

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54.116:54.055

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНОГО САЛИЦИЛАТНОГО КОМПЛЕКСА Co–Cu В АТМОСФЕРЕ АРГОНА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2022 г. Д. П. Домонов^а, *, С. И. Печенюк^а, Ю. П. Семушина^а^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
“Кольский научный центр”, Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: d.domonov@ksc.ru

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 15.10.2021 г.

Принята к публикации 25.10.2021 г.

При термическом разложении двойного комплексного соединения (ДКС) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере (аргон) при высоких ($>700^\circ\text{C}$) температурах происходит образование металл-углеродных композиций Co–Cu–C. Процесс проходит путем последовательного отщепления координированного аммиака из катионной части ДКС и разложения координированного салицилата с выделением фенола и его производных.

Ключевые слова: двойное комплексное соединение, термолиз, инертная атмосфера, остаток от прокаливания

DOI: 10.31857/S0044457X22040043

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают металл-углеродные композиции как материалы, поглощающие микроволновое излучение, для нужд военной и гражданской техники [1, 2], а также как компоненты бетонов, связующих, клеев и т.д. [3]. Широко исследуются материалы, включающие углеродные нанотрубки и нановолокна, графен, активированный и аморфный углерод. Для достижения необходимого импеданса и хорошей отражательной способности материала в него внедряют мягкие магнитные материалы, например, 3d-металлы и их сплавы [4–10]. Металлы в виде солей наносят на поверхность или в объем различных волокон и полимеров, после чего подвергают карбонизации [4–10]. Согласно другим методикам, из карбидов металлов удаляют карбидообразующие металлы путем травления кислотой [11–13] или хлорирования [14–17]. Мы исследовали совершенно отличный от вышеуказанных способ сочетания металлов и углерода – термическое разложение двойных комплексных соединений (ДКС) с углеродсодержащими лигандами в инертной атмосфере: $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [18], $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [19], $[\text{Co}(\text{A})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{NH}_3, \text{en}/2$) [20].

Ранее нами было изучено термическое разложение ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$ в атмосфере воздуха и водорода [21]. В этих условиях уг-

лерод лигандов подвергался либо окислению, либо гидрированию. Термолиз ДКС в инертной среде протекает исключительно за счет внутрисферных взаимодействий без участия дополнительных реагентов, каковыми являются кислород и водород. В большинстве случаев в продуктах термолиза ДКС в инертной среде обнаруживается остаточный углерод [22, 23].

Цель настоящей работы – получение композиций Co–Cu–C путем прокаливания $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$ в инертной атмосфере и изучение их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ осуществляли согласно методике [24]. Препарат анализировали на содержание металлов и углерода:

	Co	Cu	C
Получено, мас. %:	10.1;	11.3;	28.4.
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_6\text{ClCoCu}$ ($M = 586.9$)			
вычислено, мас. %:	10.1;	10.8;	28.6.

Анализ на содержание углерода проводили на автоматическом анализаторе ELTRA CS-2000 (Alpha Resources, LLC, Stevensville, MI, USA). Для определения содержания металлов навески комплекса или продуктов его термолиза растворяли в

