

УДК 546; 66

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОГРАФИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

© 2024 г. А. Д. Муравьев<sup>1</sup>, \*, А. В. Иванов<sup>1</sup>, В. А. Муханов<sup>1</sup>,  
В. А. Разуваева<sup>1</sup>, А. В. Васильев<sup>1</sup>, П. Е. Казин<sup>1</sup>, В. В. Авдеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alex.mur97@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Предложена новая методика синтеза металлсодержащего пенографита, суть которой заключается в терморасширении смеси окисленного графита с нитратами металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) и восстановителем (меламином). При термообработке смеси в инертной атмосфере азота при  $900^\circ\text{C}$  происходит образование пенографита, на поверхности которого находятся мелкодисперсные частицы того или иного металлического сплава ( $\text{FeCo}$ ,  $\text{FeNi}$ ,  $\text{FeCoNi}$ ,  $\text{CoNi}$ ). Полученные образцы пенографита характеризуются низкой насыпной плотностью (до 6 г/л) и высокими значениями намагниченности насыщения (до 41.2 эме/г).

Ключевые слова: пенографит, магнитные сплавы, меламин

DOI: 10.31857/S0002337X24030055, EDN: LLAYLI

### ВВЕДЕНИЕ

Пенографит (ПГ) – графитовый материал, получаемый при термическом расширении интеркалированных соединений графита или аддукта, образующегося в результате их реакции с водой, называемого окисленным графитом (ОГ). ПГ является высокопористым материалом и имеет низкую кажущуюся (насыпную) плотность до 1–2 г/л [1, 2].

Благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам ПГ находит применение при создании широкого спектра продуктов и изделий, наиболее востребованным из которых является гибкий графитовый лист, используемый при производстве различных уплотнительных материалов [3, 4].

Другие перспективные направления применения ПГ открывает его модификация металлсодержащими фазами. Среди них можно выделить получение ПГ с ферромагнитными фазами, который может использоваться в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов с поверхности воды при их разливах в результате аварий или утечек [5–7]. Кроме того, существу-

ют работы по модифицированию ПГ различными металлами и сплавами с целью использования таких композитов для создания экранов, препятствующих распространению электромагнитного излучения [8–11].

В литературе описаны различные методики получения ПГ, модифицированного металлами или их сплавами [12, 13]. В большинстве из них металлсодержащая фаза наносится на уже полученный ПГ, однако при таком подходе затруднительно выйти за рамки лабораторного эксперимента, т.к. небольшая масса ПГ занимает большой объем. Одним из уникальных свойств ПГ, как уже отмечалось ранее, является его низкая кажущаяся плотность, поэтому любая его постобработка всегда будет низкопроизводительным процессом.

В настоящей работе предложена альтернативная схема синтеза модифицированного ПГ, а также определено влияние условий его получения на химический состав и магнитные свойства.

Целью работы являлось получение ПГ, модифицированного сплавами железа, кобальта, ни-

**Таблица 1.** Составы смесей для получения ПГ, модифицированного металлсодержащей фазой

Смесь	Доли компонентов в смеси, мас. %				
	ОГ	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	меламин
1	27.7	32.6	23.5	0	16.1
2	27.7	32.6	0	23.5	16.1
3	30.5	0	25.9	25.9	17.7
4	28.6	22.5	16.1	16.1	16.6

келя, путем термообработки смеси ОГ, нитратов соответствующих металлов и меламина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исследуемых соединений были использованы следующие вещества: ОГ, девятиводный нитрат железа(III) (“х. ч.”), шестиводный нитрат кобальта(II) (“х. ч.”), шестиводный нитрат никеля(II) (“х. ч.”), меламин (“х. ч.”). ОГ на основе нитрата графита 2-й ступени был получен по методике, описанной в работе [14], из природного чешуйчатого графита мадагаскарского месторождения (фракция 250–300 мкм, чистота 99.7%).

Для приготовления смесей ОГ и нитраты Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> перетирались в ступке. Полученная смесь помещалась в сушильный шкаф, нагретый до температуры 50°C, на 1 ч. После этого к смеси добавлялся меламин, и она выдерживалась в тех же условиях еще 1 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и перетирали в ступке еще раз для более равномерного распределения компонентов.

