

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, С.В. Грищук**

Александр Николаевич Заритовский (ORCID 0009-0001-1614-3087), Елена Николаевна Котенко (ORCID 0009-0001-2026-7322)*, Светлана Владимировна Грищук (ORCID 0009-0006-0103-1898)

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*, sgrishchuk@yandex.ru

В рамках расширения сырьевой базы материалов, используемых при разработке технологичных и производительных методов синтеза углеродных наноструктур (УНС), и решения проблемы экологически безопасного и экономичного рециклинга полимеров изложены результаты исследований микроволнового (МВ) каталитического пиролиза высокомолекулярных соединений из ряда полистирол, полипропилен, полиэтилентерефталат, поливиниловый спирт. Кратко рассмотрена информация о существующих подходах к решению данных задач, показана перспективность МВ переработки полимеров. Процесс осуществлялся микроволновой обработкой смеси полимерного сырья, выступающего в качестве донора углерода, и веществ-прекурсоров металлических катализаторов – соединений кобальта и никеля, их смесей, а также металлических железа и никеля. В роли регулятора температуры использовались графит и углеродное волокно. Эксперименты продемонстрировали, что эффективная конверсия изученных соединений происходит только в присутствии поглотителей-преобразователей МВ энергии, независимо от характера предшественника металлического катализатора. Образующиеся материалы, согласно данным электронной микроскопии, представляют собой смесь углеродных наноструктур разупорядоченной морфологии с преобладающим содержанием в продуктах реакции при экспериментах с полистиролом и полиэтилентерефталатом углеродных нанотрубок (УНТ). Использование полипропилена и поливинилового спирта приводит к получению углеродных наноструктур, содержащих лишь небольшое количество УНТ. Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование многостенных углеродных нанотрубок в качестве основного структурного компонента полученных углеродных наноматериалов. Высказано предположение о близости путей преобразования исследованных углеводородов, несмотря на различие в температурах пиролиза, что может быть связано с одновременным протеканием процессов крекинга полимеров, карбонизации продуктов разложения и синтеза УНС из-за быстрого роста температуры реакционной массы при микроволновой обработке. Обоснована эффективность применения различных предшественников каталитических систем на основе переходных металлов в изученных процессах. Показано, что высокое содержание углерода в исходном сырье способствует образованию углеродных наноструктур, однако не является определяющим для получения углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: полимерные материалы, углеродные наноструктуры, микроволновая обработка, рециклинг

CARBON NANOSTRUCTURES OBTAINING FROM POLYMER MATERIALS**A.N. Zaritovskii, E.N. Kotenko, S.V. Grishchuk**

Aleksandr N. Zaritovskii (ORCID 0009-0001-1614-3087), Elena N. Kotenko (ORCID 0009-0001-2026-7322)*, Svetlana V. Grishchuk (ORCID 0009-0006-0103-1898)

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*, sgrishchuk@yandex.ru

As part of the expansion of raw material base used in the development of technological and productive methods for the synthesis of carbon nanostructures (CNS) and solving the problem of environmentally friendly and economical polymer recycling, the results of investigation of microwave (MW) catalytic pyrolysis of macromolecular compounds from the range of polystyrene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polyvinyl alcohol are presented. The information about existing approaches to solving these problems is briefly considered, and the prospects for MW processing of polymers are shown. The process was carried out by microwave treatment of a mixture of polymer raw materials acting as a carbon donor and substances-precursors of metal catalysts – cobalt and nickel compounds, their mixtures, as well as metal iron and nickel. Graphite and carbon fiber were used as temperature regulator. Experiments have demonstrated that effective conversion of the studied compounds occurs only in the presence of MW energy absorbers-converters, regardless of the nature of metal catalyst precursor. According to electron microscopy data, the resulting materials are a mixture of carbon nanostructures of disordered morphology with the predominant content of carbon nanotubes (CNTs) in the reaction products for experiments with polystyrene, polypropylene and polyethylene terephthalate. The use of polypropylene and polyvinyl alcohol leads to the production of carbon nanostructures containing only a small amount of CNTs. X-ray phase analysis data confirm the formation of multi-walled carbon nanotubes as the main structural component of the obtained carbon nanomaterials. It has been suggested that transformation pathways of the investigated hydrocarbons are similar, despite the difference in pyrolysis temperatures, which may be related to the simultaneous processes of polymer cracking, carbonization of decomposition products and CNS synthesis due to the rapid growth of reaction mass temperature during microwave treatment. The efficiency of different precursors of catalytic systems based on transition metals in the processes examined is substantiated. It has been shown that the high carbon content in feedstock promotes the formation of carbon nanostructures, but is not decisive for carbon nanotubes obtaining.