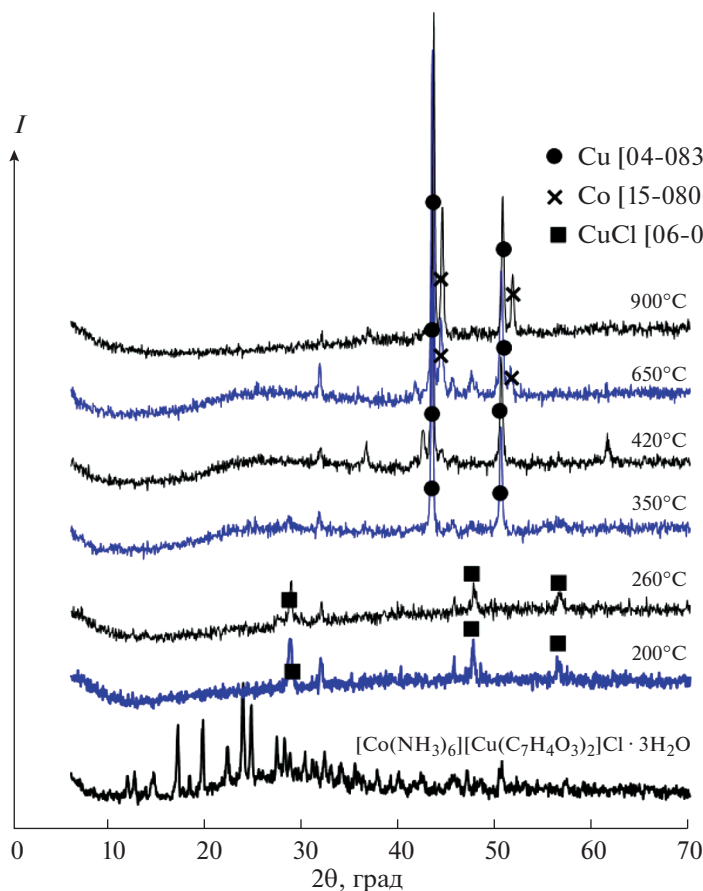


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов термоллиза $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона.

смеси концентрированных кислот HNO_3 и HCl . Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400 (Perkin Elmer, Inc. Waltham, MA, USA).

Дифрактограммы получали на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu Corp., Columbia, MD, USA) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и сравнивали их с данными базы JCPDS-ICDD 2002 [25]. Порошковые дифрактограммы исходного соединения и продуктов его термоллиза представлены на рис. 1.

Удельные поверхности продуктов термоллиза измеряли на установках Tristar 3020 и FlowSorb 2300 (Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA, USA).

Термический анализ исходного ДКС проводили в атмосфере аргона на приборе Netzsch STA 409 PC/PG (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). Навеску образца (7–10 мг) помещали в корундовый тигель и нагревали со скоростью 10 град/мин в диапазоне температур 30–1000°C, скорость продувки аргона составляла 50 мл/мин.

Кривые термического анализа представлены на рис. 2.

Сканирующие электронные изображения получены с использованием прибора SEM Leo 420 (LEO, Assing, Italy) (рис. 3).

Проведено физико-химическое исследование продуктов термоллиза, полученных при определенных температурах (изотермические эксперименты). Методика подробно описана в работах [18–20], за исключением того, что выделяющуюся газовую фазу подвергали качественному анализу на газовом хромато-масс-спектрометре GCMC-QP2010 (Shimadzu Corp., Columbia, MD, USA). Результаты анализа продуктов термоллиза приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическому анализу подвергали образцы препарата, высушенного при комнатной температуре до постоянной массы. Отсутствие воды в нем хорошо видно на кривой ТГ (рис. 2). До 200°C соединение полностью теряет координированный аммиак (потеря массы 20%, расчетная – 19.1%).