Для получения образцов ПГ, обозначенных как ПГ-FeCo, ПГ-FeNi, ПГ-FeCoNi, ПГ-CoNi, использовались смеси 1–4 соответственно (табл. 1). Образцы были получены путем нагрева смесей в режиме термоудара при 900°C.

Насыпную плотность ПГ ( $d_{ПГ}$ ) рассчитывали непосредственно из массы ( $m_{ПГ}$ ) и объема ( $V_{ПГ}$ ) пробы.

Фазовый состав полученных образцов металлсодержащего ПГ изучали на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение CuK<sub>α</sub>,  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 20° до 90° с шагом в 2 град/мин. Параметры кристаллической решетки определяли следующим образом. По стандартной методике обработки дифрактограмм с помощью программного обеспечения PDXL (Rigaku Corporation) были получены значения межплоскостных расстояний в кристалле. Решетки всех анализируемых в работе сплавов

принадлежат кубической сингонии, поэтому связь между параметром решетки  $a$  и межплоскостным расстоянием  $d$  выражается формулой

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

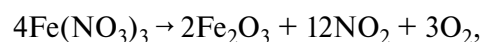
где  $hkl$  – индексы плоскостей.

Морфология полученных образцов металлсодержащего ПГ и их элементный состав были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy) на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMU.

Намагниченность насыщения ( $M_s$ , эме/г) исследуемых образцов определялась путем измерения кривых намагничивания с использованием весов Фарадея при комнатной температуре. Напряженность магнитного поля варьировалась от –17.9 до 17.9 кЭ. Относительная погрешность определения намагниченности составила 3%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При резком нагревании смесей ОГ+нитраты металлов+меламин под действием давления выделяющихся газов происходит терморасширение ОГ с формированием макропористой низкоплотной структуры ПГ. При этом нитраты металлов на поверхности ОГ разлагаются с образованием соответствующих оксидов:



На воздухе меламин разлагается с образованием сажи, азота и паров воды, а при проведении процесса в инертной атмосфере он разлагается с выделением большого количества аммиака [15]. Выделяющийся аммиак способен восстанавливать оксиды металлов до простых веществ [16].

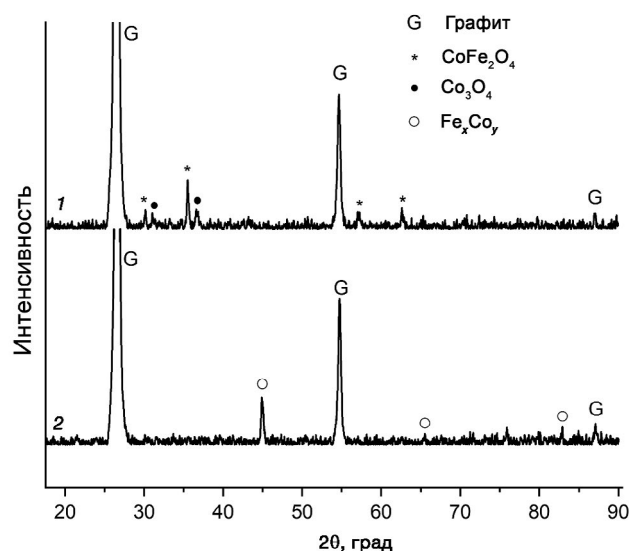


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПГ-FeCo, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

При проведении процесса терморасширения на воздухе металлсодержащая фаза в ПГ-FeCo-воздух представлена в основном в виде ферримагнитного феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой обращенной шпинели (рис. 1, дифрактограмма 1), который является продуктом разложения смеси нитратов железа и кобальта. Исходное мольное соотношение  $\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+}$  в нитратах составляло 1 : 1, поэтому избыток нитрата кобальта разложился до  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , фаза которого также была идентифицирована.

