

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Муравьев Александр Дмитриевич

**Композиты низкоплотных углеродных материалов с
металлсодержащими фазами: новые методы синтеза, физико-
химические свойства, применение**

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные
руководители:

Авдеев Виктор Васильевич
доктор химических наук, профессор

Иванов Андрей Владимирович
кандидат химических наук

Официальные
оппоненты:

Гудилин Евгений Алексеевич
доктор химических наук, член-корреспондент РАН
МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, заведующий кафедрой наноматериалов

Бухаркина Татьяна Владимировна
доктор химических наук, профессор
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, кафедра химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, профессор

Караева Аида Разимовна
кандидат технических наук

Курчатовский комплекс технологических исследований сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, лаборатория углеродных наноматериалов, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится 16 декабря 2025 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, аудитория 446.

E-mail: dissovietinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8); muravevad_01@my.msu.ru (Муравьев А.Д., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissoviet.msu.ru/dissertation/3577>

Автореферат разослан «___» ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технологический прогресс в области получения углеродных материалов продолжается, что приводит к постоянному расширению их ассортимента, благодаря разработке инновационных методов синтеза и совершенствованию существующих производственных процессов. За последние десятилетия были предложены способы получения различных углеродных материалов, начиная с углеродных волокон, высокоориентированного пиролитического графита, искусственного алмаза и заканчивая фуллеренами, углеродными нанотрубками, графеном и его малослойными формами [1]. Немаловажное значение играет и развитие новых способов синтеза различных соединений углерода, таких как допированные графены и углеродные нанотрубки [2], оксиды графена и интеркалированные соединения графита (ИСГ) [3, 4]. Для синтеза и дальнейшей переработки ИСГ созданы масштабные технологические цепочки, включающие интеркалирование очищенного природного чешуйчатого графита сильными кислотами Бренстеда (HNO_3 или H_2SO_4), промывку ИСГ водой с образованием окисленного («терморасширяющегося») графита (ОГ) и его термообработку, позволяющую получить терморасширенный графит [4].

Терморасширенный графит (ТРГ) – это углеродный материал, обладающий низкой насыпной плотностью (менее 10 г/л), крайне высокой макропористостью (до 99 %) и сравнительно развитой удельной поверхностью (до 250 м²/г), которые позволяют получать изделия различной формы и плотности путем его прессования или прокатки [4]. Кристаллическая структура ТРГ аналогична структуре исходного графита, благодаря чему материалы на его основе обладают высокой термической и химической инертностью, что в сочетании с гибкостью и упругостью позволило использовать их в качестве высокотемпературных уплотнений.

Другие перспективные направления применения ТРГ открывает его модификация различными металлсодержащими фазами. Среди них можно выделить получение ТРГ/ α -Fe и ТРГ/Fe₃O₄, которые могут применяться в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [5]. Существуют работы, в которых композиты ТРГ с нанесенными металлами и сплавами используются для создания защитных экранов от электромагнитного излучения [6]. В каталитических процессах ТРГ выступает в качестве инертной, теплопроводящей подложки, а металл в роли активной каталитической фазы. Уже подтвердили свою эффективность композиты ТРГ/Со для каталитического роста углеродных нанотрубок [7] и в процессах Фишера-Тропша [8]. Помимо этого, рассматривается эффективность композитов ТРГ/Au для создания электрохимических сенсоров [9] и ТРГ/Pt для использования в топливных элементах в химических источниках тока [10]. Одним из препятствий на пути к более широкому использованию таких металлсодержащих композитов является отсутствие масштабируемой технологии их получения.

В основе производства ТРГ лежит непрерывный метод, при котором осуществляется дозирование окисленного графита с потоком газа-носителя в

горизонтальную трубчатую печь, нагретую до температуры 600-1000 °С, где ОГ подвергается термическому расширению, в результате которого на выходе получается непрерывный поток ТРГ [4]. Многие известные способы модификации основываются на осаждении прекурсора образования металлсодержащей фазы из раствора непосредственно на поверхность уже полученного ТРГ, после чего он подвергается термообработке, в результате которой из прекурсора образуется та или иная металлсодержащая фаза [6, 7, 8]. В альтернативном подходе прекурсор вводится в окисленный графит. В ходе его терморасширения получается ТРГ с нанесенной оксидной фазой, которая может быть подвергнута восстановлению до металла в токе H_2 или CH_4 [5]. Однако из-за низкой насыпной плотности ТРГ, который занимает большой объем при малой массе, как нанесение металлсодержащего прекурсора из жидкой фазы, так и обработка в среде газавосстановителя являются малоэффективными и низкопроизводительными процессами. Более технологичным видится способ, сочетающий в себе стадию терморасширения и восстановления прекурсора до металла, что позволит получать композит ТРГ с металлсодержащей фазой в непрерывном режиме.

В связи с этим создание новых методов синтеза, исключающих постобработку ТРГ и обеспечивающих получение графита с высокой степенью расширения, на который равномерно нанесены микро- и наночастицы металлсодержащей фазы, становится актуальной задачей материаловедения.

Цель работы. Установление взаимосвязи между условиями получения композита терморасширенного графита с металлсодержащими фазами, его составом, структурой и физико-химическими свойствами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение металлсодержащего ТРГ по новой схеме, включающей термообработку смеси окисленного графита, нитрата металла (Fe, Co, Ni) и твердого восстановителя (меламина);
2. Получение металлсодержащего ТРГ путем терморасширения интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt), обработанных жидкими аммиаком, метиламином или этиламином;
3. Установление условий получения, влияющих на структуру, состав и размер частиц металлов и сплавов на поверхности ТРГ;
4. Исследование физико-химических свойств полученных композитов ТРГ с металлсодержащей фазой.

Научная новизна. Разработаны новые методы получения железосодержащего терморасширенного графита, используемого в качестве модельной системы, на основе которой предложены два универсальных подхода к получению композитов терморасширенного графита с металлсодержащими фазами, представленными металлическим Co, Ni, их твердыми растворами с Fe, а также наноразмерными Au и Pt, которые включают термообработку в инертной атмосфере либо окисленного графита с нитратом металла в присутствии твердого

восстановителя, либо интеркалированного соединения графита с хлоридом металла, обработанного жидким аммиаком или алкиламинами.

Показано, что при термообработке смеси окисленный графит/Fe(NO₃)₃/меламин образуется терморасширенный графит, содержащий до 90 % α-Fe (и 10 % γ-(Fe,C)), при этом увеличение количества меламина в исходной смеси приводит к образованию карбида железа Fe₃C; при термообработке смесей ОГ/M(NO₃)₂/меламин и ОГ/M(NO₃)₂/Fe(NO₃)₃/меламин (M = Co, Ni) образуется ТРГ, содержащий металлические кобальт, никель и их твердые растворы с железом.

Впервые проведено терморасширение интеркалированных соединений графита с хлоридами FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, обработанных жидким аммиаком или метиламином, с образованием ТРГ, содержащего металлические α-Fe, Co, Ni; также были получены сплавы кобальта и никеля с железом на поверхности ТРГ при терморасширении коинтеркалированных ИСГ-FeCl₃-MCl₂ (M = Co, Ni), обработанных жидкими аммиаком и метиламином. *Выявлено*, что обработка жидким аммиаком или метиламином ИСГ-FeCl₃ или ИСГ-FeCl₃-MCl₂ приводит к восстановлению FeCl₃ до FeCl₂ и образованию комплексного соединения, которое при нагревании в инертной атмосфере разлагается и восстанавливается до Fe или его твердых растворов замещения с Co и Ni.

Продемонстрирована возможность образования микро- и нанодисперсных частиц золота или платины на поверхности ТРГ при терморасширении интеркалированных соединений графита с HAuCl₄ и H₂PtCl₆. Обработка данных ИСГ метиламином способствует снижению температуры начала терморасширения и приводит к образованию ТРГ с меньшей насыпной плотностью (до 4 г/л).

Таким образом, *разработанные методы позволяют получить* терморасширенный графит с низкой насыпной плотностью (от 3 г/л) с нанесенными на его поверхность восстановленными металлами (или их оксидами, карбидами, сплавами), размер частиц которых может варьироваться в широком диапазоне от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Установлены условия получения ТРГ и выявлены особенности синтеза, влияющие на структуру и состав металлсодержащей фазы.

Практическая и теоретическая значимость работы. Один из предложенных способов позволяет получить композит ТРГ с нанесенными на его поверхность микро- и ультрадисперсными частицами металлов (Fe, Co, Ni) и их сплавов с железом при термообработке смеси окисленного графита, соответствующего нитрата или смеси нитратов металлов и меламина в инертной атмосфере. В данном случае происходит одновременное терморасширение ОГ, разложение нитрата до оксида (α-Fe₂O₃, NiO, CoO) и его восстановление до металла продуктами разложения меламина.

Второй метод предусматривает образование ТРГ с металлсодержащей фазой при терморасширении ИСГ с FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, HAuCl₄, H₂PtCl₆ обработанных жидкими аммиаком или алкиламинами, что позволяет исключить необходимость использования окисленного графита, при получении которого необходимы большие

объемы HNO_3 или H_2SO_4 и требуется утилизация значительных количеств промывных вод. Разработанный подход достаточно универсален и позволяет получать композиты ТРГ со многими переходными металлами: Fe, Co, Ni, Au, Pt. При этом получение композитов ТРГ с Au и Pt возможно в атмосфере воздуха и без использования дополнительного восстановителя.

Оба способа масштабируемые и могут быть реализованы на стандартном оборудовании в непрерывном режиме получения металлсодержащего ТРГ с использованием азота в качестве газа-носителя, подающего состав для терморасширения в горизонтальный трубчатый реактор, нагретый до необходимой температуры. Установленная взаимосвязь между условиями синтеза, составом и структурой композитов ТРГ с металлсодержащей фазой позволяет получать материал с заданными свойствами. Данные композиты могут стать основой для разработки новых типов катализаторов и высокочувствительных сенсоров.

На основании полученных в работе данных уточнена изложенная в литературе модель строения комплексов, образующихся при взаимодействии ИСГ- MCl_x с жидкими аммиаком или алкиламинами. Если в реакции участвует ИСГ наиболее заполненной (первой) ступени, то образуется нестехиометрический аддукт, в котором аммиак или его производные оказываются химически связанными с хлоридом металла, находящимся как в межслоевом, так и в межкристаллитном пространстве графита.

Положения, выносимые на защиту

1. Два новых универсальных метода, предложенных в работе, позволяют осуществить синтез низкоплотного терморасширенного графита, содержащего металлические железо, кобальт, никель, их твердые растворы, а также золото и платину, при этом можно управлять составом металлсодержащей фазы и физико-химическими свойствами композита путем изменения условий проведения процесса.

2. Терморасширение смесей окисленный графит/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин в инертной атмосфере азота позволяет получать композиты ТРГ/Fe, при этом доля α -железа в металлсодержащей фазе композита зависит от количества меламина в исходной смеси; терморасширение смесей ОГ/ $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ /меламин и ОГ/ $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) позволяет получать композиты ТРГ/M и ТРГ с твердыми растворами Fe_xM_y .

3. При насыщении интеркалированных хлоридами металлов соединений графита (ИСГ- FeCl_3 , ИСГ- MCl_2 , тройных ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) аммиаком и метиламином образуются нестехиометрические аддукты, представляющие собой графит, в межкристаллитном и межслоевом пространстве которого находится комплекс хлорида металла с NH_3 или CH_3NH_2 ; их последующая термообработка позволяет получать композиты ТРГ/Fe, ТРГ/Co, ТРГ/Ni и ТРГ с твердыми растворами Fe_xM_y .