Key words: polymer materials, carbon nanostructures, microwave treatment, recycling

Для цитирования:

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Грищук С.В. Получение углеродных наноструктур из полимерных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 5. С. 99–106. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6957.

For citation:

Zaritovskii A.N., Kotenko E.N., Grishchuk S.V. Carbon nanostructures obtaining from polymer materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 5. P. 99–106. DOI: 10.6060/ivkkt.20246705.6957.

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются ежегодным ростом количества пластиковых отходов, подавляющее большинство которых не поддается биологическому разложению, создает реальные проблемы для экосистем и окружающей среды и вызывает необходимость разработки высокоэффективных технологий переработки пластмасс в практически важные народнохозяйственные продукты.

К настоящему времени пиролиз является одним из самых действенных способов вторичной переработки пластикового сырья. Процессы традиционного пиролиза отходов пластмасс всесторонне изучены и успешно используются промышленностью. В опубликованных обзорных статьях изложены основные факторы, влияющие на процесс и сопровождающие пиролиз синтетических и природных полимеров, представлены технологиче-

ские приемы, повышающие продуктивность пиролизических превращений [1-6].

Кроме того, разработан ряд альтернативных решений, позволяющих расширить ассортимент образующихся продуктов и упростить аппаратное оформление процессов пиролиза. Отходы пластмасс достаточно широко исследованы в качестве источника углеводородов для получения углеродных нанотрубок – класса материалов с уникальными физическими и химическими свойствами, перспективного для применения в различных сферах жизнедеятельности [7-14].

Особого внимания среди многочисленных модификаций процесса пиролизической переработки пластмасс заслуживает термохимическое преобразование полимерных отходов с участием энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля (микроволновой (МВ) энергии) [15, 16]. В последние десятилетия технология микроволно-

вого нагрева превратилась в разумную альтернативу селективного получения продуктов пиролиза пластмасс [17-19]. Этот процесс потенциально может быть поставщиком углеродных наноструктур (УНС), поэтому исследования в плане разработки микроволнового способа реорганизации пластиковых отходов в наноструктурированные углеродные продукты успешно развиваются и в настоящее время.

Так, получение углеродных материалов преимущественно в виде многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и водорода высокой чистоты одностадийной переработкой изделий из полиэтилена, полипропилена и полистирола путем каталитической деконструкции, инициированной микроволновым излучением, описано в работе [20]. Процесс реализуется с использованием железных катализаторов общей формулы $FeAlO_x$. Применение аналогичных каталитических систем на основе кобальта или никеля значительно снижает производительность процесса по выходу углеродных нанотрубок.

Авторы сообщения [21], анализируя лабораторный метод, предложенный в работе [20], обращают внимание на важность внедрения стратегии селективного производства МУНТ и богатого водородом газа в одностадийном микроволновом процессе, имеющем ряд преимуществ по сравнению с двухэтапными преобразованиями, сочетающими пиролиз с поточным каталитическим паровым риформингом образующихся летучих компонентов.

Если рассматривать процесс более детально, то можно установить, что МВ процесс также, как минимум, двухстадийный, однако скорости протекающих параллельно стадий пиролиза и синтеза выравниваются за счет эффективности использования микроволнового излучения и процесс наблюдается как одностадийный. Совершенно обоснованно, по нашему мнению, акцентируется внимание на необходимости проведения экспериментов, связанных с масштабированием процесса, оценкой стабильности катализатора, отделения МУНТ от катализатора и развития стратегии непрерывного синтеза.

Не лишен недостатков и метод получения углеродных нанотрубок путем каталитического разложения полиэтиленовой смолы в микроволновой печи при уменьшенном давлении в течение ~60 мин и температуре 750 °С. Предшественником катализатора служил нонагидрат нитрата железа(III). Однако длительность процесса и использование вакуума осложняют технологичность предлагаемого способа [22, 23].

Авторами сообщения [24] описан синтез УНТ непродолжительной обработкой смеси углеродного предшественника (полиэтилена или вспененного полистирола) и наночастиц никеля микроволновым излучением в атмосфере азота. Об оригинальном синтезе углеродных нанотрубок из полистирола с привлечением комбинированной технологии электроспиннинга-металлизации и последующего микроволнового нагрева в токе азота сообщается в работе [25]. При этом многостадийность процесса и необходимость его проведения в атмосфере азота существенно снижают достоинства приведенных методов.