Металлическое  $\alpha$ -железо имеет ОЦК-решетку ( $a = 2.866 \text{ \AA}$ ), металлический  $\beta$ -Co имеет ГЦК-решетку ( $a = 3.544 \text{ \AA}$ ) [17]. На дифрактограмме образца ПГ-FeCo- $\text{N}_2$ , полученного в инертной атмосфере (рис. 1, дифрактограмма 2), наблюдаются пики графита и сплава  $\text{CoFe}$  с ОЦК-решеткой. При этом отсутствуют рефлексы металлического кобальта с ГЦК-решеткой, т.е. весь кобальт содержится в структуре ОЦК-решетки железа в виде сплава  $\text{Fe}_x\text{Co}_y$ . Параметр  $a$  решетки  $\text{CoFe}$  составил  $2.849 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , что соответствует примерному соотношению  $\text{Fe} : \text{Co}$  в сплаве 1 : 1 и согласуется с данными [18].

При терморасширении смеси ОГ, нитратов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  и меламина на воздухе образуется фаза ферримагнитного феррита никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (рис. 2, дифрактограмма 1). Также присутствует фаза металлического никеля, который, вероятно, является продуктом восстановления  $\text{NiO}$ , образующегося при разложении нитрата  $\text{Ni}^{2+}$ .

Никель, как и кобальт, имеет ГЦК-решетку ( $a = 3.524 \text{ \AA}$ ). При термообработке аналогичной

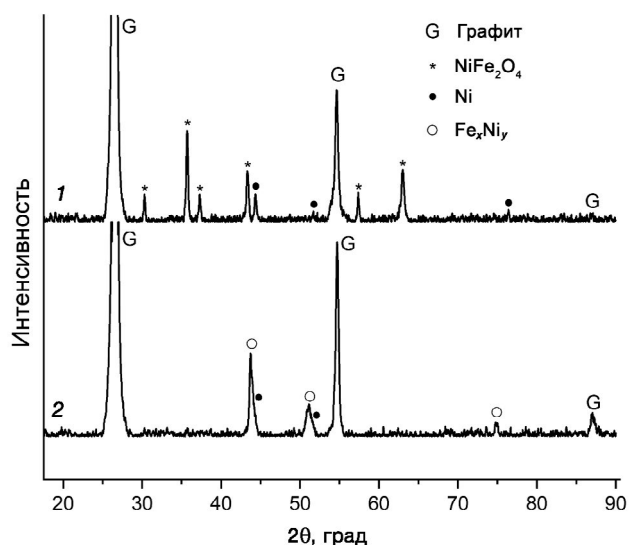


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПГ-FeNi, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

смеси в атмосфере азота образуется ПГ-FeNi- $\text{N}_2$ , содержащий сплав никеля и железа  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y$  с ГЦК-решеткой ( $a = 3.580 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ) (рис. 2, дифрактограмма 2). При этом на дифрактограмме отсутствуют пики металлического железа, т.е. все железо находится в ГЦК-решетке никеля. Небольшое плечо на пиках сплава в области больших углов указывает на то, что часть никеля находится в ПГ в виде металла с несколько меньшим параметром  $a$ , чем у сплава, т.к. атомный радиус железа больше радиуса никеля [11].

Термообработка смеси ОГ с нитратами  $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  и меламина на воздухе приводит к образованию образца ПГ-FeCoNi-воздух, металлсодержащая фаза которого представлена, судя по всему, смешанным ферритом  $\text{Co}/\text{Ni}$  (рис. 3, дифрактограмма 1).

На дифрактограмме образца ПГ-FeCoNi- $\text{N}_2$  наблюдается ряд сдвоенных пиков (рис. 3, дифрактограмма 2), относящихся к ГЦК-решетке. ГЦК-решетка с меньшим параметром  $a = 3.541 \pm 0.002 \text{ \AA}$  относится к металлическому кобальту, в то время как решетка с большим параметром  $a = 3.577 \pm 0.029 \text{ \AA}$  относится к сплаву  $\text{Fe}$  и  $\text{Ni}$ , вероятно, содержащему небольшое количество  $\text{Co}$ .