4. Термообработка ИСГ- HAuCl_4 , ИСГ- H_2PtCl_6 и их аддуктов, насыщенных метиламином, приводит к образованию микро- и наноразмерных частиц золота и

платины на поверхности углеродного материала, при этом насыщение метиламином позволяет значительно снизить температуру терморасширения ИСГ.

Личный вклад автора. В основу работы положены научные исследования, проведённые лично автором во время обучения в аспирантуре Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на кафедре Химической технологии и Новых материалов в 2021-2025 годах, включающие получение интеркалированных соединений графита с хлоридами различных металлов, их комплексов с аммиаком, метил- и этиламином, металсодержащего терморасширенного графита, а также изучение их состава, кристаллической структуры и микроструктуры различными физико-химическими методами анализа, измерение магнитных и сорбционных свойств. Практически все инструментальные исследования выполнялись совместно с операторами соответствующего оборудования при непосредственном участии автора работы. К таким исследованиям можно отнести: исследование методом мессбауэровской спектроскопии (совместно с к.х.н. Похолком К.В.), исследование магнитных свойств (совместно с к.х.н. Васильевым А.В.), исследование методом ПЭМ (совместно с д.ф.-м.н. Кульницким Б.А.). Автором была осуществлена обработка и систематизация всех полученных экспериментальных данных и результатов исследований.

Объектами исследования являются образцы терморасширенного графита, содержащие металлические железо, кобальт, никель и их сплавы, полученные из смесей окисленного графита / нитратов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ / меламина или из интеркалированных соединений графита с хлоридами FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , обработанных жидким аммиаком или алкиламинами (CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$); а также образцы терморасширенного графита, содержащего золото и платину, полученные из ИСГ с HAuCl_4 и H_2PtCl_6 и их комплексов с метиламином.

Методы исследования включают методы, позволяющие изучить состав и структуру полученных веществ и материалов: рентгенофазовый анализ (РФА), мессбауэровская спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (СЭМ и ПЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), термогравиметрия (ТГ), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота; определение магнитных характеристик проводилось на магнитометре типа весов Фарадея, определение сорбционной емкости осуществлялось весовым методом.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием вышеперечисленного ряда современных методов исследования, а также их согласованностью между собой и с литературными сведениями.

Апробация работы. Результаты работы доложены на 16^й и 17^й Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2024, 2025), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2022, 2023, 2024), 25^й Международной научно-практической конференции

студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024). По теме работы также получено 2 патента РФ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index".

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы (224 наименования). Работа изложена на 175 страницах печатного текста и содержит 96 рисунков и 27 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, его научная и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы.

В **первой главе «Обзор литературы»** систематизированы и обобщены современные представления об акцепторных интеркалированных соединениях графита. Основное внимание удалено нитрату графита (НГ), продукту его промывки водой – окисленному графиту, используемому для получения терморасширенного графита, а также ИСГ с хлоридами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt). Подробно рассмотрены существующие методики синтеза этих соединений, произведен их сравнительный анализ с целью выбора наиболее оптимальных для дальнейшего использования в работе. В ходе проведения обзора в части химических свойств ИСГ с хлоридами металлов обнаружена неполнота и противоречивость научного знания касательно их взаимодействия с аммиаком и его производными. Рассмотрены реальные и потенциальные сферы применения ТРГ, модифицированного различными металлсодержащими фазами. Детально разобраны существующие способы получения данных композитов, их достоинства и недостатки, а также предложены новые более перспективные методы.

Вторая глава «Экспериментальная часть» посвящена описанию изучаемых объектов, методикам получения образцов и их исследованию.

Приготовлялись смеси на основе ОГ, полученного из нитрата графита: ОГ/Fe(NO₃)₃/меламин, ОГ/M(NO₃)₂/меламин, ОГ/M(NO₃)₂/Fe(NO₃)₃/меламин (M = Co, Ni), путем смешения твердых компонентов с последующей выдержкой при 60 °C на воздухе, в ходе которой происходило плавление гидрата нитрата металла, способствующее дополнительной гомогенизации смеси. Для получения металлсодержащего ТРГ высушенные до сыпучего состояния однородные по составу порошки подвергались термообработке в режиме термоудара при 900 °C в кварцевом трубчатом реакторе вспенивания, продуваемом потоком азота.

Для получения ИСГ-FeCl₃ графита и безводный FeCl₃ смешивались в массовом соотношении в расчёте на образование соединения с брутто-формулой C_{6n}FeCl₃, где n – номер ступени. В ходе безградиентного односекционного газофазного синтеза, проводимого в запаянных ампулах при температурах от 355 до 528 °C в течение 24 часов, были получены ИСГ-FeCl₃ с номером ступени от I до VII.

В ходе градиентного двухсекционного газофазного синтеза в запаянных ампулах при температурах от 355 до 455 °С в течение 96 часов при избытке FeCl₃ были получены ИСГ-FeCl₃ с номером ступени от I до III. На первой стадии синтеза FeCl₃ испаряется и переходит в газовую фазу в виде димера: 2FeCl₃ ⇌ Fe₂Cl₆, с его последующей термической диссоциацией: Fe₂Cl₆ → 2FeCl₂ + Cl₂. Выделяющийся хлор окисляет графит и делает возможным дальнейшее интеркалирование хлорида железа в графитовую матрицу.

ИСГ-CoCl₂ и ИСГ-NiCl₂ были получены путем проведения реакции при 450 и 520 °С в течение 72 часов между графитом и MCl₂ (M = Co, Ni) в массовом соотношении 1:2 в запаянной ампуле, предварительно заполненной хлором. Тройные ИСГ-FeCl₃-CoCl₂ и ИСГ-FeCl₃-NiCl₂ были получены в ходе реакции в запаянной ампуле при 430 °С в течение 48 часов между графитом, FeCl₃ и MCl₂, взятых в массовом соотношении 1:1,6:1,3. Отмывка интеркалированного графита от избытка непрореагировавших солей производилась 10%-ным водным раствором соляной кислоты.

Для получения ИСГ-HAuCl₄ и ИСГ-H₂PtCl₆ проводили обменную реакцию между тетрахлороауратом (III) водорода HAuCl₄ или гексахлороплатинатом (IV) водорода H₂PtCl₆ и нитратом графита в массовом соотношении 5:1 при температуре 85-90 °С. Отмывка интеркалированного графита от избытка непрореагировавших кислот производилась изопропиловым спиртом.

Проводилась обработка ИСГ с хлоридами металлов жидкими амиаком и алкиламинами. Амиак NH₃ (T_{кип.} = -33 °С), метиламин CH₃NH₂ (T_{кип.} = -6 °С) или этиламин C₂H₅NH₂ (T_{кип.} = 17 °С) конденсировались при температуре -50 °С в открытой пробирке с находящимся там же предварительно полученным ИСГ. После конденсации 3-4 мл амина на 1 г взятого ИСГ пробирка запаивалась, а выдержка, в ходе которой происходило насыщение интеркалированного соединения амиаком или его производными, проводилась при комнатной температуре. После вскрытия ампулы избыток восстановителя испарялся до постоянной массы образовавшегося комплекса и фиксировался его привес по отношению к исходно взятому ИСГ.

Для получения металлсодержащего ТРГ, насыщенные амиаком или алкиламинами ИСГ подвергались термообработке в режиме термоудара при 900 °С в кварцевом трубчатом реакторе вспенивания, продуваемом потоком азота.

Приведены описания методик исследования структуры и микроструктуры интеркалированных соединений, их аддуктов, металлсодержащего термически расширенного графита методами РФА, СЭМ и ПЭМ, КР-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, определения составов ИСГ-FeCl₃-MCl₂ с использованием метода ИСП-АЭС, определения магнитных характеристик на весах Фарадея и определения сорбционной емкости.

В третьей главе «Результаты и их обсуждение» изложены основные экспериментальные результаты по получению низкоплотных углеродных композитов с металлсодержащими фазами и приведено их подробное обсуждение.

Получение композитов терморасширенного графита с металлсодержащими фазами путем термообработки смеси окисленного графита, нитратов Fe (III), Co (II), Ni (II) и меламина

На первом этапе исследования были получены композиты терморасширенного графита с металлическим железом, путем термообработки смеси окисленного графита на основе ИСГ- HNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и меламина или ИСГ- FeCl_3 , насыщенного аммиаком или алкиламинами. ТРГ с Fe исследовался как модельная система для получения ТРГ с другими металлами и их сплавами. Данный подход был распространен для получения композитов с другими металлами, такими как Co и Ni, их твердых растворов с железом, а также золото и платина (рисунок 1).

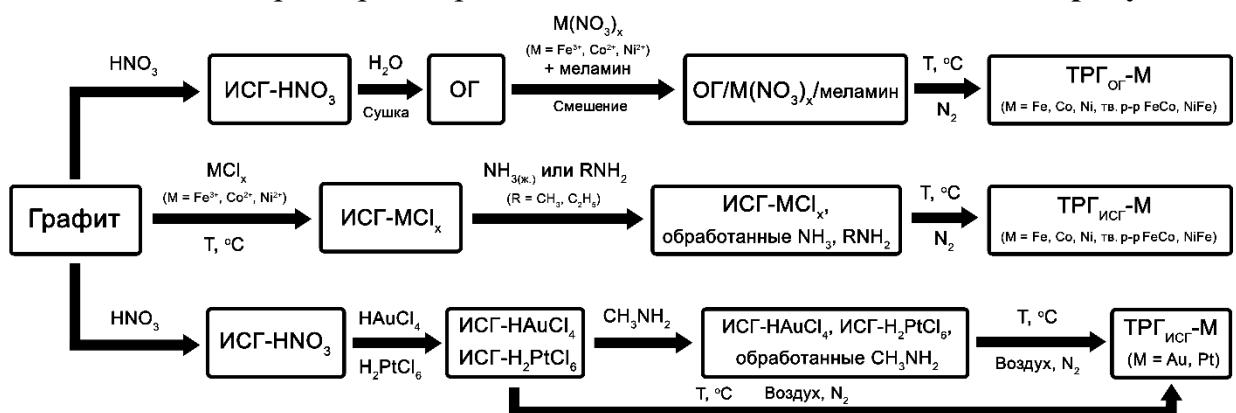


Рисунок 1 – Схемы получения композитов терморасширенного графита с металлсодержащими фазами

Первый метод получения ТРГ с Fe включает термообработку смеси ОГ, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и меламина, продукты разложения которого приводят к восстановлению образующегося оксида железа до металла непосредственно в момент терморасширения (схема на **рисунке 1**). Смесь термообрабатывалась при 900 °C в атмосфере азота. Согласно мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 2 а**), железосодержащая фаза ТРГ, полученного из ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ без меламина, преимущественно представлена Fe_3O_4 . Таким образом, в отсутствие меламина в смеси в инертной атмосфере происходит частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 углеродом матрицы ТРГ. Железосодержащая фаза ТРГ полученного из смеси с 25 масс.% меламина (**рисунок 2 б**) на 66 % представлена α -Fe и смесью 8 % Fe_3O_4 , 4 % карбида железа Fe_3C и 17 % сплава γ -(Fe,C), которые являются продуктами взаимодействия Fe^{3+} с восстановителем и углеродом. Увеличение доли меламина в исходной смеси до 50 масс.% (**рисунок 2 в**) приводит к образованию максимального количества α -Fe - 90 %, помимо этого образуется 10 % γ -(Fe,C). Согласно РФА, фазовый состав данного образца ТРГ_{ог}-Fe представлен графитом и α -Fe (**рисунок 3 а**) с параметром a объемоцентрированной кубической решетки (ОЦК) равным 2,864 Å. При терморасширении ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с 75 масс.% меламина образуется ТРГ (**рисунок 2 г**), содержащий 69 % α -Fe, а остальная доля приходится на Fe_3C и γ -(Fe,C). Таким образом, продукты разложения меламина в атмосфере азота восстанавливают α - Fe_2O_3 , образующийся при разложении $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, до

ферромагнитного α -Fe. Однако избыток меламина в смеси приводит к увеличению доли железа, химически связанного с углеродом.