Таким образом, изложенные данные по микроволновому преобразованию различных полимерных материалов в углеродные наноструктуры указывают на целесообразность исследований в плане определения приоритетных параметров процесса, необходимых при оптимизации и масштабировании пиролитических превращений с участием микроволн.

Как известно, процесс синтеза углеродных наноматериалов зависит от трех основных элементов – источника углерода, катализатора и, наконец, способа подвода энергии [26].

Выбор донора углерода имеет большое значение для синтеза УНТ, поскольку он влияет на морфологию, скорость роста и свойства нанотрубок, а также на срок службы катализатора [27]. Подход к выбору сырьевого источника определяется его физико-химическими свойствами, доступностью, технологичностью и пр. Важным положительным свойством углеродного сырья является возможность получения совместно с УНТ попутных ценных продуктов, имеющих самостоятельное применение.

Материалы-предшественники углерода могут представлять собой индивидуальные вещества или являться смесью различного компонентного состава. Рассматривая физико-химические характеристики сырья, первостепенное внимание следует обращать на его элементный состав, в первую очередь содержание углерода. Высокое содержание углерода положительно сказывается на способности материала к образованию углеродных наноструктур в условиях микроволновой переработки и должно составлять не менее 45-50% [28, 29]. По этой причине пластики представляются подходящими предшественниками для синтеза УНТ.

Присутствие водорода в сырьевом материале также является положительным фактором процесса, т.к. способствует созданию и поддержанию восстановительной среды в реакционной зоне.

Кроме того, водород в источниках углеводородов ингибирует образование аморфных углеродов, в результате чего получаются чистые УНТ, не требующие последующей очистки [30].

Значительно меньшее внимание в МВ процессе синтеза УНТ уделяется влиянию азота, серы, кислорода и веществ, содержащих, кроме углерода, указанные элементы.

Факторами, определяющими пригодность углеродного сырья для применения в качестве прекурсора в МВ синтезе и упрощающими процесс, являются электрофизические характеристики материала, в первую очередь диэлектрические. Зная диэлектрические свойства конкретного вещества-предшественника, можно оценить его способность преобразовывать микроволновую энергию в тепло, т.е. активно участвовать в МВ процессе [31].

Известен еще ряд менее значимых характеристик сырьевого материала, оказывающих влияние на процесс. К ним можно отнести исходную влажность материала-предшественника, гранулометрический состав, теплопроводную способность и т.д.

В то же время остаются неизученными в полной степени вопросы влияния структурных характеристик углеродного предшественника, наличие функциональных групп, ароматичность, присутствие гетероатомов в молекуле и др. Остается открытым вопрос о специфических «нетепловых» эффектах микроволнового излучения. В литературе найдено единичное сообщение о том, что образование нановолокон трубчатой и бамбукообразной морфологии происходит только при СВЧ-пиролизе и не наблюдается при обычном пиролизе в неподвижном слое, из чего делается вывод о ключевой роли микроволнового излучения в формировании полых углеродных нановолокон [32].

Все перечисленные факты затрудняют оценку пригодности материала к использованию в виде предшественника при микроволновом синтезе углеродных наноструктур.

В данной работе исследован каталитический процесс синтеза углеродных нанотрубок путем пиролиза высокоуглеродистых полимерных материалов с участием микроволнового излучения с целью определения параметров, влияющих на протекание процесса. В качестве углеродных прекурсоров применялись полистирол (ПС), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полипропилен (ПП), поливиниловый спирт (ПВС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по микроволновому пиролизу полимеров проводились в кварцевом сосуде,

соединенном с системой улавливания жидких и газообразных веществ и помещенном в рабочую камеру бытовой мультимодовой микроволновой печи Scarlett SC-1700 (частота 2450 МГц с регулируемой мощностью 200-1000 Вт). Опыты осуществлялись в присутствии веществ-предшественников металлических катализаторов из ряда соединений кобальта(II) (оксалата $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ацетата $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ацетил-ацетоната $\text{CoC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, никеля (оксалата $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и их смесей.

В роли компонентов реакционной смеси, определяющих и поддерживающих температуру процесса за счет поглощения и преобразования энергии микроволн в тепловой фактор, использовались графит марки ГТ-2 (фракция 0,16-0,2 мм) (ГОСТ 4596-75) и углеродное волокно ВМН-4 (ГОСТ Р 57407-2017).