Металлсодержащая фаза образца ПГ-CoNi-воздух представлена смесью оксидов  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$  (рис. 4, дифрактограмма 1) и не обладает ферро- или ферримагнитными свойствами, поэтому этот образец (единственный из всех) не чувствителен к воздействию сильного постоянного магнита. При термообработке той же смеси в

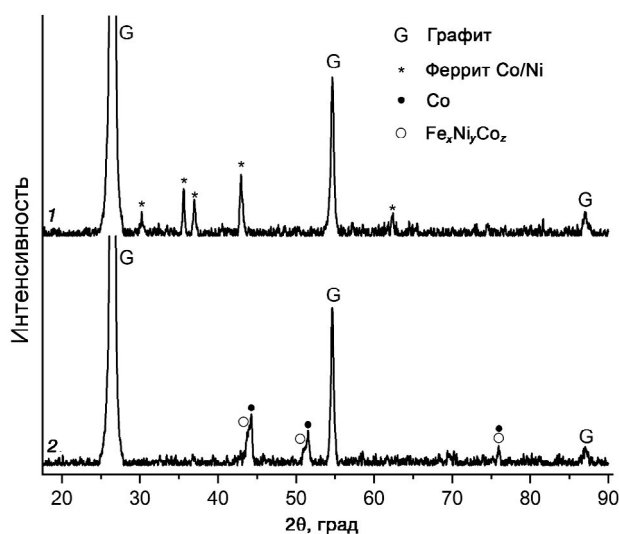


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ПГ-FeCoNi, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

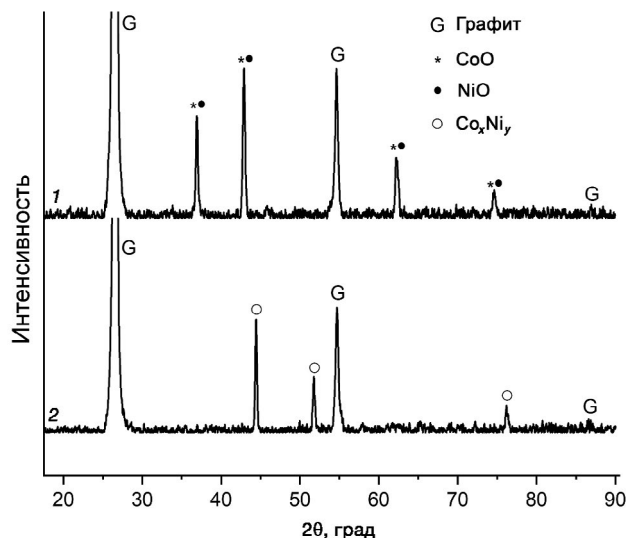
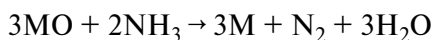
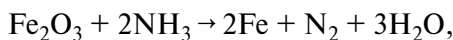


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ПГ-CoNi, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

атмосфере азота образуется ПГ-CoNi-N<sub>2</sub>, содержащий сплав кобальта и никеля с ГЦК-решеткой ( $a = 3.534 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ) (рис. 4, дифрактограмма 2).

Таким образом, выделяющийся при разложении меламина газообразный аммиак восстанавливает оксиды до соответствующих металлов:



Восстановленные Fe, Co и Ni взаимодействуют между собой, образуя сплав:



в котором расчетное массовое соотношение  $x:y$  или  $x:y:z$  (в случае трехкомпонентного сплава) равняется единице.

Как видно из полученных данных, проведение процесса терморасширения смеси ОГ с нитратами металлов триады железа и восстановителем (меламином) позволяет получить ПГ с достаточно низкой насыпной плотностью, на поверхности которого присутствуют частицы

того или иного ферромагнитного сплава. Насыпная плотность ПГ, полученного в инертной атмосфере ( $d = 5\text{--}6 \text{ г/л}$ ), выше, чем насыпная плотность ПГ, полученного на воздухе ( $d = 3.5\text{--}4 \text{ г/л}$ ), что объясняется невозможностью организовать в закрытом реакторе такой же эффективный термоудар, который возникает при проведении терморасширения в муфельной печи на воздухе (табл. 2).

Морфология поверхности частиц ПГ, а также характер распределения металлической фазы были изучены с помощью СЭМ, совмещенного с EDX-анализатором. На полученных изображениях (рис. 5, 6) видно, что металлы в виде частиц микронного размера или более крупных агрегатов равномерно распределены по поверхности червеобразной частицы ПГ, а области, соответствующие разным металлам, перекрываются.

