

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.022

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Денис Петрович Домонов

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

Аннотация

Изучены продукты термолитиза комплексных соединений в аргоне. Показано, что они могут выступать как прекурсоры для получения металл-углеродных композиций. Размеры частиц исследованных композиций находятся в диапазоне 9–40 нм, а удельная поверхность достигает 470 м²/г.

Ключевые слова:

комплексные соединения, термолитиз, металл-углеродные композиции

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Домонов Д. П. Металл-углеродные композиции, полученные при термическом разложении комплексных соединений / Д. П. Домонов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.022.

Original article

METAL-CARBON COMPOSITIONS OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEX COMPOUNDS

Denis P. Domonov

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
d.domonov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9857-8796>*

Abstract

The products of thermolysis of complex compounds in argon have been studied. It is shown that they can act as precursors for obtaining metal-carbon compositions. The particle sizes of the studied compositions are in the range of 9–40 nm, and the specific surface area reaches 470 m²/g.

Keywords:

complex compounds, thermolysis, metal-carbon compositions

Acknowledgments:

the article was supported from the federal budget topic of state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0017.

For citation:

Domonov, D. P. Metal-carbon compositions obtained by thermal decomposition of complex compounds / D. P. Domonov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.022.

Введение

В последние десятилетия все более усиливаются проблемы, связанные с электромагнитным загрязнением окружающей среды. Высокоэффективные материалы, поглощающие микроволновое излучение, играют решающую роль в защите здоровья человека и нормальном функционировании электронных устройств и систем от загрязнения микроволновым излучением [1, 2]. Стали необходимы материалы, с одной стороны, способные преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую, с другой стороны, поглощающие микроволновое излучение и способные решить проблему электромагнитной интерференции и повысить способность электромагнитной невидимости оружейных систем. Композит

должен состоять магнитных и диэлектрических компонентов, так как диэлектрическая 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.

Существуют различные способы получения композитных материалов. Например, описан метод получения Co-Fe-C-композитов [3], который включает в себя получение альгинатного волокна путем мокрого прядения, обработку волокна соляной кислотой и ультразвуком (перевод ионообменных групп в H-форму), пропитку волокна кобальтом и железом в водно-этанольном растворе под ультразвуком, промывку, сушку и карбонизацию образца в атмосфере аргона. В работе [4] описан способ электроосаждения для получения аналогичного композита Co-Fe-C. Были использованы углеродные нити с диаметром 7 мкм, которые были нагреты до 500 °С в течение 15 мин, затем пропитаны кислым раствором сульфатов железа и кобальта с добавлением додецилсульфата натрия и борной кислоты. При электроосаждении угольные нити служат катодом, а чистое железо — анодом. Температуры — от 25 до 50 °С. FeCo-C-нанонитям, обеспечивающим электромагнитное экранирование, посвящена работа [5]. Нанонити получают методом электропрядения (электроспиннинг) из растворов ацетилацетонатов железа и кобальта в диметилформамиде. Волокно стабилизировали на воздухе, затем карбонизировали при 1000 °С 1 ч в атмосфере аргона.

К получению металл-углеродных композитов мы подошли другим путем. При изучении термического разложения двойных комплексных соединений (ДКС) 3d-металлов было обнаружено, что в твердом остатке от прокалывания обычно всегда остается некоторое количество углерода [6, 7].

Материалы и методы

Первым этапом является синтез ДКС, который описан в работе [7]. Далее, руководствуясь кривыми ТГ и ДТГ, выбирали нужные температуры для термолиза.

Навеску ДКС помещали в трубчатый кварцевый реактор, вставленный в трубчатую печь NaberthermRT 50-250/11, нагревали в токе аргона со скоростью 5 °/мин и выдерживали при нужной температуре в течение часа, после чего охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры. В порядке изучения механизма термолиза анализировали газообразные продукты термолиза, а твердые продукты подвергали физико-химическому исследованию: элементный анализ, ИК-спектроскопия, рентгенодифракционный анализ, измерение удельной поверхности. Анализ на содержание углерода производили на автоматическом анализаторе ELTRACS-2000. Чтобы определить содержание металлов, навески комплекса или продуктов его термолиза растворяли в смеси концентрированных кислот HNO₃ и HCl. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400. Дифрактограммы получали на дифрактометре ShimadzuXRD 6000 (с использованием CuKα-излучения (монохроматор графит) и сравнивали их с данными базы JCPDS-ICDD 2002 [8]. Представлены порошковые дифрактограммы исходного соединения и продуктов его термолиза.

