межплоскостным расстоянием. Наблюдаемые на дифрактограммах всех образцов рефлексы при $2\Theta = 21,16^\circ$ и $2\Theta = 22,56^\circ$ определяются и на рентгенограмме катализатора,

что указывает на присутствие в образцах остаточных количеств кобальта. В табл. 2 приведены рассчитанные параметры, позволившие определить фазовый состав синтезированных образцов.

Как видно из табл. 2, рассчитанные по данным РФА фазы позволили в составе всех продуктов синтеза идентифицировать многостенные углеродные нанотрубки (основная и I фаза), турбостратный углерод (II фаза), остаточные количества катализатора (~ 2 мас. %, III фаза).

Эксперименты показали, что характер органической части изученных прекурсоров практически не влияет на активность образующегося катализатора и структуру основного компонента в синтезированных углеродных образцах.

При использовании неорганических солей кобальта в указанных условиях процесс протекает менее интенсивно и не сопровождается образованием МУНТ, что может быть связано с более сложным и длительным процессом восстановления неорганических солей до каталитически активного металлического кобальта.

Положительный эффект от использования органических соединений кобальта в качестве прекурсоров катализатора может быть обусловлен восстановительными свойствами реакционной среды,

которые содействуют процессу формирования углеродных нанотрубок. Кроме того, под действием микроволнового излучения органические предшественники подвергаются быстрому термическому распаду с образованием продуктов, которые наряду с используемыми углеродными прекурсорами также поддерживают необходимую восстановительную атмосферу в реакционной зоне и могут активно участвовать в процессе синтеза УНТ, выступая дополнительным источником углерода.

При проведении микроволновых синтезов УНТ одним из ключевых факторов, который содействует необходимой температуре и скорости реакции и существенным образом влияет на морфологию образующихся продуктов, является мощность сверхвысокочастотного электромагнитного излучения, подаваемого в реакционную зону [28–31].

В работе проведены исследования по изучению влияния мощности СВЧ-излучения на микроволновый каталитический синтез углеродных нанотрубок по приведенной выше методике с использованием пирокатехина, ацетилацетоната кобальта и оксида графита. Регулируемая мощность электромагнитного излучения варьировалась от 400 до 1000 Вт.

Эксперименты показали, что при использовании мощности МВ излучения 1000 Вт наблюдалось энергичное протекание процесса с бурным выделением газов, искрением и возникновением микродуг. Процесс сопровождался термическим разложением углеродного прекурсора, частичной потерей вещества вследствие сгорания или испарения, а также резким возрастанием температуры в зоне реакции до 800 и более градусов.

Подобное явление характерно для микроволновых процессов пиролиза и связано с неравномерным нагревом материала из-за различий в диэлектрических свойствах компонентов смеси, воз-

никновением локальных перегревов («горячих точек»), температура в которых значительно превышает среднюю температуру реакционной среды, ионизацией выделяющихся летучих газов с образованием плазмы, сопровождающейся свечением и искрами [30]. Такая динамика процесса считается неблагоприятной, поскольку отрицательно сказывается на выходе конечных продуктов.

Процесс искрообразования зависит от структуры, размеров, плотности и электропроводности частиц акцептора МВ энергии. В данном случае в роли акцептора выступают наночастицы оксида графита и образующегося графена.

При микроволновой обработке реакционной смеси с мощностью 800 Вт в течение 3 мин процесс протекал стабильно, не сопровождался интенсивным искрообразованием и значительным выделением газообразных веществ.

Проведение трехминутной МВ обработки реакционной смеси с использованием мощности 400 и 600 Вт приводил к образованию углеродных материалов с невысокой степенью кристалличности (например, аморфного углерода) в качестве основного продукта.

На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения наноматериалов, синтезированных при микроволновой обработке реакционной смеси с мощностью 1000 Вт (образец *MV1*), 800 Вт (образец *MV8*) и 400 Вт.

По результатам электронной микроскопии углеродные образцы, полученные в ходе микроволнового синтеза с мощностью 800 и 1000 Вт, представляли собой смесь УНС, различающихся по форме и структурным характеристикам (рис. 6 *а*, *б*).

Основным компонентом этой смеси являются многостенные углеродные нанотрубки, также обнаружены полупрозрачные графеновые пакеты больших размеров. Микроволновая обработка с