Указанные поглотители, обладающие способностью преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую за счет электронной проводимости (джоулевого нагрева) и межфазной поляризации Максвелла-Вагнера-Силларса, добавлялись в реагирующие системы для достижения температурных показателей, достаточных для пиролиза полимеров и синтеза углеродных нанотрубок. Количество акцептора МВ энергии в опытах, как правило, не превышало 30% по массе.

При создании необходимых диэлектрических параметров среды (путем экспериментального подбора количества рецептора) непродолжительный процесс (до 7 мин) микроволновой обработки реакционной смеси сопровождается образованием точечных микродуговых разрядов, интенсивным газовыделением, быстрым ростом температуры реакционной массы до 600-800 °С. Конечные продукты микроволновых превращений в виде черных порошков образуются с выходом 26-27,5% в случае ПС и ПЭТФ и 9-11% для ПП и ПВС.

Очистка синтезированных материалов от остатков катализатора проводилась обработкой реакционной массы 30%-ной соляной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой. Органическими растворителями (толуолом и изопропиловым спиртом) удалялись остатки исходных реагентов и промежуточные соединения.

Морфологию и внутреннюю структуру синтезированных наноматериалов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-200A, морфологию поверхности наноструктур изучали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-6490LV фирмы «JEOL».

Дифрактограммы полученных наноструктур сняты на приборе «ДРОН-3» с использованием CuK_α излучения, $\lambda_\alpha = 1,54181 \text{ \AA}$ ($U = 30 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты экспериментов, микроволновое преобразование полимерных материалов осуществляется только в присутствии поглотителей-преобразователей МВ энергии и не зависит от химической природы предшественника кобальтового катализатора в исследованных условиях. Процесс изучался при разных весовых соотношениях компонентов и приводил во всех случаях к образованию сложных смесей углеродных наноструктур разупорядоченной морфологии.

Согласно данным электронной микроскопии, среди продуктов реакции в случае пиролиза полистирола и полиэтилентерефталата зафиксированы углеродные наноструктуры с преобладающим содержанием в них многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20-90 нм в виде изогнутых и спутанных образований, малослойные частицы графена и ряд других продуктов превращений. Кольцевые рефлексы дебаевского типа на картине электронной дифракции указывают на поликристаллический материал и подтверждают зафиксированные на ПЭМ-изображениях углеродные нанотрубки, а четкие рефлексы гексагональной структуры иллюстрируют наличие малослойных графеновых частиц (рис. 1-3).

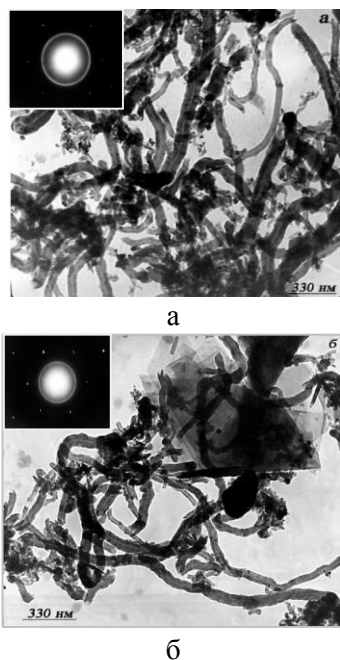


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ пиролиза: (а) полистирола; (б) полиэтилентерефталата
Fig. 1. TEM micrograph of the products of MW pyrolysis of (a) polystyrene; (б) polyethylene terephthalate

В противоположность ПС и ПЭТФ, микроволновый пиролиз образцов полипропилена, характеризующегося высоким содержанием углерода (85,7%), в аналогичных условиях привел к образованию многостенных углеродных нанотрубок в значительно меньших количествах (рис. 2).

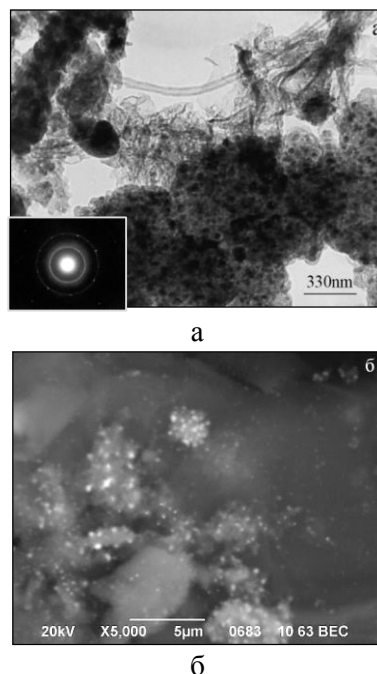


Рис. 2. (а) ПЭМ- и (б) СЭМ-микрофотографии продуктов МВ пиролиза полипропилена
Fig. 2. (a) TEM and (б) SEM micrographs of the products of MW pyrolysis of polypropylene

Использование в микроволновом синтезе УНС поливинилового спирта, характеризующегося, в отличие от своих высокоуглеродистых полимерных аналогов, более низким содержанием углерода (54,5%), также приводит к образованию небольшого количества углеродных нанотрубок (рис. 3).