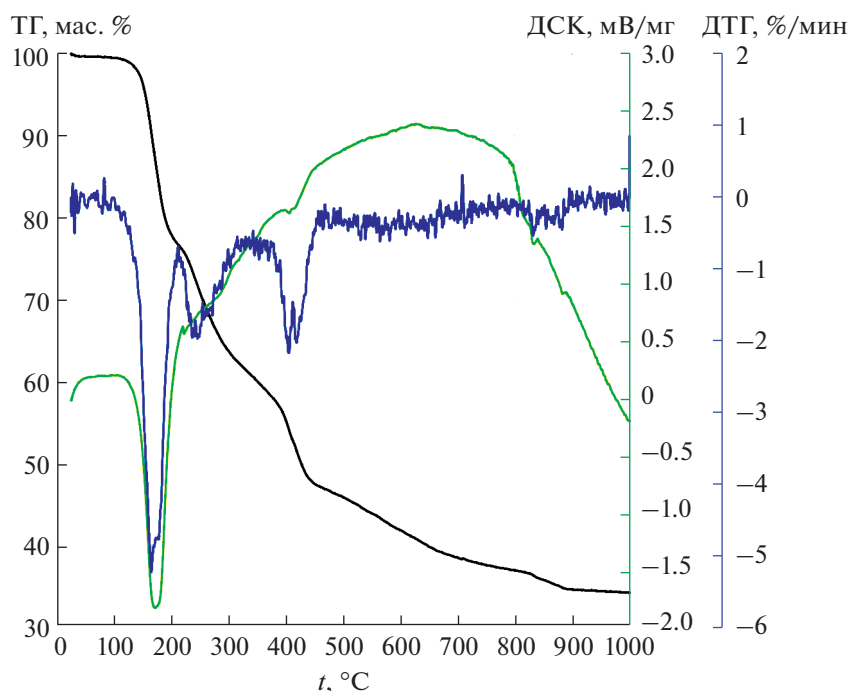


Рис. 2. Кривые термического анализа ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона.

Уже при 200°C соединение теряет свою индивидуальность: на дифрактограммах (рис. 1) продуктов термолитиза, полученных при 200 и 260°C, видна кристаллическая фаза CuCl на фоне аморфного материала. При 350°C CuCl уже отсутствует. Следовательно, пик ДТГ между 200 и 320°C соответствует удалению хлора. От 390 до 460°C наблюдается еще один пик ДТГ, отвечающий потере массы ~15%, что соответствует удалению из внутренней сферы примерно одной молекулы фенола за счет расщепления салицилат-иона. Выше 460°C идет непрерывная потеря массы, сопровождаемая широким экзотермическим эффектом. Уже при 420°C в продукте термолитиза обнаруживается металлическая медь, а при 650°C — и металлический кобальт (рис. 1).

Компоненты выделяющихся при термолитизе газов, растворенные в абсорбционном растворе NaOH , экстрагировали хлористым метиленом, а экстракт подвергали хроматографическому анализу. Установлено, что экстракт содержит фенол, дибензофуран, примеси диметилфталата, 2- и 3-феноксифенолов и дибензофуранол. Хроматографическому анализу подвергали также газовые фазы непосредственно для различных диапазонов температур: 260–420, 420–650 и 650–900°C, а также продукт термолитиза, полученный при 900°C в течение 1 ч. Все образцы в качестве основных компонентов содержат фенол и 3-метилбутанол-1-ацетат. Дибензофуран появляется при температуре >420°C и преобладает в диапазоне 420–900°C. Следовательно, координированные салицилат-ионы расщепляются с высвобождением

Таблица 1. Результаты изотермических экспериментов в аргоне для ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$t, ^\circ\text{C}$	Остаток, мас. %	Содержание элементов, мас. %			Выделенный NH_3 , моль/моль ДКС	$S_{\text{уд}}$ продукта термолитиза, $\text{м}^2/\text{г}$	Соотношение элементов в продукте термолитиза $\text{Co} : \text{Cu} : \text{C}$
		Co	Cu	C			
Исх.	100	10.1	11.3	28.4	—	—	1 : 1 : 14
200	74.6	13.7	14.4	36.1	4.2	—	1 : 1 : 13.2
260	63.5	16.1	17.4	32.8	4.8	—	1 : 1 : 10
420	43.4	23.8	25.2	23.1	4.7	2.0	1 : 1 : 4.8
650	37.1	27.5	30.1	29.0	4.8	38.6	1 : 1 : 5.2
900	31.3	32.5	35.2	33.0	4.9	186	1 : 1 : 5