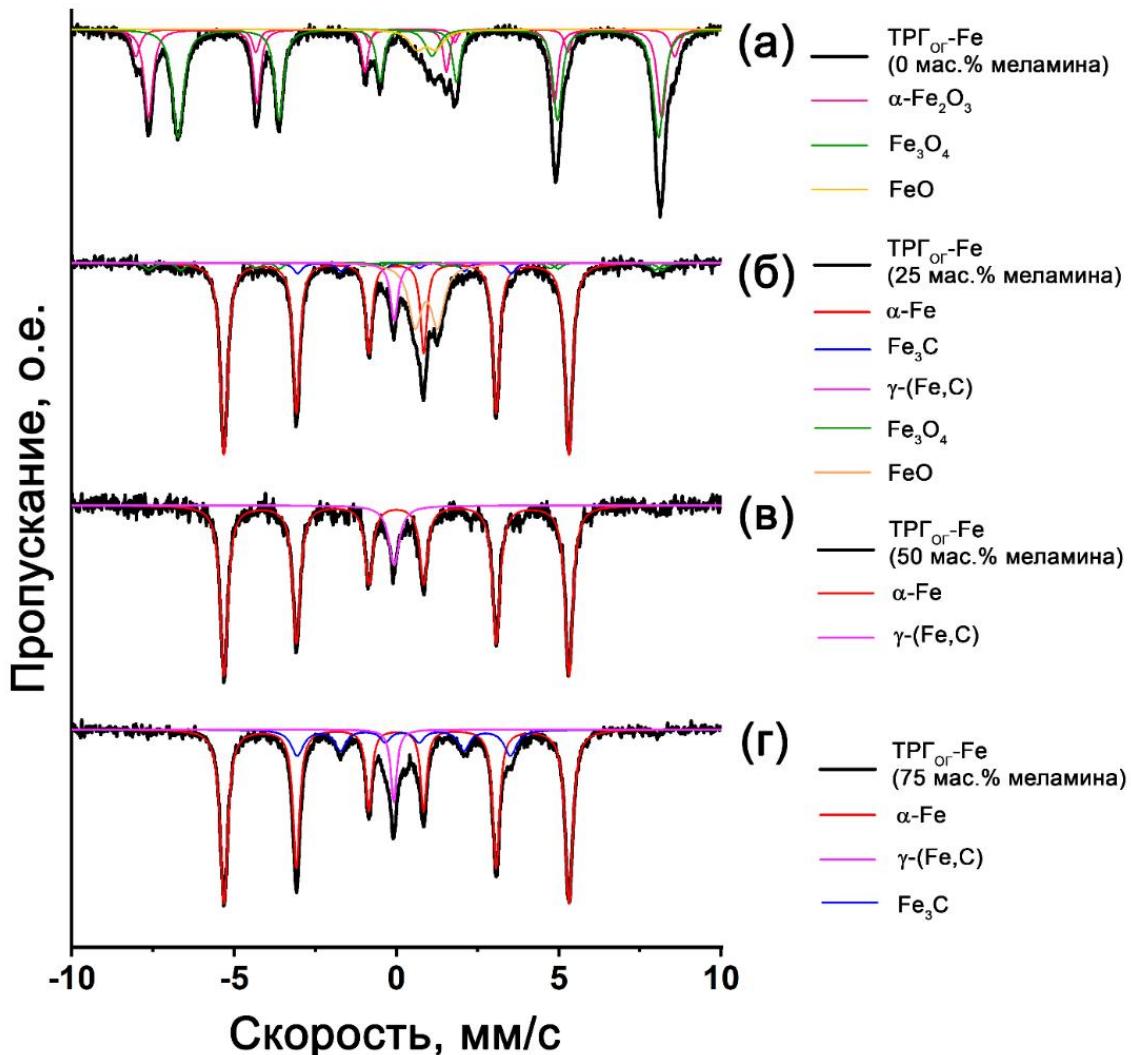


Рисунок 2 – Мессбауэровские спектры образцов ТРГ, полученных в атмосфере азота из смеси ОГ/Fe(NO₃)₃ с 0 % (а), 25 % (б), 50 % (в), 75 % (г) меламина

Данный подход использовался для получения ТРГ, содержащего металлические Co, Ni и их твердые растворы с Fe, путем термообработки в атмосфере азота смесей ОГ/M(NO₃)₂/меламин и ОГ/Fe(NO₃)₃/M(NO₃)₂/меламин (M = Co, Ni). На дифрактограммах образцов ТРГ_{ог}-Со и ТРГ_{ог}-Ni (рисунок 3 б, 3 в) наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазе графита и металлических β -Со и Ni с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой ($a = 3,549 \text{ \AA}$ и $3,525 \text{ \AA}$). На дифрактограмме ТРГ_{ог}-СоФе, полученного из смеси ОГ/Fe(NO₃)₃/Co(NO₃)₂/меламин (рисунок 3 г) присутствуют рефлексы, относящиеся к фазе твердого раствора Co_xFe_y с ОЦК решеткой ($a = 2,849 \text{ \AA}$), при этом не наблюдается рефлексов, относящихся к фазе β -Со с ГЦК решеткой. При термообработке смеси ОГ/Fe(NO₃)₃/Ni(NO₃)₂/меламин образуется ТРГ_{ог}-FeNi, содержащий фазу твердого раствора Ni_xFe_y с ГЦК решеткой ($a = 3,580 \text{ \AA}$), при этом на дифрактограмме (рисунок 3 д) не наблюдается пиков, относящихся к фазе α -Fe с ОЦК решеткой. Это

указывает на то, что все железо находится в составе твердого раствора либо с Co, либо с Ni.

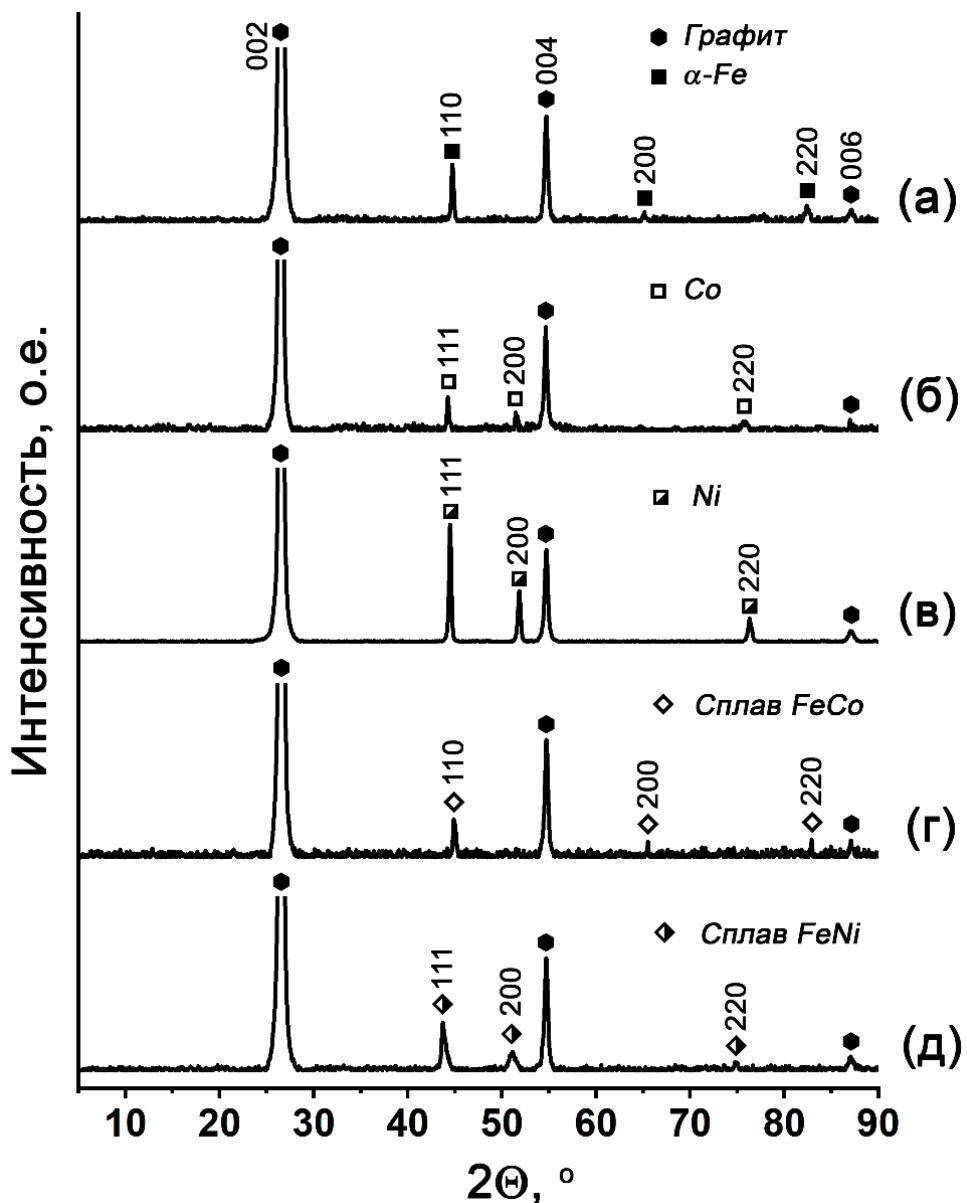


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов ТРГ, содержащих железо (а), кобальт (б), никель (в) и твердые растворы кобальта с железом (г) и никеля с железом (д)

Полученные частицы ТРГ имеют характерную червеобразную форму (**рисунок 4 а**), которая представлена расслоенными графеновыми пачками. Fe и Co на поверхности ТРГ представлены либо в виде индивидуальных частиц сферической формы с размерами менее 1 мкм, либо агломератами спекшихся частиц размерами до нескольких микрометров (**рисунок 4 б, 4 в**). Частицы Ni образуют на поверхности ТРГ непрерывные сетчатые структуры из спёкшихся частиц, размером несколько сотен нанометров (**рисунок 4 г**). Для частиц, состоящих из твердых растворов Co_xFe_y и Ni_xFe_y , характерна та же морфология, что и для частиц индивидуальных металлов (**рисунок 4 д, 4 е**).