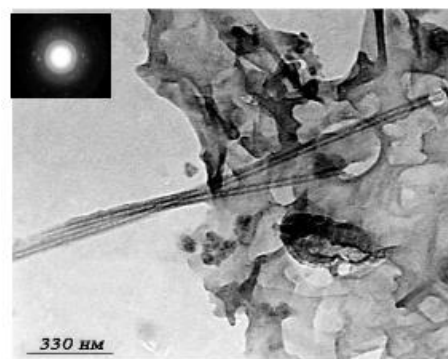


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ пиролиза поливинилового спирта
Fig. 3. TEM micrographs of the products of MW pyrolysis of polyvinyl alcohol

Особенности структуры полученных наноматериалов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Для исследуемых продуктов МВ пиролиза наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы 001 имеют низкую (по сравнению с пирографитом) интенсивность, что свидетельствует о том, что структуры слабо текстурированы. Более того, отражения 002 и 004 сдвинуты в сторону меньших значений 2Θ , уширены и имеют асимметричную форму (причем асимметрия наблюдается со стороны меньших углов 2Θ), что указывает на присутствие в исследуемых образцах менее плотных углеродных фаз [33-35]. Данный факт подтверждается расчетами. Рефлексы в области углов скольжения графитоподобной фазы на рентгенограммах полученных наноматериалов имеют сложный профиль. С целью выяснения количества и природы фаз, содержащихся в продуктах реакции, для каждого образца осуществлено разложение дифракционного максимума 002, путем представления его в виде суперпозиции кривых Лоренца. Основной профиль 002 на дифрактограммах всех образцов является суперпозицией нескольких дифракционных отражений, каждое из которых характеризуется своим межплоскостным расстоянием.

В качестве примера на рис. 4 приведена рентгенограмма продукта МВ пиролиза полистирола.

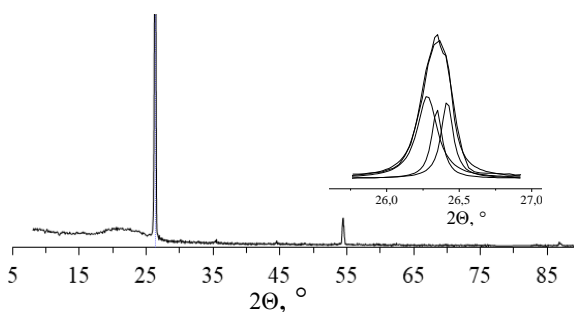


Рис. 4. Дифрактограмма и деконволюция рефлекса 002 продукта МВ пиролиза полистирола

Fig. 4. X-ray diffraction pattern and deconvolution of reflection 002 of the product of MW pyrolysis of polystyrene

Рефлексы от плоскостей при $2\Theta, \text{ }^\circ$: 26,36 и 44,52 определены как 002 и 101 отражения. Профили дифракционных максимумов 001 несимметричны, имеют наплыв и смещены в сторону меньших углов. Наблюдаемый на дифрактограмме пик 002 является суперпозицией трех профилей. В результате выполненных расчетов в образце найдены фазы при $2\Theta(\text{расч.}) = 26,415^\circ$ ($d = 3,3736 \text{ \AA}$), $2\Theta(\text{расч.}) = 26,347^\circ$ ($d = 3,3827 \text{ \AA}$) и при $2\Theta(\text{расч.}) = 26,279^\circ$ ($d = 3,3935 \text{ \AA}$). В первом приближении

первые два значения межплоскостных расстояний могут быть отнесены к смеси углеродных нанотрубок различной структурной упаковки, третье – к структуре турбостратного углерода. По рассчитанному истинному положению максимума рефлекса 002 установлена основная фаза в структуре синтезированного наноуглеродного материала при $2\Theta = 26,442^\circ$ ($d_{002}(\text{расч.}) = 3,3717 \text{ \AA}$), которая по межплоскостному расстоянию также может соответствовать многослойным углеродным нанотрубкам.

