

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.022

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АРГОНЕ

Денис Петрович Домонов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.domonov@ksc.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-9857-8796>*

Аннотация

Изучено термическое разложение комплексных соединений 3d-металлов в атмосфере аргона в области температур 200–1 000 °С. Обнаружено, что при температурах >600 °С образуются металл-углеродные композиции. Исследовали их состав, термостабильность, удельную поверхность и кристаллическую модификацию. Обработка композиций кислотами позволяет получить продукты с развитой поверхностью и повышенным содержанием углерода. Полученные композиции стабильны при нагревании на воздухе до 450–500 °С и полностью сгорают до 700 °С.

Ключевые слова:

комплексные соединения, термоллиз, аргон, металл-углеродные композиции

Благодарности:

автор благодарит Л. Ф. Кузьмич (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь и большой объем проделанной работы.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Домонов Д. П. Получение металл-углеродных композиций путем термического разложения комплексных соединений в аргоне // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 120–124. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.022.

Original article

OBTAINING METAL-CARBON COMPOSITIONS BY THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEX COMPOUNDS IN ARGON

Denis P. Domonov

Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia, d.domonov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9857-8796>

Abstract

Thermal decomposition of 3D metal complex compounds in an argon atmosphere in the temperature range of 200–1 000 °C was studied. It was found that metal-carbon composites were formed at temperatures >600 °C. Their composition, thermal stability, specific surface area and crystalline modification were studied. Treatment of the composites with acids allows obtaining products with a developed surface and increased carbon content. The resulting composites are stable when heated in air to 450–500 °C and completely burn out up to 700 °C.

Keywords:

complex compounds, thermolysis, argon, metal-carbon compositions

Acknowledgments:

The author thanks L. F. Kuzmich (ICT KSC RAS) for assistance and the large volume of work done.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Domonov D. P. Obtaining metal-carbon compositions by thermal decomposition of complex compounds in argon // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 120–124. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.022.

Введение

Большое количество современных исследований посвящено созданию нанокompозитных структур, которые образуются путем смешивания одного или нескольких разнородных материалов на наноуровне, что позволяет получить объекты с улучшенными свойствами. Нанокompозиты демонстрируют супергидрофобность, супергидрофильность, перенос тепловой энергии, электронный и ионный транспорт, устойчивость к истиранию и загрязнению, что делает их привлекательными для получения электрохимических конденсаторов [1; 2], катализаторов [3; 4], сенсоров [5; 6], адсорбентов [7; 8] и др.

Кроме того, нанокompозиты интересны с точки зрения защиты здоровья человека и нормального функционирования электронных устройств в связи с возрастающим электромагнитным загрязнением окружающей среды [9]. Необходимы материалы, с одной стороны, способные преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую и, с другой стороны, поглощающие микроволновое излучение и способные решить проблему электромагнитной интерференции. Композит должен состоять из магнитных и диэлектрических компонентов, так как диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость взаимодополняемы, обладать легким весом и сильным поглощением в широкой полосе частот. Такими композитами оказались Fe, Co и Ni в сочетании с углеродом.

Ранее мы обнаружили [10], что в твердом остатке от прокаливания большей части комплексных соединений всегда остается некоторое количество углерода. Целью данной работы было получение металл-углеродных композиций при термическом разложении комплексных соединений в аргоне.

Материалы и методы

ДКС получали смешиванием насыщенных водных растворов эквивалентных количеств катионных и анионных комплексов. Кривые термического анализа в аргоне получали на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG (навески образца 7–10 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, диапазон температур 20–1 000 °С). Продукты термолитза исследовали также с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием CuK α -излучения (монохроматор — графит). Дифрактограммы сравнивали с данными базы JCPDS-ICDD 2002. Для температур, соответствующих особым точкам термограмм, выполняли изотермические (точечные) эксперименты для подробного исследования твердых остатков. Точечные эксперименты осуществляли в проточном трубчатом кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь Nabertherm RT50-250/11, с навесками ~0,5 г в токе аргона (12–15 л/ч). По достижении заданной температуры реактор извлекали из печи и охлаждали продукт в той же атмосфере. Анализ на содержание углерода производили на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000. Для определения содержания металлов навески продуктов термолитза с высоким содержанием углерода прокаливали на воздухе при 900 °С, остатки растворяли в смеси концентрированных кислот HNO $_3$ и HCl. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400. Удельные поверхности продуктов термолитза измеряли на установках Tristar 3020 и FlowSorb2300.