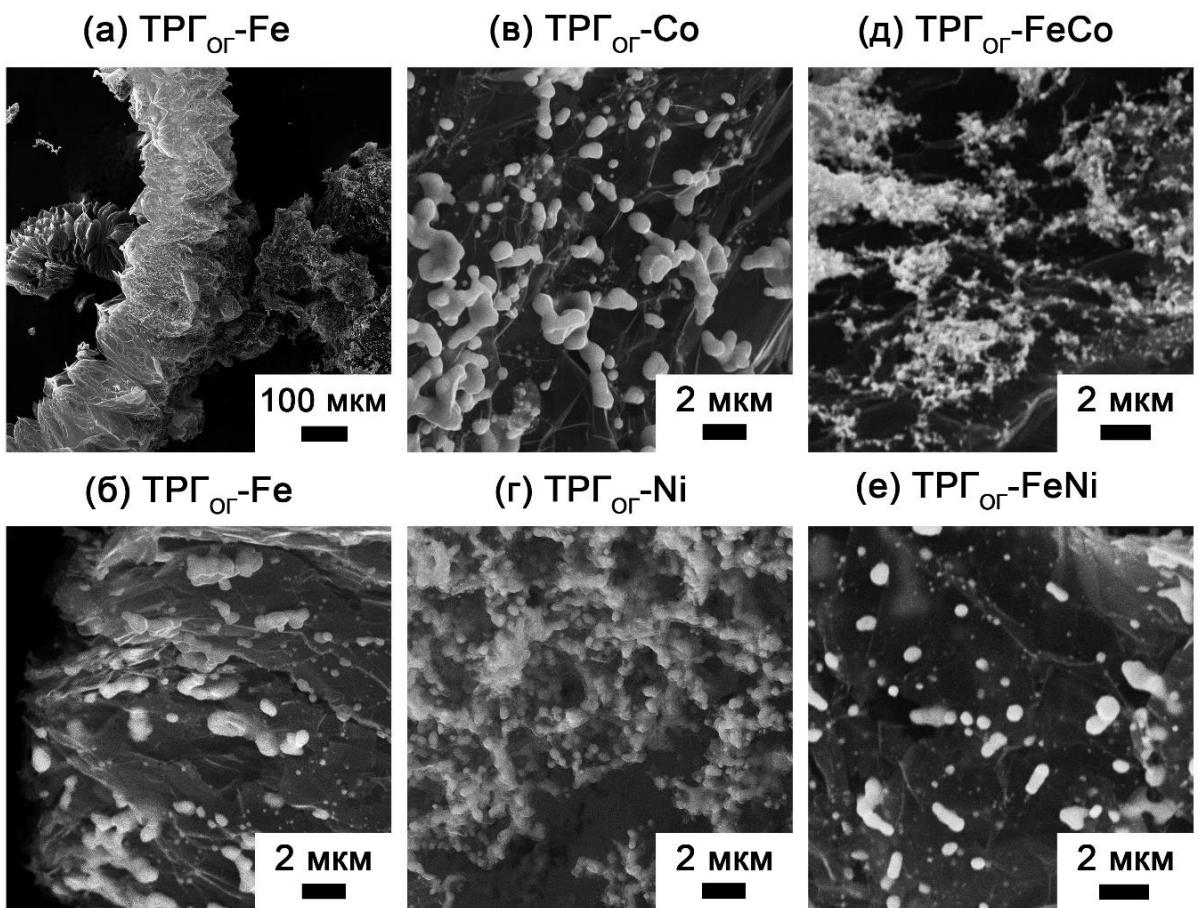


Рисунок 4 – Изображения СЭМ поверхности ТРГ, содержащего железо (а, б), кобальт (в), никель (г), сплавы кобальта с железом (д), никеля с железом (е)

Таким образом, на данном этапе работы были получены композиты ТРГ с металлическими Fe, Co, Ni, а также их твердыми растворами из смесей ОГ, нитратов металлов и меламина. Данный способ позволяет получить композиты ТРГ с частицами металлов, размер которых варьируется от нескольких микрометров до сотен нанометров.

Получение композитов ТРГ с металлсодержащими фазами путем термообработки интеркалированных соединений графита с хлоридами Fe (III), Co (II), Ni (II), обработанных жидким аммиаком и алкиламинами

На основании исследований по синтезу интеркалированных соединений графита с хлоридом железа (III) (ИСГ- FeCl_3), насыщенных жидкими аммиаком, метиламином или этиламином, был разработан подход для получения ТРГ, содержащего как металлическое α -Fe, так и Co, Ni и их твердые растворы с Fe (схема на **рисунке 1**). Аммиак и алкиламины использовались в качестве восстанавливающих агентов, которые способны образовывать комплексные соединения с хлоридами металлов и восстанавливать их до металлов при термообработке.

Мессбауэровский спектр ИСГ- FeCl_3 I ступени (**рисунок 5 а**) представлен преимущественно одним подспектром в виде синглета ($IS = 0,48 \text{ мм/с}$) и малоинтенсивным подспектром в виде дублета ($IS = 1,08 \text{ мм/с}$, $QS = 0,78 \text{ мм/с}$),

которые относятся к FeCl_3 и FeCl_2 , интеркалированным в графитовую матрицу [11]. Термообработка ИСГ- FeCl_3 при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере N_2 приводит, согласно данным мессбауэровской спектроскопии (рисунок 5 д), к образованию небольшого количества $\alpha\text{-Fe}$, помимо которого в ТРГисг-Fe содержится также остаточные соединения Fe^{3+} и Fe^{2+} .

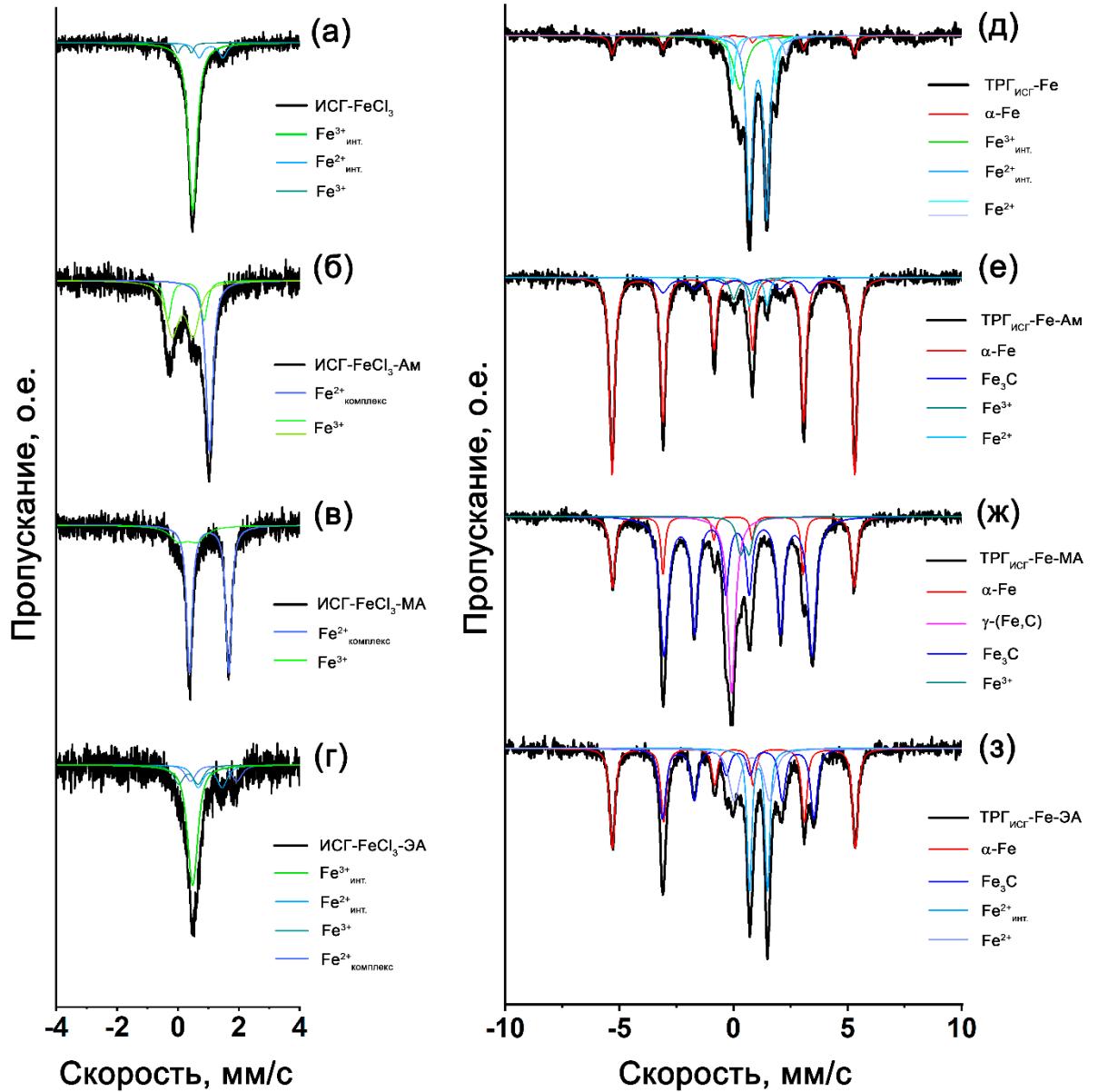


Рисунок 5 – Мессбауэрские спектры образцов ИСГ- FeCl_3 (а), ИСГ- FeCl_3 , обработанных жидким аммиаком (б), метиламином (в) и этиламином (г) и мессбауэрские спектры образцов ТРГ, полученных из необработанного ИСГ- FeCl_3 (д) и ИСГ, обработанных NH_3 (е), CH_3NH_2 (ж) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (з)

После обработки жидким NH_3 , на мессбауэрском спектре ИСГ появляется синглет ($IS = 1,04\text{ } \text{мм/с}$) (рисунок 5 б), относящийся к Fe^{2+} в $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ [12]. Вероятно, реакция FeCl_3 с NH_3 приводит к восстановлению FeCl_3 до FeCl_2 с образованием комплекса: $6\text{C}_6\text{FeCl}_3 + 44\text{NH}_3_{(ж.)} \rightarrow 6[\text{C}_6\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2] + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$. Однако, два дополнительных дублета в мессбауэрском спектре указывают на неполное восстановление Fe^{3+} . На дифрактограмме данного образца не наблюдается фазы ИСГ I ступени, что свидетельствует о деинтеркаляции хлорида в

межкристаллитное пространство графита при обработке амиаком с образованием нестехиометрического аддукта, содержащего графит и $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Железосодержащая фаза ТРГ ИСГ-Fe-Ам, полученного из ИСГ, обработанного NH_3 (рисунок 5 е), представлена преимущественно α -Fe (78 %), что свидетельствует о восстановлении железосодержащей фазы амиаком, выделяющимся при разложении $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Наличие фазы α -Fe в составе ТРГ также подтверждается методом РФА. Кроме того, в данном образце присутствует небольшое количество Fe_3C и остаточных невосстановленных соединений $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

На мессбауэровском спектре ИСГ, обработанного CH_3NH_2 , появляется дублет ($IS = 1,02 \text{ мм/с}, QS = 1,29 \text{ мм/с}$) (рисунок 5 в) с изомерным сдвигом близким к синглету $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Это свидетельствует об образовании комплекса FeCl_2 с CH_3NH_2 , однако высокое значение QS , может указывать на структурный переход комплексного соединения из кубической решетки в моноклинную [13]. Доказательствами образования комплекса хлорида железа с метиламином в межслоевом пространстве графита служат данные рентгенофазового анализа (рисунок 6 а) и просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 6 б-д).