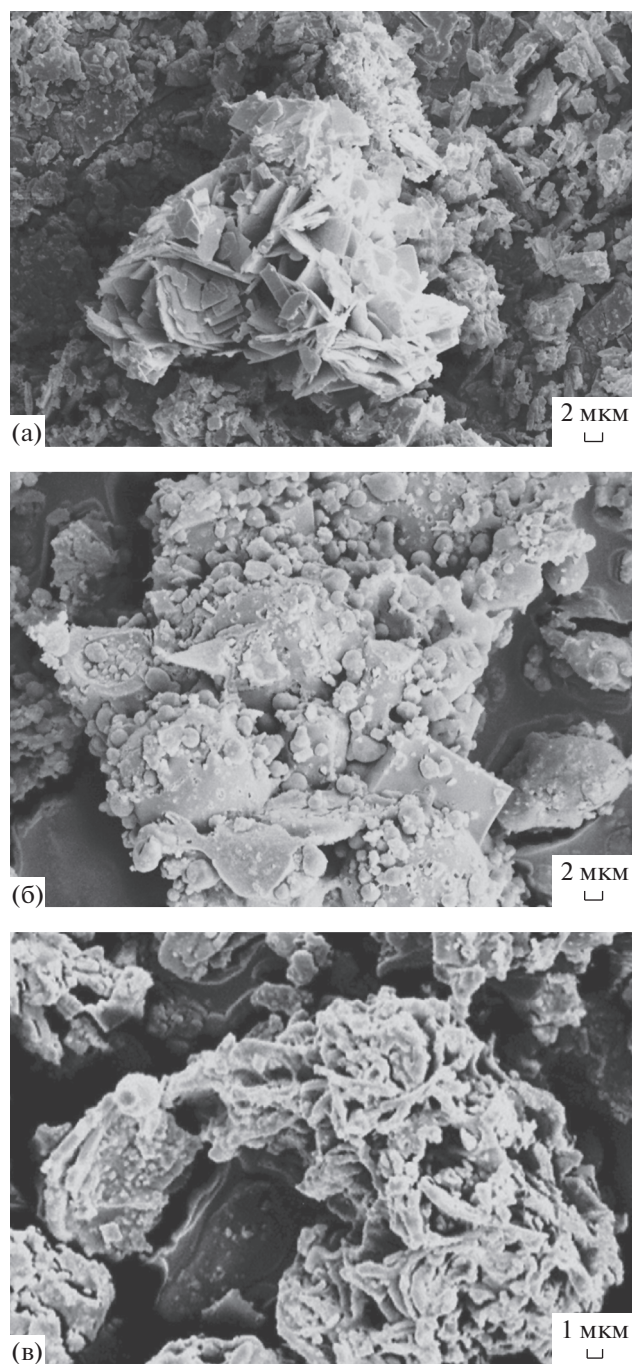


Рис. 3. SEM-изображения: а – исходное ДКС; б – продукт термоллиза ДКС в аргоне при 900°C; в – углерод, выделенный из продукта термоллиза ДКС в аргоне при 900°C.

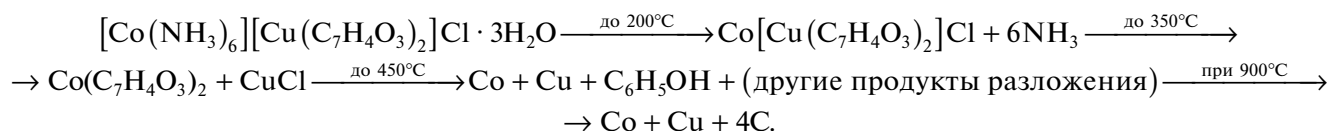
фенола и некоторых других продуктов разложения, которые, по-видимому, реагируют друг с другом.

Остаток от прокаливания при 900–1000°C на кривой ТГ составляет 34.5%, расчетный остаток $\text{Co} + \text{Cu}$ – 20.9%, что свидетельствует о наличии углерода в остатке. Результаты экспериментов при фиксированных температурах показывают, что эта примесь представляет собой углерод, как и

в случае других ДКС [18–20, 22, 23], а конечный продукт имеет следующий состав: $\text{Co} + \text{Cu} + (4–5) \text{C}$. Если сравнить состав этого продукта с составом металл-углеродных композиций Co–Fe–C и Ni–Fe–C , полученных из ДКС $[\text{Co}(\text{A})_6]_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($\text{A} = \text{NH}_3, \text{en}/2$) и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ с более низким исходным содержанием углерода, можно сделать вывод, что увеличение содержания углерода в лигандах не приводит к увеличению его содержа-

ния в конечном продукте прокаливания в инертной среде.