Рентгенофазовый анализ дифрактограмм образцов МВ пиролиза полиэтилентерефталата, полипропилена и поливинилового спирта проводили аналогично продуктам пиролиза полистирола. Результаты РФА представлены в таблице.

Таблица

Данные деконволюции профилей 002 для найденных фаз продуктов МВ пиролиза полистирола (ПС), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поливинилового спирта (ПВС)

Table. Deconvolution data of 002 profiles for the found products phases of MW pyrolysis of polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET) and polyvinyl alcohol (PVA)

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
ПС	$2\Theta(\text{расч.}), \text{ }^\circ$	26,442	26,415	26,347	26,279
	$d_{(002)}, \text{ \AA}$	3,3717	3,3736	3,3827	3,3935
ПЭТФ	$2\Theta(\text{расч.}), \text{ }^\circ$	26,323	26,377	26,224	25,784
	$d_{(002)}, \text{ \AA}$	3,3861	3,3781	3,3854	3,4069
ПВС	$2\Theta(\text{расч.}), \text{ }^\circ$	26,360	26,418	–	26,259
	$d_{(002)}, \text{ \AA}$	3,3810	3,3751	–	3,4092

Для исследованных образцов рассчитанные межплоскостные расстояния основной и первых двух фаз находятся в области детектирования многостенных углеродных нанотрубок. Третью фазу можно соотносить со структурой турбостратного углерода.

Наличие в синтезированных продуктах большого количества различных МУНТ и малослойных пакетов графеновых плоскостей качественно подтверждают ПЭМ-микроизображения и микродифракционные картины. Результаты рентгенофазового анализа (вид рентгенограмм и расчеты) также свидетельствуют в пользу данного утверждения и позволяют сделать вывод, что основным структурным компонентом полученных углеродных наноматериалов являются многостенные углеродные нанотрубки, обладающие средней степенью упорядоченности углеродных цилиндров в упаковке МУНТ (степень графитации γ от 0,63 до 0,79 (у пирографита $\gamma = 1$)).

Микроволновые превращения изученных индивидуальных углеводородов реализуются, вероятно, по близким направлениям, несмотря на различие в температурах пиролиза. Данный факт может быть связан с одновременным протеканием ряда процессов (пиролиз полимеров, карбонизация продуктов разложения и синтез наночуглеродных структур) вследствие быстрого роста температуры реакционной массы, которая достигается прибавлением в смесь регуляторов диэлектрических параметров системы (графита или углеродного волокна).

Весьма вероятно, что сырьевые материалы в условиях высокотемпературного воздействия также становятся малочувствительными и к специфическим «нетепловым» эффектам микроволнового излучения, если придерживаться предположений, что таковые существуют.

ВЫВОДЫ

Изучен каталитический процесс синтеза углеродных нанотрубок путем микроволнового пиролиза полимерных материалов.

Исследована эффективность применения каталитических систем на основе переходных металлов в изученных процессах. Установлено, что химическая природа предшественников металлических катализаторов не оказывает влияния на структуру основной фазы синтезированных углеродных материалов.

Показано, что высокое содержание углерода в исходном сырье является одним из основных показателей, способствующих образованию углеродных наноструктур, однако не является определяющим для синтеза углеродных нанотрубок.

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 «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

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 "Carbon nanoparticles with a given morphology: synthesis, structure and physico-chemical properties, FRES-2023-0006".

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Williams P.T.** Hydrogen and Carbon Nanotubes from Pyrolysis-Catalysis of Waste Plastics: A Review. *Waste Biomass Valorization*. 2021. V. 12. N 1. P. 1-28. DOI: 10.1007/s12649-020-01054-w.
2. **Ren S., Xu X., Hu K., Tian W., Duan X., Yi J., Wang S.** Structure-oriented conversions of plastics to carbon nanomaterials. *Carbon Res.* 2022. V. 1. N 1. Art. 15. DOI: 10.1007/s44246-022-00016-2.
3. **Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Рошин А.В.** Пиролиз пластиковых отходов. Обзор. *Химическая безопасность*. 2020. Т. 4. № 1. С. 48-79. **Kovaleva N.Yu., Raevskaya E.G., Roshchin A.V.** Plastic waste pyrolysis – a review. *Khim. Bezopasnost.* 2020. V. 4. N 1. P. 48-79 (in Russian). DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17004.
4. **Gong J., Chen X., Tang T.** Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 94. P. 1-32. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.04.001.
5. **Wong S.L., Ngadi N., Abdullah T.A.T., Inuwa I.M.** Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renew. Sust. En. Rev.* 2015. V. 50. P. 1167-1180. DOI: 10.1016/j.rser.2015.04.063.
6. **Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е.** Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 5-122. **Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E.** Renewable natural raw materials. Structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 5-122 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
7. **Arshad H., Sulaiman S.A., Hussain Z., Naz Y., Basrawi F.** Microwave assisted pyrolysis of plastic waste for production of fuels: a review. *Proceed. UTP-UMP SES 2017. MATEC Web Conf.* 2017. V. 131. Art. 02005. DOI: 10.1051/mateconf/201713102005.