Результаты

В качестве прекурсоров выступали две группы соединений: 1) аналоги берлинской лазури (АБЛ): Cu $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·13H $_2$ O, Cu $_3$ [Co(CN) $_6$] $_2$ ·17H $_2$ O, Ni $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·15H $_2$ O, Ni $_3$ [Co(CN) $_6$] $_2$ ·16H $_2$ O и Zn $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·4H $_2$ O, Cd $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·nH $_2$ O, Mn $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·nH $_2$ O; 2) ДКС [Cd(en) $_3$] $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·nH $_2$ O, [Zn(en) $_3$] $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·nH $_2$ O, [Ni(en) $_3$] $_3$ [Fe(CN) $_6$] $_2$ ·nH $_2$ O, K[Cu(en) $_2$][Fe(CN) $_6$]·nH $_2$ O. На основании предварительных экспериментов были получены первичные композиты, то есть продукты термолитза в аргоне, содержащие значительные количества углерода.

Первичные композиты обрабатывали 6 М соляной кислотой, чтобы удалить из них металлы. Не всегда это удается сделать при t = 25 °С и за один прием. Кроме того, остатки, содержащие медь, приходилось дополнительно обрабатывать азотной кислотой. В табл. 1 и 2 приведены характеристики образцов, выделенных кислотами из первичных композитов, которые назовем *вторичными*

композитами. Выделенные продукты содержат значительные примеси металлов. Эквивалентность металлов здесь уже нарушена. Сравнивая содержание С в остатке от прокаливания и выход углерода г/г, сразу можно сказать, когда примесь металлов больше или меньше. Величина удельной поверхности вторичного композита обычно более чем в 1,5–6 раз превышает эту величину для первичного композита. Создается впечатление, что углерод обволакивает металлические частицы, а обработка кислотой вскрывает эти оболочки. Термические свойства вторичных композитов вполне совпадают с термическими свойствами чистого углерода, не содержащего примеси металлов, то есть полученный углерод устойчив при нагревании на воздухе до 450–500 °С и полностью сгорает до 700 °С. РФА выделенного продукта показывает сильные рефлексы графита.

Таблица 1

Характеристики металл-углеродных композитов

Исходный комплекс	Т, °С	Первичные		Вторичные	
		С, мас. %	S _{уд} , м ² /г	С, мас. %	S _{уд} , м ² /г
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·13H ₂ O	700	21	17,8	67,5	99,11
Cu ₃ [Co(CN) ₆] ₂ ·17H ₂ O	700	27,8	30,43	59,6	88,35
Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·15H ₂ O	700	23,6	33,25	63	201,6
Ni ₃ [Co(CN) ₆] ₂ ·16H ₂ O	700	22,4	43,3	64	256
Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	27,7	32	48,4	126
Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	25,1	16	54,9	46

Таблица 2

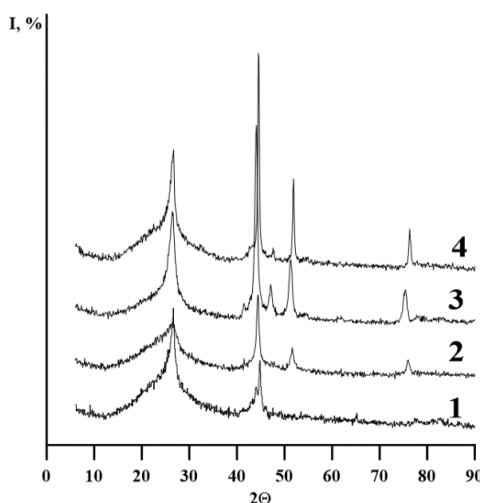
Характеристики металл-углеродных композитов

Исходный комплекс	Т, °С	Первичные		Вторичные	
		С, мас. %	S _{уд} , м ² /г	С, мас. %	S _{уд} , м ² /г
[Cd(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	30,9	263	40,9	305,0
[Cd(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	900	33,8	140	42,7	244
[Zn(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	38,7	189,8	48,5	302,0
[Zn(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	900	45,6	136,0	56,3	264,0
[Ni(en) ₃] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	26,8	106,0	34,5	154,0
K[Cu(en) ₂] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	700	15,2	6	26,3	9

На дифрактограммах первичных композитов практически не видны рефлексы углерода в области 2Θ = 20–30°, тогда как у вторичных композитов (рисунок) они проявляются хорошо. Рефлексы в области 45 2Θ связаны с примесью металлов (Co, Fe, Ni). В случае соединений с Ni металлы удаляются хуже, что отражается в интенсивности рефлексов.