ПГ с ферромагнитной фазой может легко притягиваться к магниту (рис. 7), что делает потенциально возможным использование материалов из такого ПГ для создания магнитных сорбентов или экранов, защищающих от электромагнит-

Таблица 2. Характеристики образцов ПГ, содержащего сплавы железа, кобальта и никеля

Образец	Сплав в составе ПГ	$d$ , г/л	$M_s$ , эме/г
ПГ-FeCo-N <sub>2</sub>	Fe <sub>x</sub> Co <sub>y</sub>	5.7	41.2
ПГ-FeNi-N <sub>2</sub>	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub>	5.3	32.3
ПГ-FeCoNi-N <sub>2</sub>	Fe <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> Co <sub>z</sub>	5.8	33.8
ПГ-CoNi-N <sub>2</sub>	Co <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub>	6.1	26.3

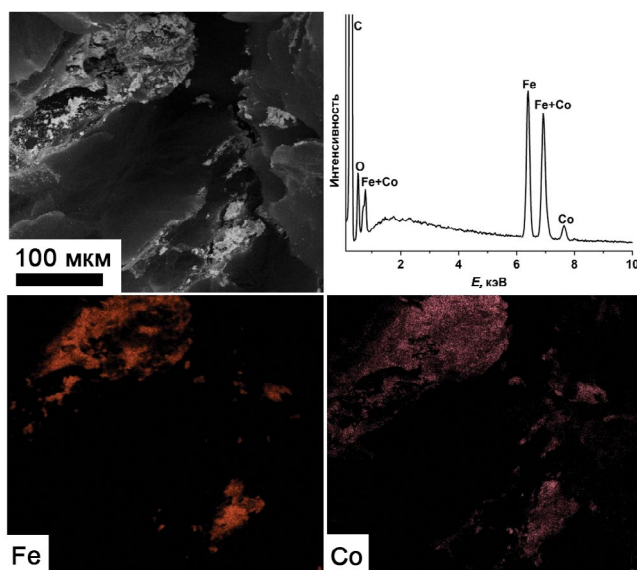


Рис. 5. Изображение СЭМ, EDX-спектр и элементное картирование поверхности образца ПГ-FeCo-N<sub>2</sub>.

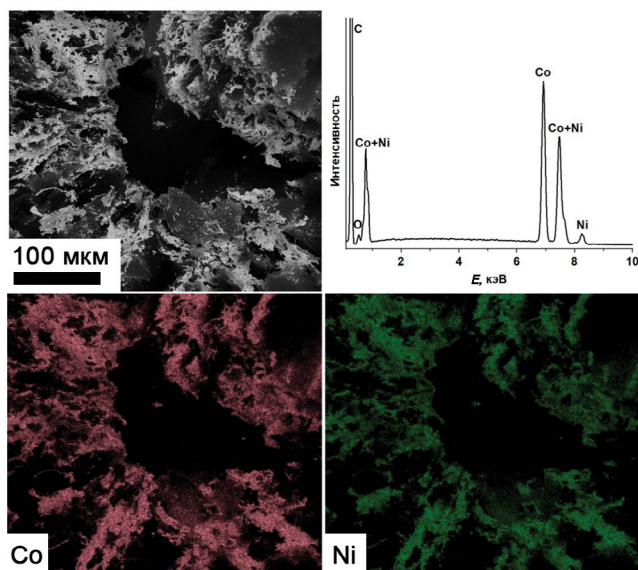


Рис. 6. Изображение СЭМ, EDX-спектр и элементное картирование поверхности образца ПГ-CoNi-N<sub>2</sub>.