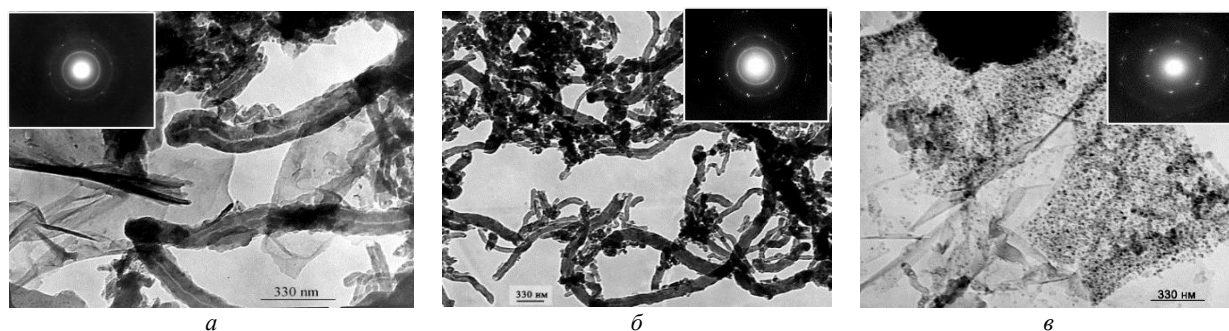


Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии продуктов, полученных при обработке смеси пирокатехина, ацетилацетоната кобальта (II) в присутствии оксида графита МВ-излучением мощностью: *а* – 1000 Вт (*MV1*); *б* – 800 Вт (*MV8*); *в* – 400 Вт
Fig. 6. TEM micrographs of the products obtained by treatment of a mixture of pyrocatechin, cobalt (II) acetylacetonate in the presence of graphite oxide by MW radiation power: *а* – 1000 W (*MV1*); *б* – 800 W (*MV8*); *в* – 400 W

мощностью 800 Вт приводит к формированию продуктов, содержащих многочисленные изогнутые углеродные трубки с разбросом по диаметрам от 40 до 160 нм и длиной, достигающей нескольких десятков микрометров (образец MV8). В случае увеличения мощности микроволнового воздействия до 1000 Вт наблюдалась интенсификация процесса и образование продуктов, содержащих в основном пакеты графеновых плоскостей и небольшое количество МУНТ с диаметрами в пределах 40-90 нм (образец MV1).

Расчетные данные, полученные в результате вычислений с использованием рентгенофазового анализа, представлены в табл. 3.

Структура основной и I-й фаз синтезированных продуктов, по рассчитанным межплоскостным расстояниям, в первом приближении может соответствовать смеси многостенных углеродных нанотрубок; II-я фаза – структуре турбостратного углерода; III-я фаза согласуется с рефlekсами катализатора.

Таблица 3

Результаты деконволюции профилей 002 и рассчитанная степень графитации для установленных фаз продуктов MB синтеза углеродных наноструктур

Table 3. Results of deconvolution data of (002) profiles and calculated degree of graphitization for the determined phases of MW synthesis products of carbon nanostructures

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
MV8	$2\Theta(\text{расч.})$	26,52	26,38	26,19	25,44
	$d_{(002)}$, нм	3,362	3,379	3,409	3,502
	γ	0,91	0,71	0,44	
MV1	$2\Theta(\text{расч.})$	26,49	26,34	26,16	25,95
	$d_{(002)}$, нм	3,364	3,383	3,407	3,434
	γ	0,88	0,66	0,38	

Определенный с помощью расчетов по данным РФА, фазовый состав вполне согласуется с результатами электронной микроскопии (рис. 6 а, б). На картинах электронной микродифракции наблюдаются характерные размытые кольца Дебая, относящиеся к структуре УНТ, а дополнительные дифракционные максимумы, соответствующие гексагональной решетке, указывают на наличие турбостратного углерода.

ВЫВОДЫ

Продемонстрирована возможность использования многоатомных фенолов как реагентов-до-

норов углерода в микроволновом синтезе смеси углеродных наноструктур, основным компонентом которой являются многостенные углеродные нанотрубки.

Показано, что варьирование мощности микроволнового излучения в диапазоне 800–1000 Вт не оказывает существенного влияния на морфологию синтезированных углеродных наноструктур.

Установлено, что ключевым фактором, определяющим успешность формирования углеродных наноструктур в микроволновых процессах преобразования многоатомных фенолов, является способность углеродного прекурсора и предшественника металлического катализатора создавать и поддерживать восстановительную среду в реакционной зоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» В.А. Глазуновой и Г.К. Волковой за данные электронной микроскопии и рентгенофазового анализа синтезированных нанообъектов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Получение и анализ супрамолекулярных и легированных углеродных структур с промышленно полезными свойствами, FRES-2026-0015».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors are grateful to Researchers of Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering V.A. Glazunova and G.K. Volkova for the data of electron microscopy and X-ray phase analysis of the synthesized nanoobjects.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, budget topic "Preparation and analysis of supramolecular and doped carbon structures with industrially useful properties, FRES-2026-0015".

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Земцова Н.В. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII. № 4. С. 48-53. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.9.
Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D., Zemtsova N.V. // Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 4. P. 48-53 (in Russian). DOI: 10.6060/R CJ.2023674.9.