Выводы

Термолиз комплексных соединений в аргоне в области температур >600 °С можно рассматривать как способ получения металл-углеродных композиций с удельной поверхностью до 200 м²/г. Выщелачивание соляной кислотой части металлов приводит к увеличению удельной поверхности в 1,5–2 раза для двойных комплексных соединений и в 3–6 раз для аналогов берлинской лазури. На дифрактограммах первичных композитов (непосредственные продукты термолиза) практически не видны рефлексы углерода в области 2Θ = 20–30°, тогда как у вторичных композитов (продуктов выщелачивания кислотой) они хорошо проявляются.



Дифрактограммы образцов углерода, выделенного из продуктов термоллиза:

1 — $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; 3 — $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Список источников

1. Ngidi N. P. D., Koekemoer A. F., Ndlela S. S. Application of metal oxide/porous carbon nanocomposites in electrochemical capacitors: A review // *Physics and Chem. of the Earth, Parts A/B/C*. 2024. V. 135. P. 103698.
2. Ezeigwe E. R., Khiew P. S., Siong C. W., Tan M. T. T. Mesoporous Zinc–Nickel–Cobalt nanocomposites anchored on graphene as electrodes for electrochemical capacitors // *J. of Alloys and Compounds*. 2020. V. 816. P. 152646.
3. Khan M. E. State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. P. 1887–1900.
4. Su T.-Y., Lu G.-P., Sun K.-K., Zhang M., Cai C. ZIF-derived metal/N-doped porous carbon nanocomposites: efficient catalysts for organic transformations // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. P. 2106–2121.
5. Zhang C., Li L. Study on electrochemical sensor for sunitinib cancer medicine based on metal-organic frameworks and carbon nanotubes nanocomposite // *Alexandria Engineering J.* 2024. V. 97. P. 8–13.
6. Yadav A., Kumar A., Verma N. Microchannel-engraved and Cu-dispersed carbon nanocomposite film as a chemiresistive sensor for aqueous metal ions // *Chemical Engineering Science*. 2021. Vol. 231. P. 116282.
7. Nyirenda J., Kalaba G., Muniyati O. Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water // *Results in Engineering*. 2022. V. 15. P. 100553.
8. Hridya T., Emily V., Harikumar P. S. Removal of heavy metals from aqueous solution using porous (Styrene-divinylbenzene)/CuNi bimetallic nanocomposite microspheres // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2021. V. 16. P. 100606.
9. Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B., Anasori B., Man Hong S., Koo C. M., Gogotsi Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) // *Science*. 2016. V. 353. P. 1137–1140.
10. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N. Thermal Decomposition of Cationic, Anionic, and Double Complex Compounds of 3d-Metals // *Rus. J. Gen. Chem.* 2021. 91. P. 1834–1861.

References

1. Ngidi N. P. D., Koekemoer A. F., Ndlela S. S. Application of metal oxide/porous carbon nanocomposites in electrochemical capacitors: A review. *Physics and Chem. of the Earth, Parts A/B/C*, 2024, vol. 135, p. 103698.
2. Ezeigwe E. R., Khiew P. S., Siong C. W., Tan M. T. T. Mesoporous Zinc–Nickel–Cobalt nanocomposites anchored on graphene as electrodes for electrochemical capacitors. *J. of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 816, p. 152646.
3. Khan M. E. State-of-the-art developments in carbon-based metal nanocomposites as a catalyst: photocatalysis. *Nanoscale Adv.*, 2021, Vol. 3, pp. 1887–1900.
4. Su T.-Y., Lu G.-P., Sun K.-K., Zhang M., Cai C. ZIF-derived metal/N-doped porous carbon nanocomposites: efficient catalysts for organic transformations. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, vol. 12, pp. 2106–2121.
5. Zhang C., Li L. Study on electrochemical sensor for sunitinib cancer medicine based on metal-organic frameworks and carbon nanotubes nanocomposite. *Alexandria Engineering J.*, 2024, vol. 97, pp. 8–13.

6. Yadav A., Kumar A., Verma N. Microchannel-engraved and Cu-dispersed carbon nanocomposite film as a chemiresistive sensor for aqueous metal ions. *Chemical Engineering Science*, 2021, vol. 231, p. 116282.
7. Nyirenda J., Kalaba G., Munyati O. Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water. *Results in Engineering*, 2022, vol. 15, p. 100553.
8. Hridya T., Emily V., Harikumar P. S. Removal of heavy metals from aqueous solution using porous (Styrene-divinylbenzene)/CuNi bimetallic nanocomposite microspheres. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, vol. 16, p. 100606.
9. Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B., Anasori B., Man Hong S., Koo C. M., Gogotsi Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, 353, pp. 1137–1140.
10. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N., Thermal Decomposition of Cationic, Anionic, and Double Complex Compounds of 3d-Metals. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2021, vol. 91, pp. 1834–1861.

Информация об авторе

Д. П. Домонов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

D. P. Domonov — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.
The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 18.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.