

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.81

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ГРАФИТИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2022 г. А. Н. Прусов<sup>а, \*</sup>, С. М. Прусова<sup>а</sup>, М. В. Радугин<sup>а</sup>, А. В. Базанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: anp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Методом одностадийного пиролиза в среде азота синтезированы магнитные композиты из микрокристаллической целлюлозы костры льна, модифицированной лимонной кислотой и гомогенно пропитанной  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Механизм каталитической графитизации изучен методом термогравиметрического анализа. С помощью адсорбции–десорбции азота, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии выполнен анализ морфологической структуры, распределения пор по размерам и химии поверхности углеродных композитов. Определена адсорбционная емкость полученных материалов по отношению к анионному красителю метиловому оранжевому и катионному – метиленовому синему.

*Ключевые слова:* пиролиз, очистка сточных вод, красители

DOI: 10.31857/S0044457X22700118

## ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий одним из направлений инновационных технологий является переработка целлюлозосодержащей растительной биомассы в активированные [1–3] и наноструктурированные графитовые [6–8] углеродные материалы. Наноструктурированные углеродные материалы используют для очистки сточных вод [1–3], в качестве аккумуляторных электродов, катализаторов [5–7], адсорбентов [8, 9].

Применение целлюлозы в качестве матриц позволяет использовать эффекты самосборки и самоорганизации для синтеза металл- и оксидсодержащих углеродных материалов [10–12]. Карбоксильные и гидроксильные группы целлюлозной матрицы фиксируют и стабилизируют ионы металлов на целлюлозных волокнах за счет ион-дипольных взаимодействий, препятствуя образованию агрегатов [8, 9]. Увеличение количества карбоксильных групп в результате взаимодействия ангидридов органических кислот с гидроксильными группами глюкопиранозного кольца целлюлозы способствует равномерному распределению ионов металлов в целлюлозной матрице [12, 13].

Наиболее распространенным методом получения наноструктурированных графитовых углеродных материалов из целлюлозной биомассы является каталитическая графитизация, которая

осуществляется с использованием вспомогательных веществ – солей Fe, Co, Ni, Mn и др. [5, 14–16].

Цель исследования – синтез наноструктурированных графитовых углеродных материалов из микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), модифицированной лимонной кислотой (МКЦЛ), исследование их свойств, а также изучение процесса каталитической графитизации с использованием  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и оценка адсорбционной способности полученных углеродов относительно красителей метиленового синего (МС) и метилового оранжевого (МО).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) аналитической чистоты (Sigma-Aldrich), моногидрат лимонной кислоты аналитической чистоты, МС ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и МО ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$ ) (Sigma-Aldrich).

**Получение металл-углеродных композитов.** Сухую льняную костру измельчали на двухшнековом экстрадере и отбирали фракцию с размером частиц ~0.6 мм. Отобранную фракцию гидролизировали 10%-ным водным раствором азотной кислоты в течение 4 ч при 98°C, промывали и отбеливали щелочным раствором, содержащим  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Модификацию МКЦ раствором лимонной

кислоты проводили согласно работам [12, 17]. МКЦ (50 г) смешивали с раствором лимонной кислоты (200 г/л) в соотношении 1 : 3, перемешивали в течение 30 мин при 20°C. После перемешивания сушили при 50°C в сушильном шкафу с принудительной подачей воздуха. Через 24 ч реакцию между кислотой и МКЦ продолжали путем повышения температуры печи до 120°C на 12 ч. После охлаждения продукт реакции заливали 0,6 л дистиллированной воды и перемешивали. Избыток воды, содержащей непрореагировавшую лимонную кислоту, удаляли фильтрацией. Затем МКЦЛ промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и центрифугировали при 3000 об/мин. Обезвоженную МКЦЛ сушили на воздухе. Образование сложноэфирной связи в целлюлозе происходит за счет взаимодействия ангидридов органических кислот (образуются при повышенной температуре) с гидроксильными группами глюкопиранозного кольца целлюлозы [12].

МКЦЛ пропитывали катализатором: 50,0 г МКЦЛ смешивали с 100 мл 0,6 М раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и выдерживали в течение 12 ч. Полученные образцы ( $\text{Fe@МКЦЛ}$ ) сушили при температуре 105°C до постоянной массы.