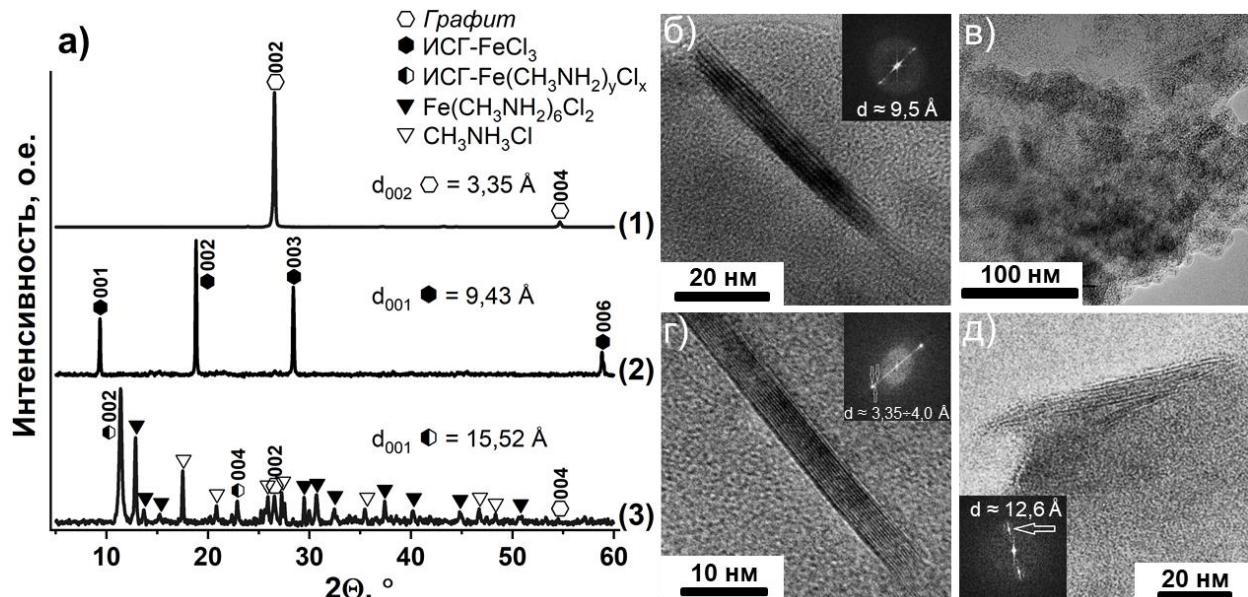


Рисунок 6 – Дифрактограммы (а) исходного графита (1), интеркалированного соединения графита с хлоридом железа ИСГ- FeCl_3 (2), ИСГ- FeCl_3 после обработки метиламином ИСГ- FeCl_3 -МА (3); изображения ПЭМ образцов ИСГ- FeCl_3 (б) и ИСГ- FeCl_3 -МА (в-д)

Согласно РФА при интеркалировании FeCl_3 в графит происходит увеличение межслоевого расстояния от $3,35 \text{ Å}$ до $9,43 \text{ Å}$, на изображении ПЭМ образца ИСГ- FeCl_3 (рисунок 6 б) наблюдается увеличение более чем в три раза расстояния между графеновыми слоями. На дифрактограмме образца ИСГ- FeCl_3 -МА, обработанного метиламином, появляются рефлексы, которые можно отнести к графиту с $d_{002} = 3,35 \text{ Å}$ и ИСГ- $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_y\text{Cl}_x$ с межслоевым расстоянием $15,5 \text{ Å}$, а также фазам $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, являющимся продуктами восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в составе хлорида по реакции аналогичной реакции взаимодействия ИСГ с амиаком. В ИСГ- $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_y\text{Cl}_x$ расстояние между соседними графеновыми

слоями увеличивается до 15,5 Å за счет образования комплекса хлорида железа с метиламином в межслоевом пространстве графита. Увеличение межслоевого расстояния в графите подтверждается также и методом ПЭМ (рисунок 6 д). При этом часть связанного в комплекс хлорида железа деинтеркалируется из графитовой матрицы, о чём свидетельствует образование $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2$ и графита также фиксируемое методом ПЭМ (рисунок 6 в, г).

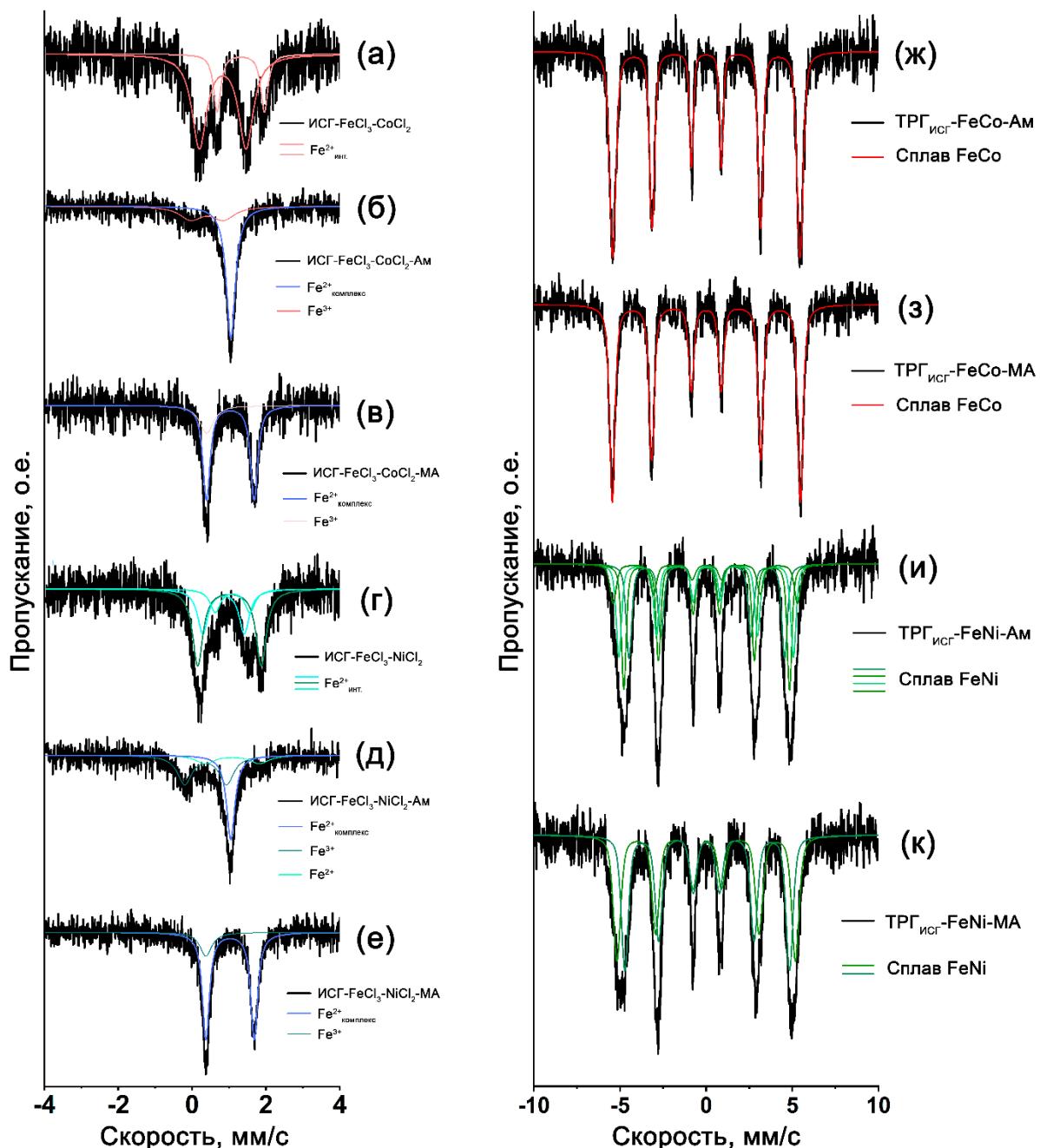


Рисунок 7 – Мессбауэровские спектры образцов ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$ (а), ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$ обработанных жидким аммиаком (б) и метиламином (в); ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$ (г), ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$, обработанных NH_3 (д) и CH_3NH_2 (е); мессбауэровские спектры образцов ТРГ, полученных из ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$, обработанного NH_3 (ж) и CH_3NH_2 (з); образцов ТРГ, полученных из ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$, обработанного NH_3 (и) и CH_3NH_2 (к)

Данное исследование показало возможность взаимодействия хлорида железа, интеркалированного в графитовую матрицу, с аммиаком и алкиламинами, что

позволило получить железосодержащий ТРГ. Данный подход был использован для получения ТРГ, содержащего металлические Co, Ni и их твердые растворы с Fe.

Были синтезированы ИСГ- MCl_2 и тройные ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), которые также подвергались обработке в жидким NH_3 и CH_3NH_2 . Исследование методом мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 7 а, 7 г**) показало, что железо в хлориде в тройных ИСГ находится в двухвалентном состоянии, что связано с перераспределением электронной плотности в присутствии MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) между графитовой матрицей и FeCl_3 , приводящим к восстановлению до FeCl_2 . Обработка тройных ИСГ жидким NH_3 приводит к взаимодействию образовавшегося FeCl_2 с NH_3 , на что указывает наличие синглета ($IS = 1,05 \text{ мм/с}$) на спектре (**рисунок 7 б, 7 д**). В свою очередь наличие дублета с близким значением $IS = 1,03 \text{ мм/с}$ на спектре ИСГ, обработанных метиламином, указывает на образование комплекса FeCl_2 с CH_3NH_2 (**рисунок 7 в, 7 е**).

Терморасширение при 900°C в атмосфере азота ИСГ- MCl_2 , насыщенных NH_3 и CH_3NH_2 , приводит к образованию ТРГ, содержащего Co и Ni, что подтверждается методом РФА. В свою очередь, терморасширение тройных ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$ приводит к образованию ТРГ, металлсодержащая фаза которых представлена твердыми растворами Co или Ni с Fe. На спектрах ТРГ, полученных из ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$ и ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$ обработанных NH_3 и CH_3NH_2 , наблюдаются единичный секстет и набор секстетов (**рисунок 7 ж-к**), соответствующих образованию твердых растворов Co_xFe_y (с параметром a ОЦК-решетки равным $2,84 \text{ \AA}$) и Ni_xFe_y (с параметром a ГЦК-решетки равным $3,57 \text{ \AA}$).

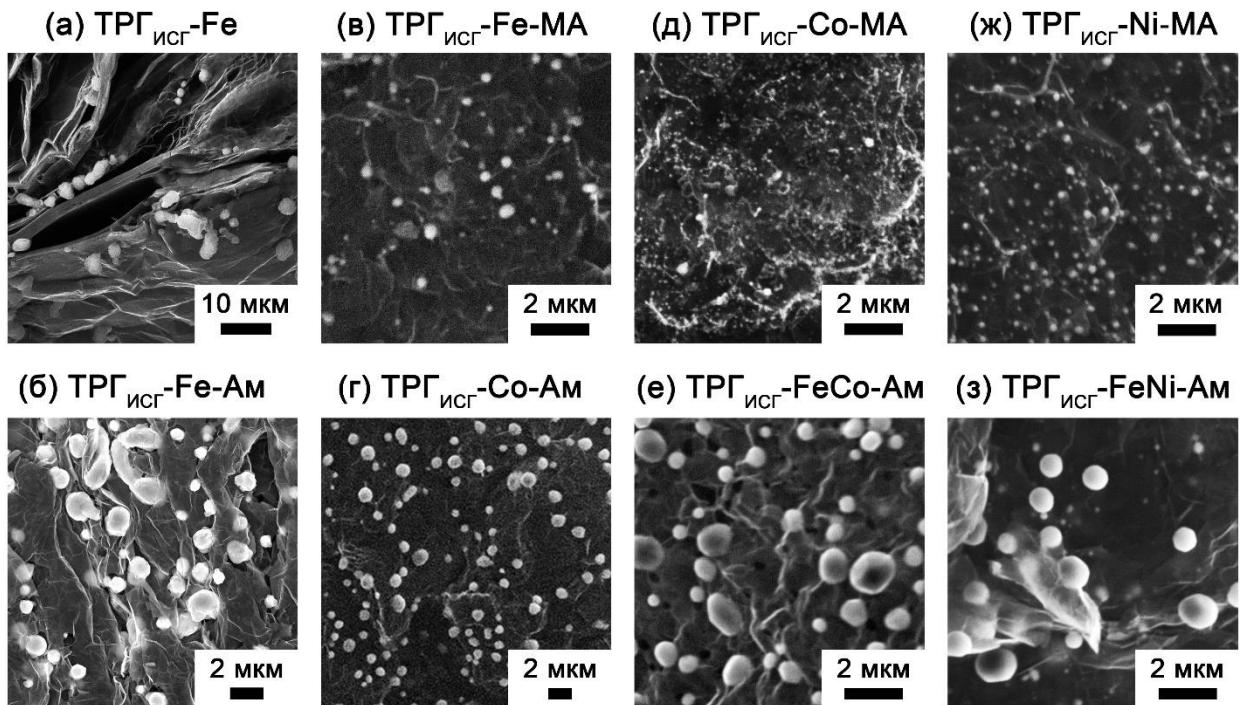


Рисунок 8 – Изображения СЭМ образцов металлсодержащего ТРГ, полученного из ИСГ- FeCl_3 без обработки (а), ИСГ- FeCl_3 , обработанного NH_3 (б) и CH_3NH_2 (в); ИСГ- CoCl_2 , обработанного NH_3 (г) и CH_3NH_2 (д), ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$, обработанного NH_3 (е), ИСГ- NiCl_2 , обработанного CH_3NH_2 (ж), ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$, обработанного NH_3 (з)

Размеры частицы железосодержащей фазы ТРГ исГ-Fe, полученного из исГ-FeCl₃, достигают 10 мкм (**рисунок 8 а**), в то время как обработка исГ-FeCl₃, исГ-CoCl₂ и тройных исГ аммиаком с последующим терморасширением приводит к образованию частиц размером менее 1-2 мкм (**рисунок 8 б, 8 г, 8 е, 8 з**). Обработка исГ метиламином с последующим терморасширением, также позволяет получать ТРГ, содержащий частицы металлсодержащей фазы с размером от нескольких сот нанометров (**рисунок 8 в, 8 д, 8 ж**).