8. **Frediani P., Frediani M.** Mixed or Contaminated Waste Plastic Recycling through Microwave - Assisted Pyrolysis. In: *Recent Perspectives in Pyrolysis Research*. Ed. by M. Bartoli, M. Giorcelli. IntechOpen. 2021. Chap. 18. 23 p. DOI: 10.5772/intechopen.100179.
9. **Jiang H., Liu W., Zhang X., Qiao J.** Chemical Recycling of Plastics by Microwave-Assisted High-Temperature Pyrolysis. *Global Challenges*. 2020. V. 4. N 4. Art. 1900074. DOI: 10.1002/gch2.201900074.
10. **Aishwarya K.N., Sindhu N.** Microwave Assisted Pyrolysis of Plastic Waste. *Procedia Technol.* 2016. V. 25. P. 990-997. DOI: 10.1016/j.protcy.2016.08.197.
11. **Russell A.D., Antreou E.I., Lam S.S., Ludlow-Palafox C., Chase H.A.** Microwave-assisted pyrolysis of HDPE using an activated carbon bed. *RSC Adv.* 2012. V. 2. N 17. P. 6756-6760. DOI: 10.1039/c2ra20859h.
12. **Mohan B.R., Bhalla C.** Studies on Microwave Pyrolysis of Polypropylene. *IJERT*. 2016. V. 5. N 11. P. 108-116. DOI: 10.17577/IJERTV5IS110096.
13. **Rex P., Masilamani I.P., Miranda L.R.** Microwave pyrolysis of polystyrene and polypropylene mixtures using different activated carbon from biomass. *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 5. P. 1819-1832. DOI: 10.1016/j.joei.2020.03.013.
14. **Зейналов Э.Б., Агагусейнова М.М., Салманова Н.И.** Влияние добавок нанок углерода на стабильность полимерных композитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 4-12. **Zeynalov E.B., Agaguseynova M.M., Salmanova N.I.** Effect of nanocarbon additives on stability of polymer composites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 4-12. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6213.
15. **Zhou N., Dai L., Lv Y., Li H., Deng W., Guo F., Chen P., Lei H., Ruan R.** Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. *Chem. Eng. J.* 2021. V. 418. Art. 129412. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129412.
16. **Estahbanati M.R.K., Kong X.Y., Eslami A., Soo H.S.** Current Developments in the Chemical Upcycling of Waste Plastics Using Alternative Energy Sources. *ChemSusChem*. 2021. V. 14. N 19. P. 4152-4166. DOI: 10.1002/cssc.202100874.
17. **Undri A., Rosi L., Frediani M., Frediani P.** Microwave pyrolysis of polymeric materials. In: *Microwave Heating*. Ed. by U. Chandra. InTech. 2011. Chap. 10. P. 207-232. DOI: 10.5772/24008.
18. **Motasefi F., Afzal M.T.** A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renew. Sustain. En. Rev.* 2013. V. 28. P. 317-330. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.008.
19. **Fernandez Y., Arenillas A., Menendez J.A.** Microwave Heating Applied to Pyrolysis. In: *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. Ed. by S. Grundas. Part 1. Chap. 31. InTech. 2011. P. 723-752. DOI: 10.5772/13548.
20. **Jie X., Li W., Slocombe D., Gao Y., Banerjee I., Gonzalez-Cortes S., Yao B., AlMegren H., Alshihri S., Dilworth J., Thomas J., Xiao T., Edwards P.** Microwave-initiated Catalytic Deconstruction of Plastic Waste into Hydrogen and High-Value Carbons. *Nat. Catal.* 2020. V. 3. P. 902-912. DOI: 10.1038/s41929-020-00518-5.
21. **Lopez G., Santamaria L.** Microwaving plastic into hydrogen and carbons. *Nat. Catal.* 2020. V. 3. P. 861-862. DOI: 10.1038/s41929-020-00538-1.
22. **Kure N., Daniel I.H., Machu B.U., Bello I.A., Asnawi M.** Comparative study on the syntheses of carbon nanomaterials using polyethylene and risk husk as carbon precursor. *FUDMA J. Sci. (FJS)*. 2020. V. 4. N 3. P. 731-734. DOI: 10.33003/fjs-2020-0403-315.