Для проведения каталитической графитизации образцы  $\text{Fe@МКЦЛ}$  подвергали пиролизу в горизонтальном реакторе непрерывного действия в среде чистого азота согласно [10]. После охлаждения до комнатной температуры образцы подвергали воздействию окружающей атмосферы. В результате пиролиза получены графитовые углеродные композиты  $\text{Fe@C-600}$ ,  $\text{Fe@C-700}$ ,  $\text{Fe@C-800}$ ,  $\text{Fe@C-900}$  и  $\text{Fe@C-1000}$ .

**Методы анализа.** Адсорбционные свойства графитовых углеродных материалов изучали с использованием красителей МС и МО. Равновесное количество МС и МО (мг/г), поглощенное композитом, определяли с использованием спектрофотометра Spescord при максимальной длине волны  $\lambda = 668$  и  $464$  нм соответственно. Методика проведения экспериментов по адсорбции МО аналогична таковой для МС и представлена в статье [18].

Данные рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance согласно [10].

Размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L = 0.94\lambda/\beta\cos\theta,$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения  $\text{CuK}\alpha$ , нм;  $\beta$  – полная ширина дифракционного пика, измеренная на его полувысоте, рад;  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град.

Уравнение Брэгга использовали для расчета межплоскостного расстояния  $d_{(002)}$ :

$$d_{002} = \lambda/2\sin\theta,$$

где  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние,  $\lambda$  – длина волн излучения  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\theta$  – угол Брэгга.

Степень графитизации является структурным параметром и используется для количественной характеристики степени сходства между углеродным материалом и идеальным монокристаллом графита. Для расчета степени графитизации использовали уравнение [15]:

$$Gp = [(0.3440 - d_{002})/(0.3440 - 0.3354)] \times 100,$$

где  $Gp$  – степень графитизации в процентах, 0.3440 и 0.3354 – расстояние между слоями для максимальной турбостратной укладки и укладки графита соответственно.

Количество наложенных друг на друга плоскостей углеродного слоя ( $n$ ) рассчитывали по формуле [15]:  $n = L/d_{002}$ .

Площадь поверхности по ВЭТ измеряли с помощью прибора для определения площади поверхности (NOVAtouch NT LX) методом физической сорбции  $\text{N}_2$  при 77 К. Распределение пор по размерам углеродных композитов оценивали с помощью метода функционала плотности (DFT) [19].

Термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ) проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch (Германия).

Морфологию поверхности композитов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 и Vega3 Tescan.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгеноструктурный анализ

Единственная кристаллическая фаза, образовавшаяся в углеродном композите при температуре около 500°C – это магнетит, оксид железа(II, III) (рис. 1). Полученный углеродный композит обладает магнитными свойствами.

Образование магнетита в инертной среде при температуре пиролиза 600°C (рис. 2) происходит вследствие карботермического восстановления гематита [20]. Кроме того, при этих условиях происходит восстановление магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до наночастиц  $\text{Fe}^0$ , а также становятся заметными дифракционные пики, характерные для графита ( $2\theta = 26.25^\circ$ ) и метастабильного карбида железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Наличие более интенсивного пика при  $2\theta = 44.52^\circ$  в углеродном материале предполагает, что в этой системе присутствует смесь Fe и  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Наночастицы  $\text{Fe}^0$  растворяют аморфный углерод, полученный пиролизом целлюлозы, и перекристаллизовывают его в виде хорошо упорядочен-

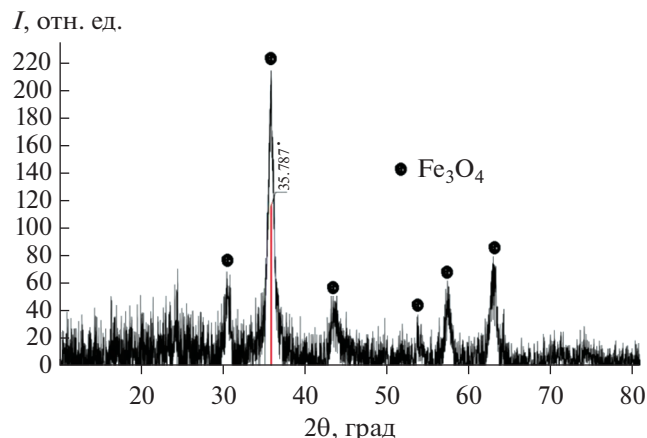


Рис. 1. Рентгенограммы образцов Fe@МКЦЛ после пиролиза при 500°C.