ИК-спектры исходного вещества и твердых продуктов термолиза снимали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с KBr, используя для отнесения полос в спектрах монографию [9].

Удельные поверхности продуктов термолиза измеряли на установках Tristar 3020 и FlowSorb2300.

Результаты исследований

Для получения металл-углеродных композиций исследовали термолиз в инертной атмосфере следующих ДКС: [Co(NH₃)₆][Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O, [Ni(NH₃)₆]₃[Fe(CN)₆]₂, [Co(en)]₃[Fe(C₂O₄)₃], [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆], [Co(NH₃)₆]₄[Fe(CN)₆]₃·13H₂O, [Co(en)]₃[Fe(CN)₆], [Co(en)]₃₄[Fe(CN)₆]₃·15H₂O, [Co(NH₃)₆]Cl[Cu(C₇H₄O₃)₂]. Аналогичные композиты получены также из ДКС с аквакомплексами в катионе: [Cu_{aq}]₃[Fe(Co)(CN)₆]₂·15H₂O и [Ni_{aq}]₃[Fe(Co)(CN)₆]₂·16H₂O.

Продукты термолиза ДКС (первичные композиты) обрабатывали 6 М соляной кислотой, чтобы удалить из них металлы, однако не всегда это удается сделать при комнатной температуре и за один прием. Кроме того, остатки, содержащие медь, приходилось дополнительно обрабатывать азотной кислотой. Извлечь хром, который находится в виде кристаллического полутораоксида, не представляется возможным, не затронув углерод, поэтому мы пока что оставили в стороне все ДКС,

содержащие хром. В таблице приведены характеристики образцов, выделенных кислотами из первичных композитов, которые назовем вторичными композитами.

Из таблицы видно, что выделенные продукты содержат значительные примеси металлов. Эквивалентность металлов здесь уже нарушена, содержание кобальта несколько превышает содержание железа. Сравнивая содержание С в остатке от прокаливания и выход углерода (г/г), сразу можем сказать, когда примесь металлов больше или меньше. Величина удельной поверхности вторичного композита обычно более чем в 2 раза превышает таковую для первичного композита. Создается впечатление, что углерод обволакивает металлические частицы, а обработка кислотой вскрывает эти оболочки. Размер частиц углерода оценивали из полуширины дифракционного пика и по известной формуле [10]

$$d \text{ (нм)} = 6/(\rho S_{\text{уд}} \cdot \varphi),$$

где ρ — плотность, г/см³, $S_{\text{уд}}$ — м²/г, φ — фактор формы частиц, около 0,7.

Характеристики вторичных металл-углеродных композитов

Исходный комплекс*	T, °C	Выход, г комп/г С	Содержание Me ₁ +Me ₂ , %	S _{уд} , м ² /г	ρ _{испр} , г/см ³	d, нм		Морфология
						из S _{уд}	по Шерреру	
[Co(en) ₃][Fe(ox) ₃]	550	0,37	—	255	2,22	15		Полые призмы
	600	0,36	—	263		15		
	700	0,45	—	328		12		
[Ni(NH ₃) ₆] ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	600	0,30	—	224	2,22	14	—	Нитевидные кристаллы без видимой примеси мелкой фракции
	650	0,24	4,2 + 3,4	226	2,69	17	36	
	700	0,28	8,0 + 6,8	276	3,14	14	14	
	800	0,33	8,4 + 6,1	230	3,33	17	40	
[Co(NH ₃) ₆][Fe(CN) ₆]	630	0,32	3,8 + 4,8	109	2,71	29	31	Трубчатые частицы
	800	0,31	2,3 + 3,0	109	2,53	31	31	
[Co(NH ₃) ₆] ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	675	0,31	13,0 + 11,0	176	3,7	22	22	Конгломерат тонких нитей
	950	0,31	11,6 + 9,4	150	3,5	26	26	
[Co(en) ₃][Fe(CN) ₆]	450	0,31	13,3 + 14,6	380	3,94	—	—	Губчатые пластины
	700	0,61	13,0 + 10,4	230	3,64	11	9	
[Co(en) ₃] ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	560	0,46	25,4 + 9,5	40	4,37	—	—	Обломки неправильной формы
	650	0,52	16,4 + 10,7	206	3,88	11	13	
[Co(NH ₃) ₆]Cl [Cu(C ₇ H ₄ O ₃) ₂]	650	0,46	17	48	3,35	53	—	Крупно- пористый ячеистый
	900	0,33	н/о	466	2,22	8	—	

* В формулах опущена кристаллизационная вода.