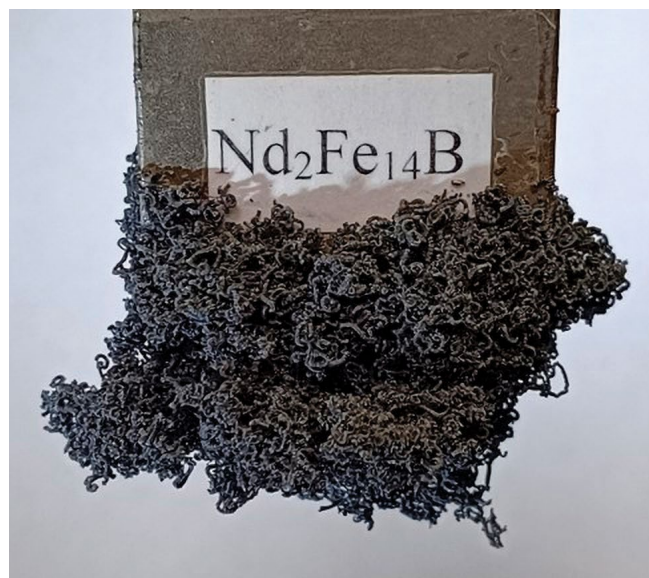


Рис. 7. ПГ с ферромагнитной фазой (ПГ-FeCoNi-N<sub>2</sub>), притянутый к магниту.

ного излучения. Для синтезированных в атмосфере азота образцов ПГ было проведено исследование их магнитных свойств на весах Фарадея (рис. 8). Установлено, что все полученные образцы обладают достаточно высоким значением намагниченности насыщения (до 41.2 эме/г) при содержании магнитной фазы от 24 до 26 мас. %. Минимальная намагниченность насыщения наблюдается у образца ПГ, содержащего сплав CoNi, а максимальной намагниченностью насы-

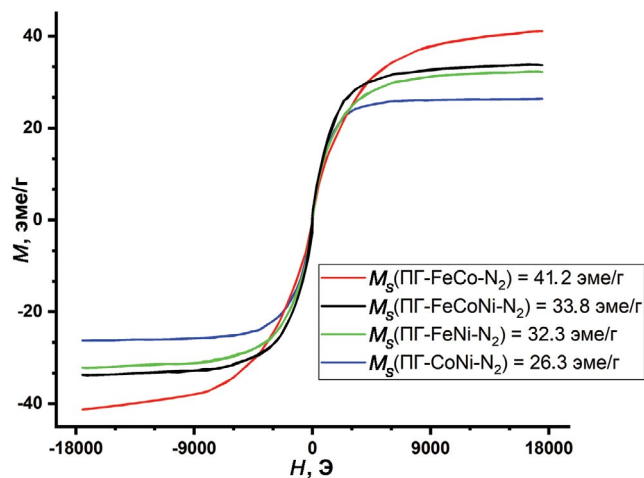


Рис. 8. Кривые магнитного гистерезиса образцов ПГ, содержащих различные сплавы.

щения обладает образец ПГ, содержащий сплав FeCo.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При терморасширении смесей ОГ, нитратов Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и меламина на воздухе преимущественно происходит образование ферритов кобальта и никеля или индивидуальных оксидов. При терморасширении ОГ и меламина в смеси с Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ней-

тральной атмосфере азота образуется ПГ, содержащий сплавы FeCo, FeNi, FeCoNi и CoNi. Все образцы, полученные в атмосфере азота, обладали магнитными свойствами. Установлено, что намагниченность насыщения уменьшается в ряду FeCo–FeCoNi–FeNi–CoNi от 41.2 до 26.3 эме/г.

Восстановление металлов из оксидов, образующихся при разложении солей, происходит за счет взаимодействия продуктов разложения нитратов с аммиаком, выделяющимся при разложении меламина.