ных графитовых наноструктур. Факт того, что металлические частицы катализируют превращение неорганизованного углерода в графитовый углерод в соответствии с механизмом растворения-осаждения, подтверждают работы многих авторов [15, 21, 22]. Размер кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температуре 600, 700, 800, 900 и 1000°C равен 19.1, 48.0, 36.4, 44.6 и 42.1 нм соответственно. Межплоскостное расстояние кристаллитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $L = 9.3$  нм.

Следует отметить, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является доминирующей разновидностью кристаллического железа независимо от температуры пиролиза, что обеспечивает магнитные свойства всех углеродных композитов. Размер кристаллитов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре 600, 700, 800, 900 и 1000°C равен 2.93, 48.0, 56.0, 42.3 и 48.1 нм соответственно. Сосуществование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}^0$  объясняется большим (объемным) размером частиц, содержащих железо, что замедляет восстановление, а также воздействием окружающей атмосферы [7]. Кроме того, отсутствие  $\text{FeO}$  указывает на наличие окис-

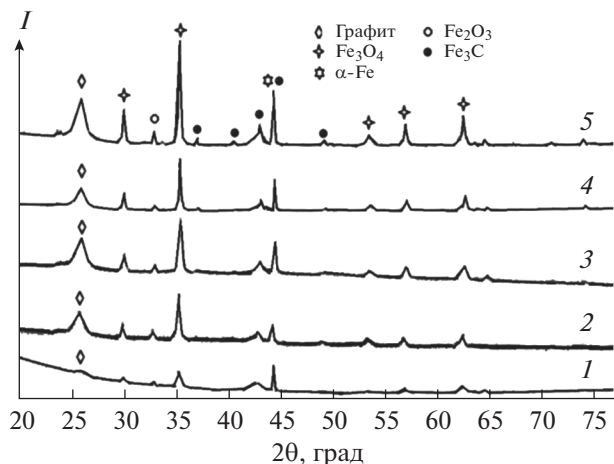


Рис. 2. Рентгенограммы образцов Fe@МКЦЛ после пиролиза при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) и 1000°C (5).

лительно-восстановительного диспропорционирования вюстита [23].

При повышении температуры от 600 до 1000°C пик при  $2\theta = 26.3^\circ$  становится более интенсивным, что означает увеличение отношения графитовый углерод/аморфный углерод. Структурные характеристики  $d_{002}$ ,  $Gp$  не изменяются по мере повышения температуры. При этом размер кристаллита графита увеличивается от 2.94 до 13.74 нм, а количество наложенных друг на друга плоскостей углеродного слоя – с 8.68 до 40.58 (табл. 1).

Степень графитизации образованной графитовой структуры, равная 62.8%, близка к степени графитизации коммерческого графита (58.14%) [24]. Следует отметить, что при графитизации МКЦЛ снижается температура начала графитизации с 700–800°C [9, 10, 28] до 600°C.

#### Термогравиметрический анализ

Кривые ТГ и ДТГ образцов МКЦЛ (рис. 3) имеют типичный вид термического разложения

Таблица 1. Результаты расчетов

Образец	$2\theta$ , град	$d_{002}$ (межплоскостное расстояние, нм)	$L$ (размер кристаллитов, нм)	$Gp$ (уровень графитизации, %)	$n = L/d_{002}$ (количество наложенных друг на друга плоскостей углеродного слоя)
Fe@C-600	26.3	0.3386	2.94	62.8	8.68
Fe@C-700	26.3	0.3386	11.07	62.8	32.69
Fe@C-800	26.3	0.3386	10.94	62.8	32.31
Fe@C-900	26.3	0.3386	12.72	62.8	37.57
Fe@C-1000	26.3	0.3386	13.74	62.8	40.58