Плотность чистого графита — 2,22 г/см³. Считая композиты гомогенными, вносим приблизительно поправки в значение плотности, % C*2,22 + % Me*8,38 (среднее между плотностью кобальта или никеля и железа).

При рассмотрении морфологии углерода создается впечатление, что если в катионной части ДКС отсутствовал углерод, то вторичный продукт получается волокнистым, если присутствовал — то в виде бесформенных частиц. Видно также, что обработка первичных композитов кислотой позволяет регулировать содержание в них металлов, а также их удельную поверхность.

На рис. 1 видно, что после кислотной обработки хорошо проявляются рефлексы характерные для углерода в области 25–26°, но в то же время еще присутствуют резкие линии, соответствующие сплавам CoFe и NiFe 2Θ = 45°.

На рис. 2 приведены кривые термического анализа вторичного композита NiFe/C и чистого углерода, полученного термолизом глюкозы в тех же условиях, что и соответствующий первичный композит. Видно, как хорошо совпадают кривые ТГ обоих образцов. Следовательно, углерод во вторичном композите очень похож на чистый.

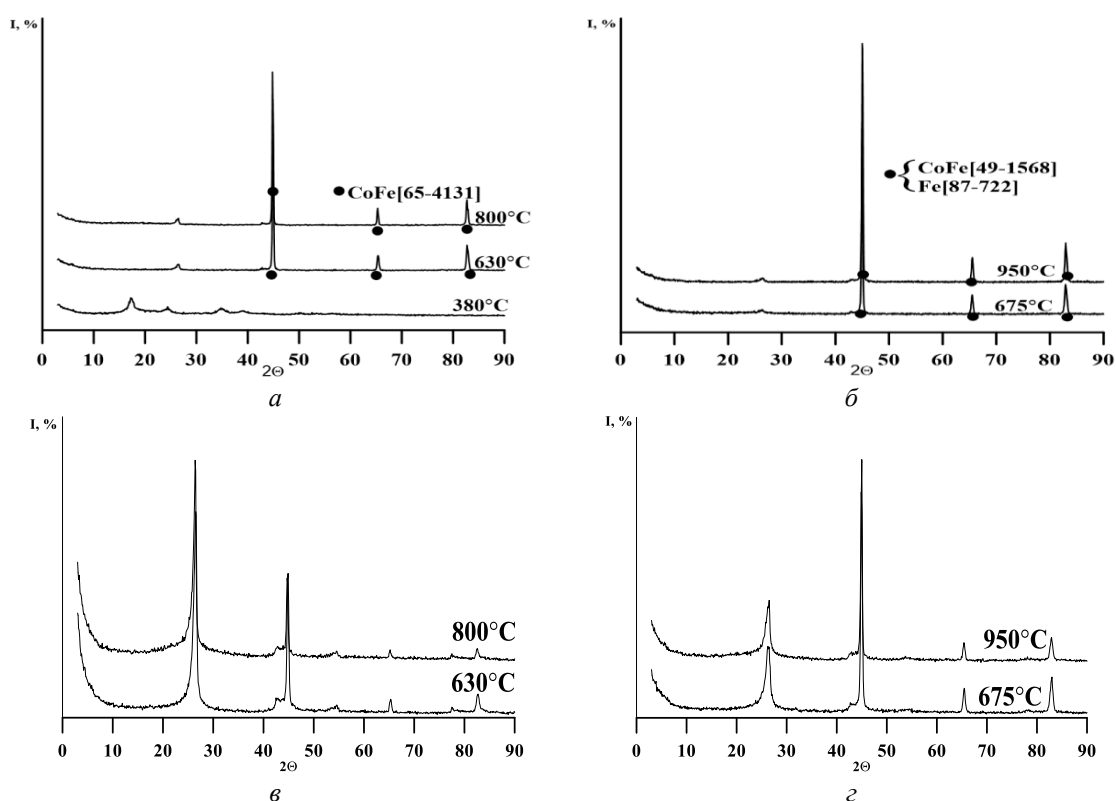


Рис. 1. Дифрактограммы первичных (*a*, *б*) и вторичных (*в*, *г*) композитов, полученных из ДКС:
a — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$; *б* — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