Получение композитов ТРГ с золотом и платиной путем термообработки интеркалированных соединений графита с HAuCl₄ и H₂PtCl₆

Композиты ТРГ с золотом и платиной были получены путем термообработки исГ с HAuCl₄ и H₂PtCl₆. Данные кислоты были интеркалированы в графит путем проведения обменной реакции между их расплавами в собственной кристаллизационной воде и нитратом графита IV ступени (схема на **рисунке 1**). Установлено, что данный метод позволяет получить исГ-HAuCl₄ и исГ-H₂PtCl₆ II ступней с периодами идентичности 10,20 Å и 12,55 Å, соответственно.

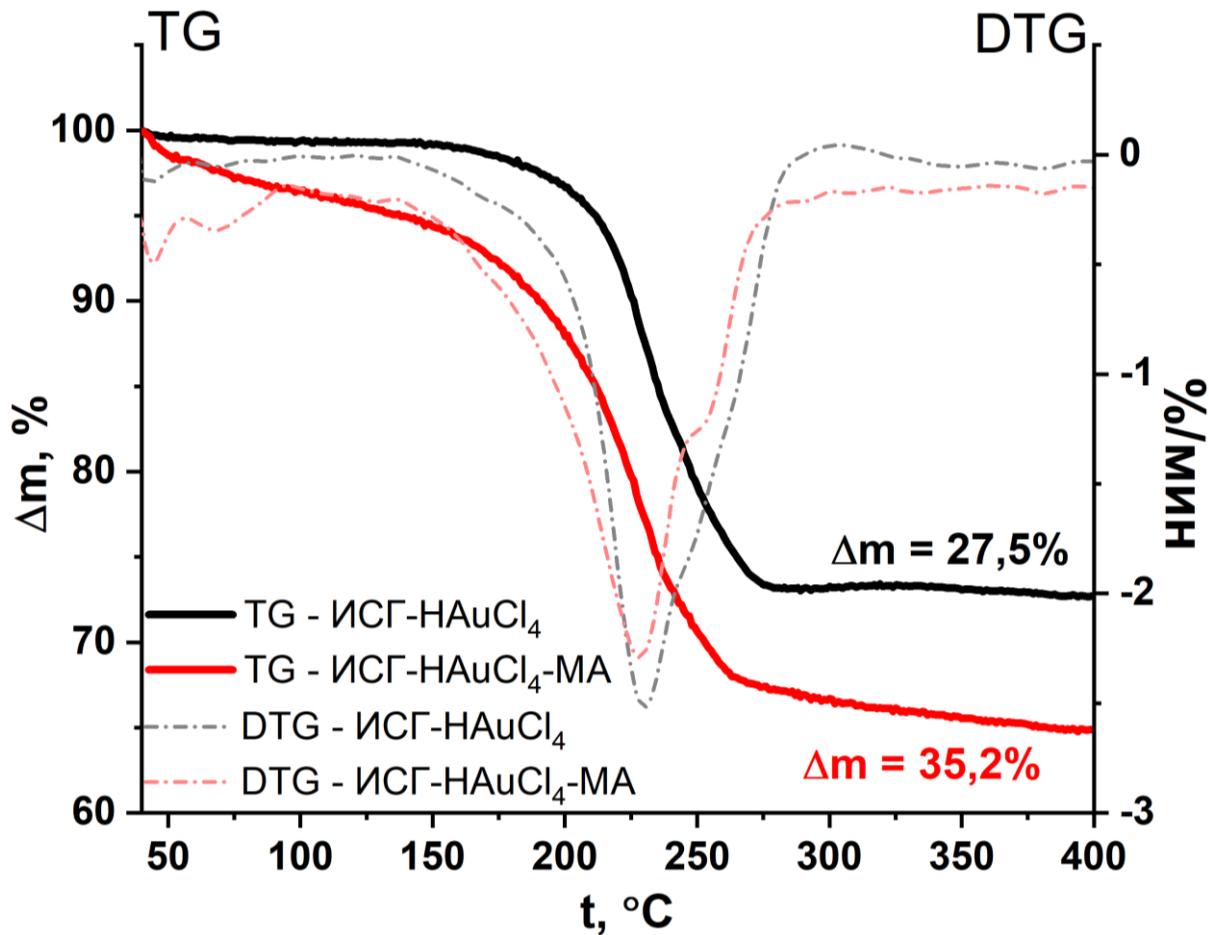


Рисунок 9 – Кривые TG и DTG образцов исГ-HAuCl₄ и исГ-HAuCl₄, насыщенного метиламином (исГ-HAuCl₄-MA)

Термогравиметрический анализ показывает, что обработка данных исГ метиламином приводит к снижению температуры начала терморасширения исГ более, чем на 100 °С по сравнению с исГ без обработки CH₃NH₂ (**рисунок 9**). Температура начала разложения снижается со 197 °С для исходного исГ-HAuCl₄ до

82 °C для ИСГ-HAuCl₄-МА. Данные ТГ хорошо согласуются с данными оптической микроскопии, с помощью которой фиксировался процесс терморасширения образцов ИСГ-HAuCl₄ и ИСГ-HAuCl₄-МА при постепенном поднятии температуры (**рисунок 10**). Образование ТРГ/Au при разложении ИСГ-HAuCl₄ наблюдалось при температуре выше 200 °C, в то время как заметное терморасширение ИСГ-HAuCl₄-МА наблюдалось уже при 100-150 °C.

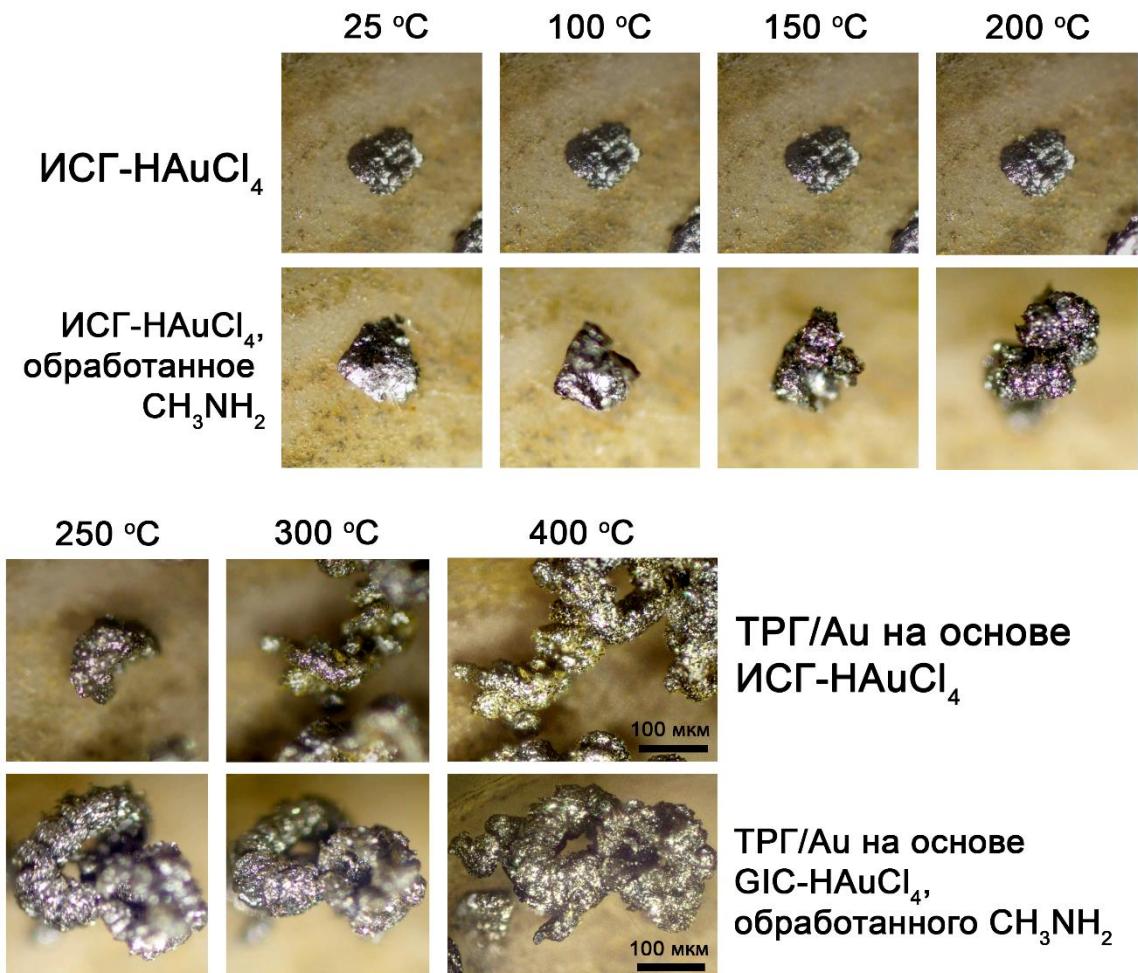


Рисунок 10 – Оптические изображения ИСГ-HAuCl₄ и ИСГ-HAuCl₄, насыщенного метиламином, на различных стадиях терморасширения

Снижение температуры начала терморасширения однозначно указывает на то, что связанный в комплекс метиламин находится в межслоевом и/или межкристаллитном пространстве графита, газообразные продукты разложения которого оказывают диспергирующее давление на графитовую матрицу, что в конечном счете приводит к наблюдаемому расщеплению частицы.

При термообработке при 900 °C ИСГ-HAuCl₄ и ИСГ-H₂PtCl₆ разлагаются с образованием ТРГ, содержащих металлические Au и Pt (**рисунок 11 а, 11 в**), причем ни золото, ни платина не окисляются кислородом воздуха, поэтому получение композитов ТРГ с металлическими золотом и платиной не требует проведения процесса терморасширения в инертной атмосфере (схема на **рисунок 1**). Терморасширение ИСГ-HAuCl₄ и ИСГ-H₂PtCl₆, обработанных CH₃NH₂ также приводит к образованию ТРГ с Au и ТРГ с Pt (**рисунок 11 б, 11 г**), при этом данные

образцы характеризовались в 2-3 раза большим значением степени расширения графита. Содержание Au и Pt в образцах ТРГ, определенное термогравиметрически, составляет порядка 45 масс.% и 35 масс.%, соответственно.