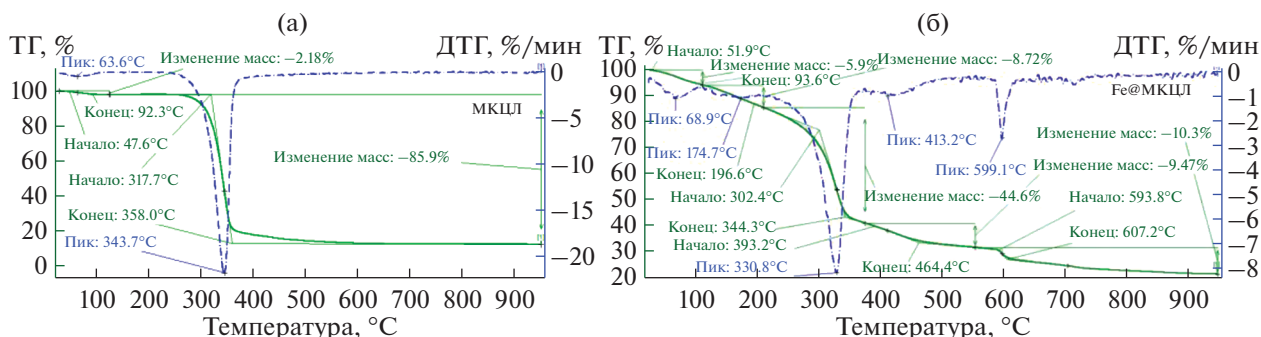
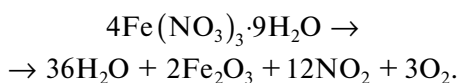


Рис. 3. ТГ/ДТГ МКЦЛ (а) и Fe@МКЦЛ (б).

лигноцеллюлозной биомассы в инертной среде [18, 25].

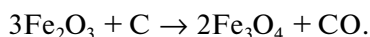
Термическое разложение МКЦЛ характеризуется наличием трех стадий, а Fe@МКЦЛ – пяти стадий. Первая стадия всех образцов характеризуется потерей массы из-за испарения воды, оставшейся в предварительно высушенных образцах. Вторая стадия потери массы МКЦЛ в интервале температур 220–350°C обусловлена деградацией гемицеллюлозы и целлюлозы. Температура начала и конца термического разложения МКЦЛ равна 317.1 и 358.0°C соответственно. Третий этап деградации МКЦЛ при температурах выше 350–400°C обусловлен непрерывным разложением лигнина и других компонентов с высокой молекулярной массой [1, 25].

Термогравиметрический анализ образца Fe@МКЦЛ показывает начальную потерю массы 5.9%, обусловленную удалением воды (пик: 68.9°C, ДТГ), оставшейся в предварительно высушенном образце. Второй этап потери массы протекает в интервале температур 138.6–196°C (пик: 174.7°C, ДТГ). В этом интервале температур происходит разложение  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  по уравнению:



Согласно литературным данным, термическое разложение чистого  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с образованием гематита происходит при температуре ~200°C [20, 26]. Третий этап потери массы (44.6%) (302.4–344.3°C, пик: 330.8°C, ДТГ) обусловлен деградацией гемицеллюлозы и целлюлозы (рис. 2).

Четвертый этап потери массы происходит в интервале температур 393.2–464.4°C (пик: 413.2°C, ДТГ). Потеря массы образца Fe@МКЦЛ (9.47%) обусловлена восстановлением аморфным углеродом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до магнетита:



Наличие ярко выраженной ступеньки в интервале 593.8–607.2°C (пик: 599.1°C, ДТГ) на графике ТГ свидетельствует о высокой скорости протекания карботермического восстановления. В этом интервале температур протекают процессы восстановления оксидов железа углеродом до наночастиц  $\text{Fe}^0$ , образующих метастабильные карбиды металла ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Последняя стадия потери массы (10.3%) при температуре выше 600°C обусловлена процессами дальнейшей карбонизации и графитизации.