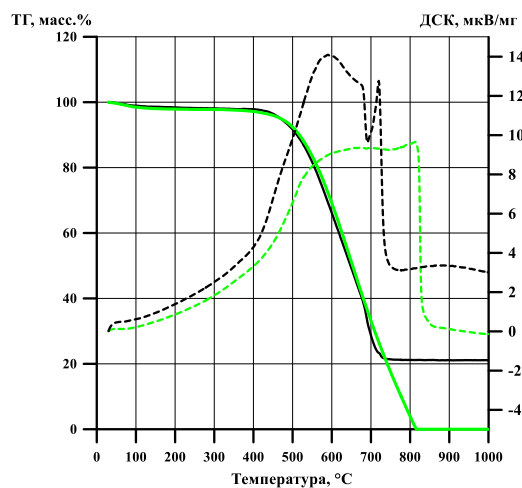


Рис. 2. Кривые термического анализа вторичного композита из первичного при температуре 700 °С (—) для ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и продукта термолитза глюкозы в аргоне при температуре 900°С (---)

Выводы

Исследованы композиты, получаемые из ДКС, большая часть которых являются гексацианоферратами аминов Co и Ni. Все они образуют в области температур 600-900 °С композиты, содержащие от 3 до 7 атомов C к сумме металлов, с удельной поверхностью от 30 до 200 м²/г. Выщелачивание соляной кислотой части металлов приводит к сильному возрастанию удельной поверхности до 470 м²/г при остаточном содержании суммы металлов 10-20%. На дифрактограммах первичных композитов (непосредственные продукты термолитза) практически не видны рефлексы

углерода в области $2\Theta = 20\text{--}30^\circ$, тогда как у вторичных композитов (продуктов выщелачивания кислотой) они проявляются прекрасно. Имеет место полное сходство дифрактограмм наших композитов с дифрактограммами, описанными в литературе, но полученных иными способами.

Список источников

1. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) / F. Shahzad [et al.] // *Science*. 2016. Vol. 353. P. 1137–1140.
2. A voltage boosting strategy enabling a low-frequency, flexible electromagnetic wave absorption device / H. Lv [et al.] // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 1706343.
3. Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance / Z. Song [et al.] // *Carbon*. 2019. Vol. 151. P. 36–45.
4. Microwave absorption properties of FeCo-coated carbon fibers with varying morphologies / Y. Wan [et al.] // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 399. P. 252–259.
5. Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption / J. Xiang [et al.] // *Materials Res. Bull.* 2014. Vol. 60. P. 589–595.
6. Thermal behavior of binary complex compounds containing the hexacyanoferrate anion / S. I. Pechenyuk [et al.] // *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. P. 2212–2223.
7. 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. P. 1834–1861.
8. JCPDS-ICDD card. NewtownSquare (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.
9. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Sixth Edition, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6th ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. 432 p.
10. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. М.: Химия, 1982. 400 с.

References

1. 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, Vol. 353, pp. 1137–1140.
2. Lv H., Yang Zh., Wang P. L., Ji G., Song J., Zeng H., Xu Zh. J. A voltage boosting strategy enabling a low-frequency, flexible electromagnetic wave absorption device. *Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, pp. 1706343.
3. Song Z., Liu X., Sun X., Li Y., Nie X., Tang W., Yu R., Shui J. Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance. *Carbon*, 2019, Vol. 151, pp. 36–45.
4. Wan Y., Xiao J., Li Ch., Guo R., Li L., Han M., Luo H. Microwave absorption properties of FeCo-coated carbon fibers with varying morphologies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, Vol. 399, pp. 252–259.
5. Xiang J., Zhang X., Ye Q., Li J., Shen X. Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption. *Materials Research Bulletin*, 2014, Vol. 60, pp. 589–595.
6. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Shimkin A. A., Semushina Yu. P., Ivanov Yu. V. Thermal behavior of binary complex compounds containing the hexacyanoferrate anion. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, Vol. 87, pp. 2212–2223.
7. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N. Thermal decomposition of cationic, anionic, and double complex compounds of 3d-metals. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, Vol. 91, pp. 1834–1861.
8. JCPDS-ICDD card. NewtownSquare (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.
9. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Sixth Edition, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. 432 p.
10. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoj himii (Poverhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy)* [A Course in Colloid Chemistry (Surface Phenomena and Dispersed Systems)]. Moscow, Khimiya, 1982, 400 p.

Информация об авторах

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

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 14.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 14.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.