23. **Kure N., Hamidon M.N., Azhari S., Mamat N.S., Yusoff H.M., Isa B.M., Yunusa Z.** Simple Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Nanotubes Using Polyethylene as Carbon Precursor. *J. Nanomater.* 2017. V. 2017. Art. ID 2474267. DOI: 10.1155/2017/2474267.
24. **Takagi Y., Tauchi L., Nguyen-Tran H.-D., Ohta T., Shimizu M., Ohta K.** Development of a novel method to synthesize carbon nanotubes from granulated polystyrene and nickel nanoparticles by microwave heating. *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 14569-14574. DOI: 10.1039/c1jm12069g.
25. **Ohta T., Ito T., Shimizu M., Tauchi L., Nguyen-Tran H.-D., Park J.-C., Kim B.-S., Kim I.-S., Ohta K.** Development of novel synthetic method of carbon nanotubes from electrospun polystyrene fibers by using microwave heating. *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. P. 2653-2658. DOI: 10.1002/pat.1723.
26. **Zakaria N.Z.J., Rozali S., Mubarak N. M., Ibrahim S.** A review of the recent trend in the synthesis of carbon nanomaterials derived from oil palm by-product materials. *Biomass Convers. Biorefin.* 2022. P. 1-31. DOI: 10.1007/s13399-022-02430-3.
27. **Kumar R., Singh R.K., Singh D.P.** Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs. *Renew. Sust. En. Rev.* 2016. V. 58. P. 976-1006. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.120.
28. **Deng J., You Y., Sahajwalla V., Joshi R.K.** Transforming waste into carbon-based nanomaterials. *Carbon*. 2016. V. 96. P. 105-115. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.09.033.
29. **Mubarik S., Qureshi N., Sattar Z., Shaheen A., Kalsoom A., Imran M., Hanif F.** Synthetic Approach to Rice Waste-Derived Carbon-Based Nanomaterials and Their Applications. *Nanomanufacturing*. 2021. V. 1. N 3. P. 109-159. DOI: 10.3390/nanomanufacturing1030010.
30. **Yoon D.-M., Yoon B.-J., Lee K.-H., Kim H.S., Park C.G.** Synthesis of carbon nanotubes from solid carbon sources by direct microwave irradiation. *Carbon*. 2006. V. 44. N 7. P. 1339-1343. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.12.008.
31. **Ethaib S., Omar R., Kamal S.M.M., Biak D.R.A., Zubaidi S.L.** Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review. *Processes*. 2020. V. 8. N 9. Art. 1190. DOI: 10.3390/pr8091190.
32. **Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Zhang J., Yu J.** Formation of hollow carbon nanofibers on bio-char during microwave pyrolysis of palm kernel shell. *Energy Convers. Manage.* 2017. V. 148. P. 583-592. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.022.
33. **Das R., Abd Hamid S.B., Ali M.E., Ramakrishna S., Wu Y.** Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Curr. Nanosci.* 2015. V. 11. N 1. P. 23-35. DOI: 10.2174/1573413710666140818210043.
34. **Гурин В.А., Габелков С.В., Полтавцев Н.С., Гурин И.В., Фурсов С.Г.** Кристаллическая структура пирографита и каталитически осажденного углерода. *Вопр. атом. науки и техники. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловед.* 2006. Т. 89. № 4. С. 195-199. **Gurin V.A., Gabelkov S.V., Poltavtsev N.S., Gurin I.V., Phursov S.G.** Crystal structure of pyrographite and catalytically deposited carbon. *Vopr. Atom. Nauki Tekh. Fizika Radiats. Povrezhd. Radiats. Materialoved.* 2006. V. 89. N 4. P. 195-199 (in Russian).
35. **Futaba Don N., Yamada T., Kobashi K., Yumura M., Hata K.** Macroscopic Wall Number Analysis of Single-Walled, Double-Walled, and Few-Walled Carbon Nanotubes by X-ray Diffraction. *JACS*. 2011. V. 133. N 15. P. 5716-5719. DOI: 10.1021/ja2005994.

Поступила в редакцию (Received) 21.08.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 25.01.2024