#### Морфология поверхности композитов

Образец Fe@C-600 имеет относительно гладкую поверхность, покрытую равномерным слоем частиц, имеющих в основном размер ~10 нм (рис. 4). При этом на поверхности углеродного материала имеются и более крупные частицы (~100 нм). Fe@C-700 еще сохраняет относительно гладкую поверхность, покрытую равномерным слоем железосодержащих частиц размером 15–100 нм. Напротив, Fe@C-800 имеет морщинистую поверхность. Дальнейшее увеличение температуры пиролиза способствует образованию более крупных агломератов на всей поверхности Fe@C-900 и Fe@C-1000. На поверхности этих нанокompозитов равномерный слой железосодержащих частиц имеет размеры 20–300 нм.

Наличие элементов железа и кислорода в углеродной матрице подтверждается методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на примере Fe@C-900 (рис. 4е).

#### Адсорбционные характеристики

Изотермы адсорбции-десорбции азота всех образцов нанокompозитов (рис. 5) можно отнести к адсорбции IV типа, обусловленной капиллярной конденсацией азота, имеющей место в мезопорах (2–50 нм) [27]. Присутствие плато при высоких значениях  $P/P_0$  позволяет квалифицировать изотерму для Fe@C-600, Fe@C-700 и Fe@C-800 как

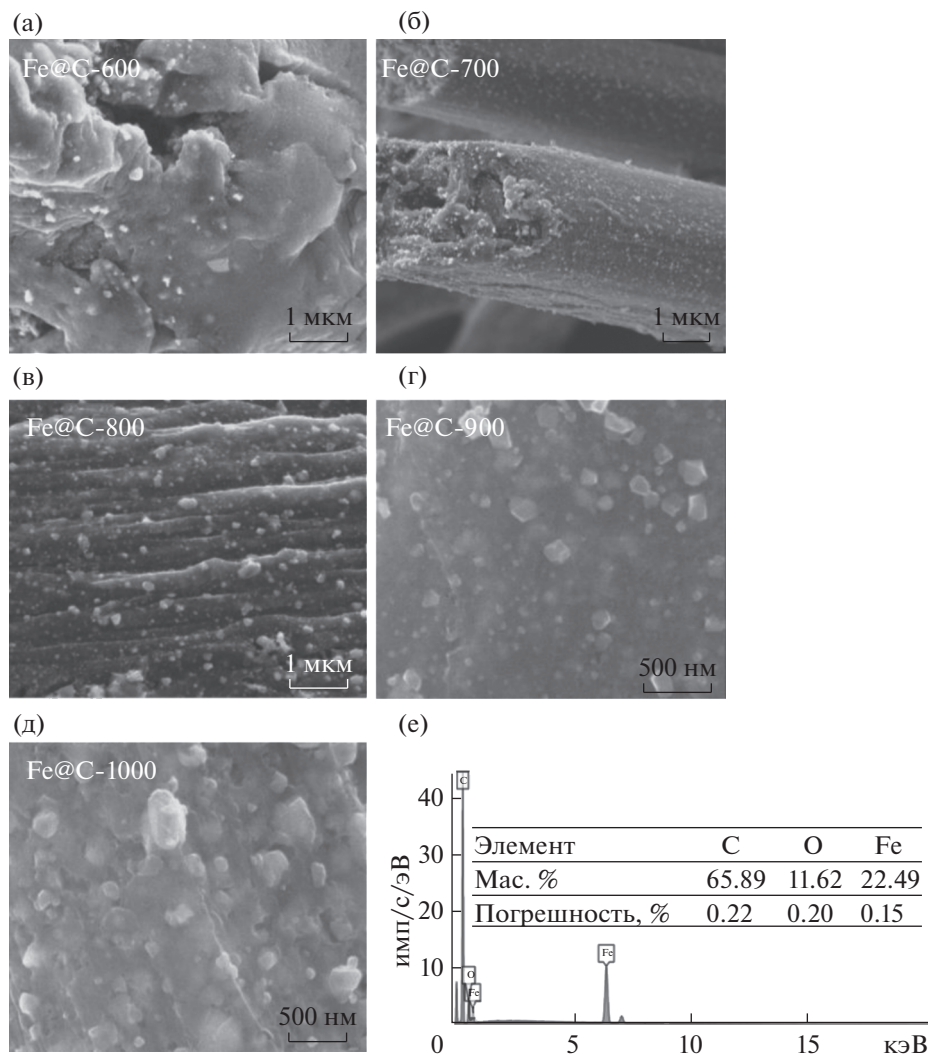


Рис. 4. SEM Fe@C-600 (а), Fe@C-700 (б), Fe@C-800 (в), Fe@C-900 (г), Fe@C-1000 (д) и энергодисперсионный спектр Fe@C-900 (е).