Таким образом, по данной методике за счет варьирования соотношения исходных солей возможно получение ПГ, модифицированного сплавами с различным составом. При этом терморасширение совмещается с восстановлением, которое происходит без использования среды газа-восстановителя (H<sub>2</sub> или CH<sub>4</sub>).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья выполнена в рамках работ по теме “Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности” гос. задания № АААА-А21-121011590086-0.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung D.D.L.* A Review of Exfoliated Graphite // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 1. P. 554–568. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
2. *Saikam L., Arthi P., Senthil B., Shanmugam M.* A Review on Exfoliated Graphite: Synthesis and Applications // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 152. P. 110685. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110685>
3. *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 // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. № 8. P. 1749–1767. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0034-4>
4. *Solfiti E., Berto F.* A Review on Thermophysical Properties of Flexible Graphite // *Procedia Struct. Integrity.* 2020. V. 26. P. 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.06.022>
5. *Wang G., Sun Q., Zhang Y., Fan J., Ma L.* Sorption and Regeneration of Magnetic Exfoliated Graphite as a New Sorbent for Oil Pollution // *Desalination.* 2010. V. 263. № 1–3. P. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.056>
6. *Vinh N.H., Hieu N.P., Van Thinh P., Diep N.T.M., Thuan V.N., Trinh N.D., Thuy N.H., Long Giang B., Quynh B.T.P.* Magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Exfoliated Graphite as an Efficient Sorbent for Oils and Organic Pollutants // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 18. № 10. P. 6859–6866. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15718>
7. *Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V.* Two-stage Preparation of Magnetic Sorbent Based on Exfoliated Graphite with Ferrite Phases for Sorption of Oil and Liquid Hydrocarbons from the Water Surface // *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. V. 116. P. 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.044>
8. *Xu Z., Huang Y., Yang Y., Shen J., Tang T., Huang R.* Dispersion of Iron Nano-particles on Expanded Graphite for the Shielding of Electromagnetic Radiation // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 20. P. 3084–3087. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.034>
9. *Wu L., Lu Y., Shao W., Wei H., Tong G., Wu W.* Simple Salt-Template Assembly for Layered Heterostructures of C/Ferrite and EG/C/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni, Zn) Nanoparticle Arrays toward Superior Microwave Absorption Capabilities // *Adv. Mater. Interfaces.* 2020. V. 7. № 18. P. 2000736. <https://doi.org/10.1002/admi.202000736>
10. *Liu W., Huang Y., Yang J., Zhang R., Tang T., Zhang S., Huang R.* Metallic Ni, Cu, and Ag Dispersed on Expanded Graphite for Radiation Shielding // *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 2016. V. 58. № 2. P. 429–433. <https://doi.org/10.1109/temc.2015.2443833>
11. *Dijith K.S., Aiswarya R., Praveen M., Pillai S., Surendran K.P.* Polyol Derived Ni and NiFe Alloys for Effective Shielding of Electromagnetic Interference // *Mater. Chem. Front.* 2018. V. 2. № 10. P. 1829–1841. <https://doi.org/10.1039/c8qm00264a>
12. *Huang Y., Xu Z., Shen J., Tang T., Huang R.* Dispersion of Magnetic Metals on Expanded Graphite for the Shielding of Electromagnetic Radiations // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 13. P. 133117. <https://doi.org/10.1063/1.2718269>
13. *Nguyen T.T., Nguyen T.N.T., Bach L.G., Nguyen D.T., Bui T.P.Q.* Adsorptive Removal of Pb (II) Using Exfoliated Graphite Adsorbent: Influence of Experimental Conditions and Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Decoration // *IJMEJ.* 2019. V. 20. № 1. P. 202–215. <https://doi.org/10.31436/ijumej.v20i1.965>
14. *Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V.* Effect of Graphite Nitrate Exfoliation Conditions on the Released Gas Composition and Properties of Exfoliated Graphite // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 9. P. 883–888. <https://doi.org/10.1134/s0020168513090161>

15. *Lotsch B.V., Schnick W.* New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. № 17. P. 4956–4968.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200601291>
16. *Ma Y., Bae J.W., Kim S.-H., Jovičević-Klug M., Li K., Vogel D., Ponge D., Rohwerder M., Gault B., Raabe D.* Reducing Iron Oxide with Ammonia: A Sustainable Path to Green Steel // *Adv. Sci.* 2023. V. 10. № 16. P. 2300111.  
<https://doi.org/10.1002/advs.202300111>
17. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. N.Y.:Elsevier, 2012. 1365 p.
18. *Sánchez-De Jesús F., Bolarín-Miró A.M., Cortés Escobedo C.A., Torres-Villaseñor G., Vera-Serna P.* Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying // *J. Met.* 2016. V. 2016. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1155/2016/8347063>