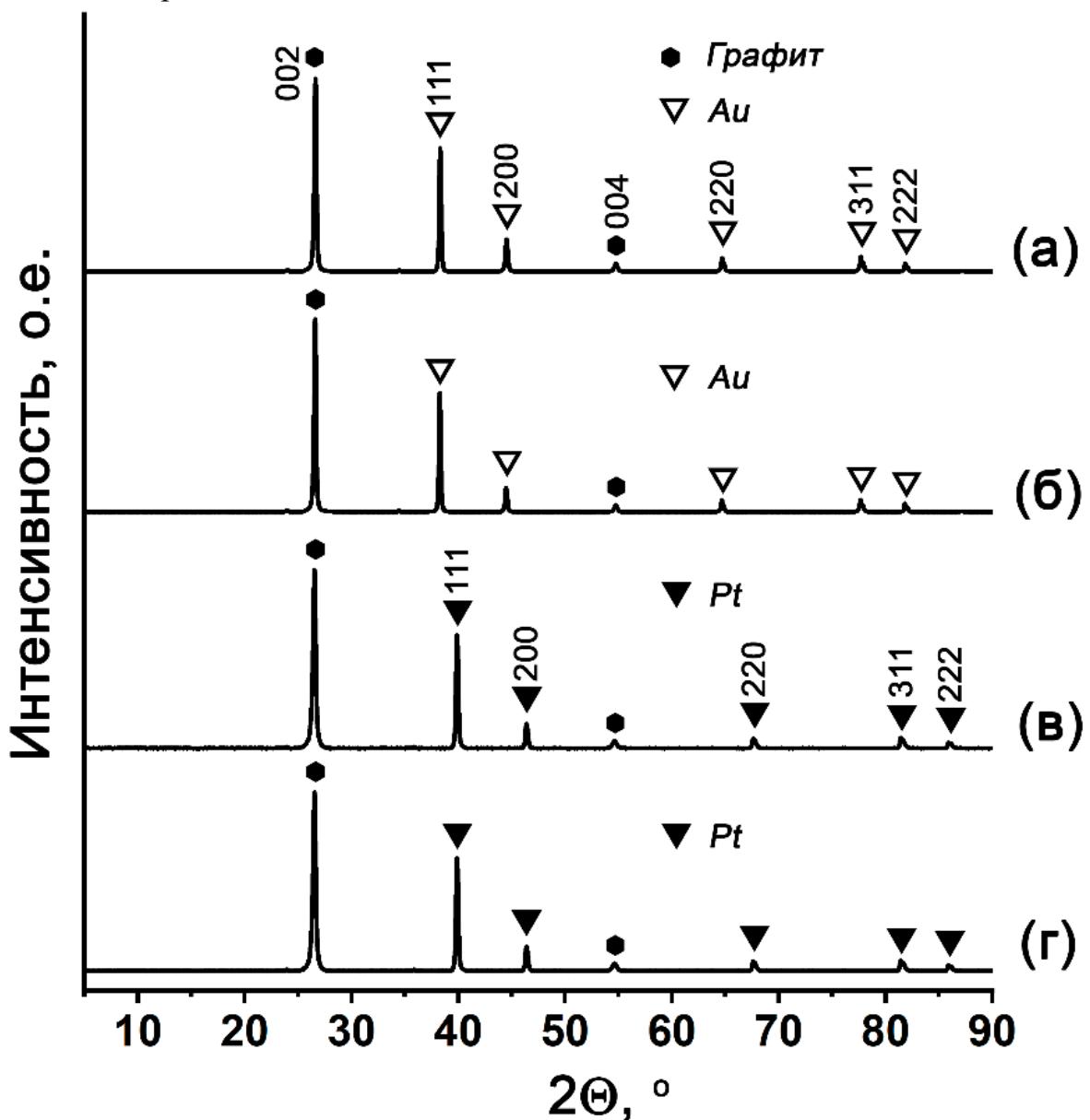


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных из ИСГ-НAuCl₄ (а) и ИСГ-НAuCl₄, обработанного метиламином (б) и ТРГ, полученных из ИСГ-Н₂PtCl₆ (в) и ИСГ-Н₂PtCl₆, обработанного метиламином (г)

Как золото, так и платина на поверхности ТРГ представлены в виде индивидуальных частиц размерами до 500 нм (**рисунок 12 а, 12 б, 12 д, 12 е**). С помощью ПЭМ показано, что данные металлы представлены и в виде наночастиц размерами от нескольких десятков до единиц нанометров (**рисунок 12 в, 12 г, 12 ж, 12 з**). Таким образом, разработанный метод позволяет получить композит ТРГ с наночастицами золота и платины.

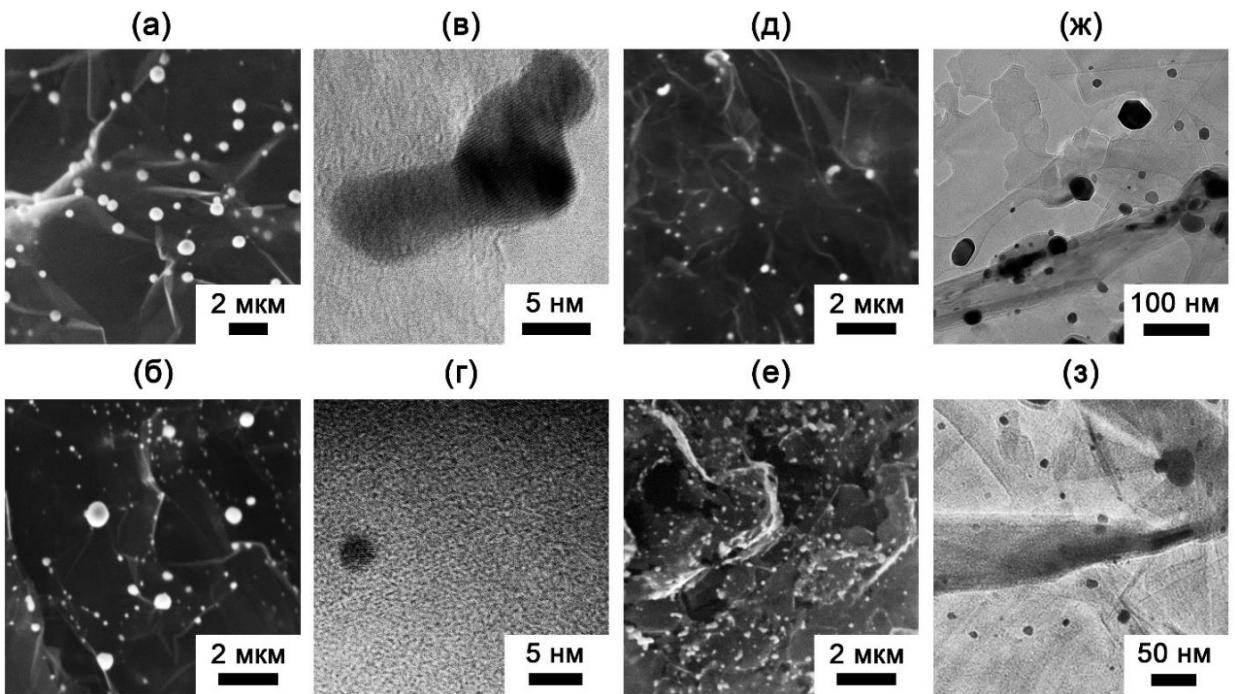


Рисунок 12 – Изображения СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) образцов ТРГ с частицами золота; изображения СЭМ (д, е) и ПЭМ (ж, з) образцов ТРГ с частицами платины

Физико-химические свойства полученных композитов ТРГ с металлсодержащими фазами

Мессбауэровская спектроскопия показала, что количество α -Fe в металлсодержащей фазе образца ТРГ_{ог}-Fe увеличивается до 90 %, а затем уменьшается до 69 % при увеличении доли меламина в смеси с ОГ/Fe(NO₃)₃. Намагниченность насыщения (M_s) в этой серии также сначала увеличивается до 54,7 эмэ/г, что соответствует образцу ТРГ с максимальным содержанием Fe, а затем уменьшается (Таблица 1).

Таблица 1. Состав и физико-химические свойства композитов ТРГ с металлсодержащими фазами, полученных путем термообработки смеси ОГ, нитратов Fe (III), Co (II), Ni (II) и меламина.

Образец ТРГ	Качественный состав металлсодержащей фазы	d_{TRG} , г/л	M_s , эмэ/г	$S_{\text{нефть}}$, г/г	$S_{\text{вода}}$, г/г
ТРГ _{ог} -Fe	α -Fe, γ -(Fe,C)	4±1	55	34,1	2,4
ТРГ _{ог} -Co	Co	5±1	40	31,5	1,7
ТРГ _{ог} -Ni	Ni	5±1	12	32,6	1,5
ТРГ _{ог} -FeCo	Co _x Fe _y	6±1	41	30,9	2,0
ТРГ _{ог} -FeNi	Ni _x Fe _y	5±1	32	32,7	1,9

Композиты ТРГ с Co и Ni, характеризовались меньшим значением M_s , чем ТРГ с α -Fe (Таблица 1), за счет меньшего значения M_s индивидуальных металлов. Для образцов ТРГ с твердыми растворами FeCo и NiFe наблюдалось снижение M_s в 1,3 и 1,7 раз, соответственно, по сравнению с ТРГ, содержащими α -Fe (Таблица 1).

Методом термогравиметрии, показано, что содержание углерода в составе композитов сопоставимо и варьируется в пределах от 73 до 75 масс.%.

Все полученные данным методом образцы характеризовались низкой насыпной плотностью порядка 4-6 г/л, то есть высокой степенью расширения графитовой матрицы, что позволяет изготавливать компакты различной формы и плотности путем прессования ТРГ.

Для применения металсодержащего ТРГ в качестве магнитного сорбента нефти и других жидких углеводородов с поверхности воды он должен отвечать следующим основным требованиям: высокая сорбционная емкость к поглощаемому веществу (нефть, жидкие углеводороды), низкая сорбционная емкость к среде (вода), в которой находится сорбат, наличие магнитной фазы в количестве достаточном для сбора, насыщенного сорбатом ТРГ, с помощью магнита. Сорбционная емкость порошка ТРГ по отношению к нефти ($S_{\text{нефть}}$) составила 31-34 г/г, что значительно превосходило сорбционную емкость по воде ($S_{\text{вода}} = 1,5\text{-}2,4 \text{ г/г}$) (Таблица 1).

Намагниченность насыщения образцов ТРГисГ-Fe-Ам и ТРГисГ-Fe-МА, полученных из ИСГ- FeCl_3 , обработанных NH_3 и CH_3NH_2 , достигала 46-48 эмс/г, что в 3,4 раза превосходило значение M_s образца ТРГисГ-Fe-ЭА на основе ИСГ, обработанного $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (Таблица 2). Железосодержащий образец ТРГ демонстрирует большее значение M_s в сравнении с образцами ТРГ, содержащими Co и Ni (Таблица 2). В то же время ТРГ с твердым раствором Ni_xFe_y имеет близкое к ТРГ с Fe значение M_s , а образец ТРГ с твердым раствором Co_xFe_y характеризуется максимальным значением $M_s = 82,9 \text{ эмс/г}$ (Таблица 2). Практически все полученные образцы ТРГ с металсодержащими фазами характеризовались низкой насыпной плотностью от 4 до 7 г/л (Таблица 2).

Таблица 2. Состав и физико-химические свойства композитов ТРГ с металсодержащими фазами, полученных путем термообработки ИСГ с хлоридами Fe (III), Co (II), Ni (II), обработанных жидким аммиаком и метиламином.