Происходящую реакцию схематично можно записать в виде уравнения:



Из остатков термолиза при 650 и 900°C действием смеси соляной и азотной кислот выделен углерод. Выход 0.46 г С/г продукта (650°C) и 0.33 г/г; $S_{\text{уд}} = 48$ и 466 м²/г С соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическое разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере аргона протекает через ряд внутрисферных превращений координированных в составе аниона ДКС лигандов – салицилат-ионов с образованием фенола, феноксифенолов и других циклических соединений. В остатке от прокаливания остаются металлические кобальт, медь и свободный углерод. Увеличение содержания углерода в лигандах не приводит к увеличению его содержания в конечном продукте после прокаливания в инертной среде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C.B. et al.* // Science. 2016. V. 353. P. 1137. <https://doi.org/10.1126/science.aag2421>
2. *Hualiang Lv, Zhihong Yang, Paul Luyuan Wang et al.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. 1706343. <https://doi.org/10.1002/adma.201706343>
3. *Тринеева В.В., Вахрушина М.А., Кодолов В.И.* // Вестник Удмуртского ун-та. Физика, химия. 2012. Вып. 1. С. 39.
4. *Jun Xiang, Xionghui Zhang, Qin Ye et al.* // Mater. Res. Bull. 2014. V. 60. P. 589. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.032>
5. *Song Z., Liu X., Sun X. et al.* // Carbon. 2019. V. 151. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.025>
6. *Liu Sh., Du Xia, Xu J., Guo S.* // Solid State Commun. 2020. V. 312. Art. 113876. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.113876>
7. *Haibo Yang, Bo Wen, Lei Wang.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. Art. 145336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145336>
8. *Lyu L., Wang F., Zhang X. et al.* // Carbon. 2021. V. 172. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.021>
9. *Hailong Xu, Xiaowei Yin, Minghang Li et al.* // Carbon. 2018. V. 132. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.040>
10. *Yizao Wan, Jian Xiao, Chunzhi Li et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 399. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.006>
11. *Кютт З.Н., Данишевский А.М., Сморгонская Э.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 811. <https://doi.org/10.1134/1.1592850>
12. *Кютт З.Н., Сморгонская Э.А., Данишевский А.М. и др.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 5. С. 891. <https://doi.org/10.1134/1.1130879>
13. *Кютт З.Н., Сморгонская Э.А., Данишевский А.М. и др.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 8. С. 1484. <https://doi.org/10.1134/1.1130998>
14. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Багдасарова К.А. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 51. № 2. С. 342. <https://doi.org/10.1134/S1063774508020223>
15. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Земцов Л.М. и др.* // Российские нанотехнологии. 2012. № 1–2. С. 60. <https://doi.org/10.1134/S1995078012010041>
16. *Тринеева В.В., Кодолов В.И., Махнева Т.М.* // Нанотехника. 2013. № 4. С. 3.
17. *Кодолов В.И., Ковязин Ю.В., Захаров А.И. и др.* // Матер. практ. конф. “Нанотехнологии – производству-2010”. Фрязино, 2010. С. 53.
18. *Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Semushina Yu.P. et al.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 687. Art. 178578. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178578>
19. *Domonov D.P., Pechenyuk S.I., Belyaevskii A.T. et al.* // MDPI Nanomaterials. 2020. V. 10(2). Art. 389. <https://doi.org/10.3390/nano10020389>
20. *Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Semushina Yu.P. et al.* // Thermochim. Acta. 2021. V. 703. Art. 179009. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179009>
21. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Михайлова Н.Л. и др.* // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1104. <https://doi.org/10.1134/S0036023607070091>
22. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Шимкин А.А. и др.* // Рос. хим. журн. 2015. Т. 59. № 4. С. 85. <https://doi.org/10.1134/S1070363217090481>
23. *Печенюк С.И., Домонов Д.П., Гостева А.Н.* // Рос. хим. журн. 2018. Т. 62. № 3. С. 116. <https://doi.org/10.1134/S107036322109>
24. *Gmelins' Handbuch der anorganische Chemie: Kupfer (Chemie, Weinheim, 1961), Teil B, Lief. 2, S. 736.*
25. *JCPDS-ICDD card. Newtown Square (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.*