2. Хасков М.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 111-120. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.21y. Khaskov M.A., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 111-120 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.21y.
3. Gupta N., Gupta S.M., Sharma S.K. // *Carbon Lett.* 2019. V. 29. N 5. P. 419-447. DOI: 10.1007/s42823-019-00068-2.
4. Салихов Р.Б., Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р., Остальцова А.Д. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 125-129. DOI: 10.6060/rcj.2025693.14. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Ostaltsova A.D. // *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 125-129 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2025693.14.
5. Щегольков А.В., Щегольков А.В. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 15-19. DOI: 10.6060/rcj.2025691.3. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. // *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 15-19 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2025691.3.
6. Gacem A., Modi S., Yavad V.K., Islam S., Patel A., Dawane V., Jameel M., Invanti G.K., Pipode S., Solanki V.S., Basnet A. // *J. of Nanomaterials*. 2022. 7238602. 16 p. DOI: 10.1155/2022/7238602.
7. Щегольков А.В., Орлова Н.В., Щегольков А.В., Чумак М.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 2. С. 70-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7157. Shchegolkov A.V., Orlova N.V., Shchegolkov A.V., Chumak M.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 2. P. 70-78 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7157.
8. Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J., Wang R., Yu J. // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 214. 106686. 22 p. DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106686.
9. Devi N., Sahoo S., Kumar R., Singh R.K. // *Nanoscale*. 2021. V. 13. P. 11679-11711. DOI: 10.1039/dnr01134k.
10. Liu Y., Guo N., Yin P., Zhang C. // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. N 12. P. 4546-4559. DOI: 10.1039/C9NA00538B.
11. Kang C., Huang Y., Yang H., Yan X.F., Chen Z.P. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. 2316. 24 p. DOI: 10.3390/nano10112316.
12. Li Z., Peng K., Ji N., Zhang W., Tian W., Gao Z. // *Nanoscale Adv.* 2025. V. 7. N 2. P. 419-432. DOI: 10.1039/d4na00701h.
13. Makgabutlane B., Nthunya L.N., Maubane-Nkadimeng M.S., Mhlanga S.D. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 1. 104736. 60 p. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104736.
14. Zhang C., Chen X., Li Y., Ding W., Fu G. // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 195. P. 625-639. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.194.
15. Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Гришук С.В., Глазунова В.А., Волкова Г.К. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 3. С. 64-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7098. Zaritovskii A.N., Kotenko E.N., Grishchuk S.V., Glazunova V.A., Volkova G.K. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 3. P. 64-75 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7098.
16. Zakaria N.Z.J., Rozali S., Mubarak N.M., Ibrahim S. // *Biomass Conv. Bioref.* 2022. P. 1-31. DOI: 10.1007/s13399-022-02430-3.
17. Kumar R., Singh R.K., Singh D.P. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 58. P. 976-1006. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.120.
18. Zhang Y., Chen P., Liu S., Peng P., Min M., Cheng Y., Ruan R. // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 23. P. 143-151. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.01.046.
19. Vishwanathan L.G., Bhowmik S., Sharon M. // *Int. J. Sci. Res.* 2018. V. 7. P. 1475-1485. DOI: 10.21275/ART2018338.
20. Baghel P., Sakhiya A.K., Kaushal P. // *Heliyon*. 2022. V. 8. P. e10943. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10943.
21. Algadri N.A., Hassan Z., Ibrahim K., Bououdina M. // *Solid State Phenomena*. 2019. V. 290. P. 122-126. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.290.122.
22. Gbashi K. // *Iraqi Journal of Physics*. 2018. V. 15. N 35. P. 75-82. DOI: 10.30723/ijp.v15i35.55.
23. Lv K., Shen H., Geng Y., Li M. // *Molecules*. 2025. V 30. P. 463. DOI: 10.3390/molecules30030463.
24. Karna P., Ghimire M., Mishra S.R., Karna S. // *Open Access Library Journal*. 2017. V. 04. N 05. P. 1-7. DOI: 10.4236/oalib.1103619.
25. Zhang Y.S., Zhu H.L., Yao D., Williams P.T., Wu C., Xu D., Hu Q., Manos G., Yu L., Zhao M., Shearing P.R., Brett D.J.L. // *Sustain. Energy Fuels*. 2021. V. 5. N 17. P. 4173-4208. DOI: 10.1039/d1se00619c.
26. State R.N., Volceanov A., Muley P., Boldor D. // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 277. P. 179-194. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.01.036.
27. Veloz-Castillo M.F., Paredes-Arroyo A., Vallejo-Espinosa G., Delgado-Jiménez J.F., Coffey J.L., González-Rodríguez R., Mendoza M.E., Campos-Delgado J., Méndez-Rojas M.A. // *Can. J. Chem.* 2019. V. 98. N 1. P. 49-55. DOI: 10.1139/cjc-2019-0244.
28. Han T., Nag A., Mukhopadhyay S.C., Xu Y. // *Sensors Actuators A: Phys.* 2019. V. 291. P. 107-143. DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.053.
29. Chen T., Liu H., Yang C., Zhu M., Wang S. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2019. V. 27. N 12. P. 920-927. DOI: 10.1080/1536383X.2019.1662402.
30. Suriapparao D.V., Tejasvi R. // *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. V. 162. P. 435-462. DOI: 10.1016/j.psep.2022.04.024.
31. Yang C., Shang H., Li J., Fan X., Sun J., Duan A. // *Processes*. 2023. V. 11. P. 1487. DOI:10.3390/pr11051487.

Поступила в редакцию 04.02.2026
Принята к опубликованию 25.04.2026

Received 04.02.2026
Accepted 25.04.2026