Образец ТРГ	Качественный состав металсодержащей фазы	$d_{\text{ТРГ}}$, г/л	M_s , эмс/г	$S_{\text{нефть}}$, г/г	$S_{\text{вода}}$, г/г
ТРГисГ-Fe-Ам	$\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C	5 ± 1	46	28,3	0,4
ТРГисГ-Fe-МА	Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-}(\text{Fe},\text{C})$	4 ± 1	48	32,1	32,5
ТРГисГ-Fe-ЭА	Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$, FeCl_2 , $\text{FeCl}_{2\text{(инт.)}}$	5 ± 1	14	23,4	23,2
ТРГисГ-Co-Ам	Co, CoCl_2	5 ± 1	40	29,2	0,2
ТРГисГ-Co-МА	Co	5 ± 1	49	30,8	31,1
ТРГисГ-Ni-Ам	Ni, NiCl_2 , $\text{NiCl}_{2\text{(инт.)}}$	>90	4	-	-
ТРГисГ-Ni-МА	Ni, NiCl_2	6 ± 1	10	-	-
ТРГисГ-FeCo-Ам	Co_xFe_y	5 ± 1	83	31,0	0,3
ТРГисГ-FeCo-МА	Co_xFe_y	6 ± 1	83	30,5	30,6
ТРГисГ-FeNi-Ам	Ni_xFe_y	7 ± 1	41	-	-
ТРГисГ-FeNi-МА	Ni_xFe_y	6 ± 1	48	-	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До настоящего времени методы получения композитов терморасширенного графита с восстановленными металлами включали дополнительную стадию постобработки ТРГ, связанную либо с осаждением прекурсора образования металлсодержащей фазы на его поверхности с последующей термообработкой, либо восстановлением нанесенных в ходе термического расширения оксидов в токе газавосстановителя. Необходимость постобработки ТРГ не позволяла масштабировать процесс получения металлсодержащих композитов на его основе. В настоящей работе впервые предложены два новых подхода, в которых прекурсор образования металлсодержащей фазы и восстановитель вводятся в расширяющийся графит до стадии термообработки. Её проведение способствует восстановлению металлов в ходе термического расширения и их нанесению на образующийся ТРГ, а наличие инертной атмосферы азота защищает восстановленный металл от последующего окисления. Таким образом, разработанные подходы позволили получить композиты ТРГ с микро- и наноразмерными частицами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt) и твердых растворов (CoFe, NiFe). При этом они являются технологичными, масштабируемыми и достаточно универсальными для получения ТРГ и с другими металлами, что значительно расширяет возможности применения данных композитов, а установленная взаимосвязь «получение – состав и структура – свойства» обеспечивает возможность направленного синтеза материалов с требуемыми характеристиками.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны новые методы получения терморасширенного графита (ТРГ) с нанесенными на его поверхность микро- и ультрадисперсными частицами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt) и сплавов с железом, включающие термообработку в инертной атмосфере в режиме термоудара смеси окисленного графита, нитрата соответствующего металла и меламина, либо терморасширение интеркалированных соединений графита (ИСГ) с хлоридами металлов, обработанных жидким аммиаком и алкиламинами.

2. Показано, что при термообработке в инертной атмосфере смеси окисленного графита, нитрата железа (III) и меламина образуются микродисперсные частицы, содержащие ферромагнитное α -железо (до 90 масс.%). При использовании нитратов кобальта (II) и никеля (II) также образуются соответствующие индивидуальные металлы, а при терморасширении их смесей с нитратом железа (III) металлсодержащая фаза представляет собой твердые растворы внедрения металлов.

3. Показано, что обработка интеркалированных соединений графита с $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ жидким аммиаком, приводит к образованию аммиачного комплекса в составе ИСГ, который при термообработке в инертной атмосфере разлагается с образованием микро- и ультрадисперсных частиц, содержащих ферромагнитные α -железо, кобальт, никель. Установлено, что при обработке ИСГ- $FeCl_3$ метиламином с последующей термообработкой образуется смесь α -железа и карбида железа.

4. Установлено, что при интеркалировании графита FeCl_3 в смеси с CoCl_2 или NiCl_2 , происходит совнедрение хлоридов, при этом интеркалированный FeCl_3 восстанавливается до FeCl_2 . Тройные ИСГ при их обработке жидкими аммиаком или метиламином также образуют комплексы, при термообработке которых в инертной атмосфере возможно получение низкоплотных композитов, металлсодержащая фаза которых представлена твердыми растворами кобальта в железе или никеле.

5. Показано, что из ИСГ с HAuCl_4 и H_2PtCl_6 может быть получен ТРГ, содержащий частицы золота и платины с размером от нескольких сотен до нескольких единиц нанометров, а после обработки данных ИСГ метиламином, образующийся аддукт способен к термическому расширению при более низких температурах, что приводит к образованию более низкоплотного ТРГ с меньшими размерами частиц металла на его поверхности.

6. Разработанные методики позволяют получать ТРГ с нанесенными на его поверхность частицами металлической фазы, размер которых находится в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Полученный ТРГ с металлами обладает высокой намагниченностью насыщения до 80 эмс/г и низкой насыпной плотностью до 3-5 г/л. Продемонстрирована принципиальная возможность получения ТРГ с частицами нанесенной металлической фазой по схеме, в которой стадия терморасширения совмещена со стадией восстановления металлсодержащей фазы.

Публикации по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в ядро РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 Химия твердого тела:

1. Muravev A.D., Ivanov A.V., Mukhanov V.A., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E., Sividova V.D., Maksimova N.V., Kalachev I.L., Avdeev V.V. Preparation of magnetic composite sorbent based on exfoliated graphite with metallic iron, cobalt and nickel using melamine as a reducing agent // Journal of Alloys and Compounds. 2024. V.1000. P.175125. EDN: YLRRHP. Импакт-фактор 6,3 (JIF), объем 0,69 п.л., доля участия – 60%.

2. Муравьев А.Д., Иванов А.В., Муханов В.А., Разуваева В.А., Васильев А.В., Казин П.Е., Авдеев В.В. Получение пенографита, содержащего ферромагнитные сплавы железа, кобальта и никеля // Неорганические материалы. 2024. Т.60. №3. С.302-308. EDN: LLAYLI. Импакт-фактор 0,79 (РИНЦ), объем 0,5 п.л., доля участия – 60%.

Muravev A.D., Ivanov A.V., Mukhanov V.A., Razuvaeva V.A., Vasiliev A.V., Kazin P.E., Avdeev V.V. Preparation of exfoliated graphite containing ferromagnetic iron, cobalt, and nickel alloys // Inorganic Materials. 2024. V.60. N.7. P.838-845. EDN: SVETYA. Импакт-фактор 0,93 (РИНЦ), объем 0,5 п.л., доля участия – 60%.

3. Muravev A.D., Ivanov A.V., Mukhanov V.A., Kulnitskiy B.A., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Synthesis and characterization of EG/Au composites via thermal

exfoliation of graphite intercalation compounds with tetrachloroauric acid // Nanomaterials. 2025. V.15. N.17. P.1363. DOI: 10.3390/nano15171363. Импакт-фактор 4,3 (JIF), объем 0,94 п.л., доля участия – 60%.

Список цитируемой литературы

1. Falcao E.H., Wudl F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2007. V.82. P.524–531. DOI:10.1002/jctb.1693.
2. Liu Y., Shen Y., Sun L., Li J., Liu C., Ren W., Li F., Gao L., Chen J., Liu F., Sun Y., Tang N., Cheng H., Du Y. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes // Nature Communications. 2016. V.7. P.10921. DOI:10.1038/ncomms10921.
3. Dimiev A.M., Tour J.M., Mechanism of graphene oxide formation // ACS Nano. 2014. V.8. P.3060–3068. DOI:10.1021/nn500606a.
4. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Acceptor-Type Graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them // Russian Chemical Bulletin. 2005. V.54. P.1749–1767. DOI:10.1007/s11172-006-0034-4.
5. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases // Carbon. 2014. V.66. P.417–425. DOI:10.1016/j.carbon.2013.09.017.
6. Yao Y., Jin S., Sun J., Li L., Zou H., Wen P., Lv G., Lv X., Shu Q. Sandwich-like sulfur-free expanded graphite/CoNi hybrids and their synergistic enhancement of microwave absorption // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V.862. P.158005. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.158005.
7. Zhao J., Guo Q., Shi J., Liu L., Jia J., Liu Y., Wang H. Carbon nanotube growth in the pores of expanded graphite by chemical vapor deposition // Carbon. 2009. V.47. P.1747–1751. DOI:10.1016/j.carbon.2009.02.028.
8. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholutev S., Mordkovich. V. Exfoliated graphite as a heat-Conductive frame for a new pelletized fischer-tropsch synthesis catalyst // Applied Catalysis. 2020. V.601. P.117639. DOI:10.1016/j.apcata.2020.117639.
9. Mafa J.P., Mabuba N., Arotiba O.A. An exfoliated graphite based electrochemical sensor for As(III) in water // Electroanalysis. 2016. V.28. P.1462–1469. DOI:10.1002/elan.201501107.
10. Qian W., Hao R., Zhou J., Eastman M., Manhat B.A., Sun Q., Goforth A.M., Jiao J. Exfoliated graphene-supported Pt and Pt-based alloys as electrocatalysts for direct methanol fuel cells. // Carbon. 2013. V.52. P.595–604. DOI:10.1016/j.carbon.2012.10.031.
11. Tominaga T., Sakai T., Kimura T. A Mössbauer Study of graphite intercalated with iron(III) chloride and aluminum chloride // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1976. V.49. P.2755–2758. DOI:10.1246/bcsj.49.2755.

12. Asch L., Adloff J.P., Friedt J.M., Danon J. Motional effects in the mössbauer spectra of iron(II) hexammines // Chemical Physics Letters. 1970. V.5. P.105–108. DOI:10.1016/0009-2614(70)80014-8.

13. Asch L., Shenoy G.K., Friedt J.M., Adloff J.P., Kleinberger R. Mössbauer effect and X-ray studies of the phase transition in iron hexammine salts // The Journal of Chemical Physics. 1975. V.62. P.2335–2342. DOI:10.1063/1.430759.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, заведующему кафедрой химической технологии и новых материалов Авдееву Виктору Васильевичу за предоставленную возможность учиться в стенах Московского университета у выдающихся педагогов и наставников и работать над интересной и актуальной темой в коллективе первоклассных специалистов и понастоящему увлеченных наукой людей.

Автор также благодарит соруководителя своей работы Иванова Андрея Владимировича за помощь в постановке и проведении эксперимента, за содействие в интерпретации результатов и их грамотном представлении.

Автор признателен всем преподавателям и сотрудникам кафедры ХТиНМ, с которыми имел удовольствие общаться в ходе выполнения научной работы, в особенности Максимовой Н.В., Булычеву Б.М., Ионову С.Г., Клямкину С.Н., Павлову А.А., Ступникова В.А. и Чеботареву С.Н. за ценные советы, отзывчивость и доброжелательное отношение в любой ситуации.

Не могла бы эта работа состояться и без всех тех людей, которые участвовали в исследовании образцов и обсуждении полученных данных. Автор благодарит Фабричного П.Б., Похолка К.В. и Дедушенко С.К. за помощь в исследовании образцов методом мессбауэровской спектроскопии, Волкова Д.С. за осуществление анализа проб методом ИСП-АЭС, Грачеву А.В. за организацию процесса исследования методами оптической и электронной микроскопии и непосредственно операторов микроскопов Амиролову Э.Р. и Филиппову М.С., Васильева А.В. за определение магнитных характеристик материалов, а также коллектив АНО «ЦИСИС ФМТ» в лице его руководителя Шорниковой О.Н. за возможность исследования образцов методами рентгенофазового и термического анализа.

Отдельного внимания заслуживает вклад Муханова Владимира Анатольевича, чье практическое отеческое участие сопровождало автора на всех этапах подготовки диссертационного исследования, а неиссякаемая творческая энергия и любовь к химии вдохновляли на новые открытия.

Самую искреннюю благодарность автор выражает дорогому другу Дмитрию, товарищам по университетскому брейн-клубу и своей прекрасной семье за душевную теплоту и моральную поддержку.