близкую к стандартной изотерме типа IV с гистерезисом H2. Наличие петли гистерезиса H2 свидетельствует о том, что поры имеют узкую форму горловины. Присутствие таких пор в углеродном материале приводит к задержке десорбции азота. Изотерма адсорбции азота для образцов Fe@C-900 и Fe@C-1000 относится к типу IV с петлей гистерезиса, показывающей характеристики как H2, так и H3. Гистерезис типа H3 связан, по-видимому, с пластинчатыми агрегатами и щелевидными порами [4].

Площадь поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) при температуре пиролиза 600°C равна 300.9 м<sup>2</sup>/г (табл. 2). При 700–800°C площадь поверхности Fe@C-700 и Fe@C-800 уменьшается до 222.7 и 227.3 м<sup>2</sup>/г соответственно, что, очевидно, связано с ростом количества наложенных друг на друга плоскостей графитового слоя и уменьшением количества

аморфного углерода (табл. 1). При этом наблюдается увеличение удельной площади мезопор ( $S_{\text{мезо}}$ ) до 150.2 и 192.7 м<sup>2</sup>/г соответственно.

На кривых распределения пор по размерам (рис. 6) образец Fe@C-600 имеет микропоры (~1.8 нм) и мезопоры (3–5 нм). Кривые распределения пор по размерам Fe@C-700 и Fe@C-800 практически идентичны. Оба образца имеют три группы пор: 1 – около 1.8 нм; 2 – 2.8–3.5 нм; 3 – 3.5–4.7 нм. Данный эффект обусловлен графитизацией в результате которой микропоры расширяются и превращаются в мезопоры [7]. При этом не исключено влияние закупорки микропор железосодержащими частицами из-за образования агломератов.

Увеличение температуры пиролиза до 900 и 1000°C вызывает дальнейшее уменьшение удельной площади поверхности до 126.3 и 89.1 м<sup>2</sup>/г соответственно. Кривые распределения пор по раз-



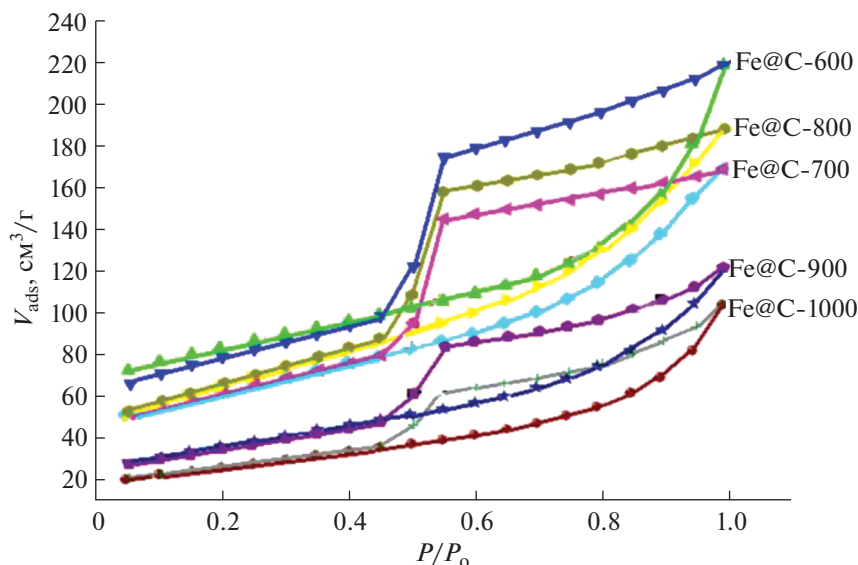


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

мерам в этих образцах характеризуются наличием трех групп пор: 1 – около 1.6 нм; 2 – 2.7–3.5 нм; 3 – 3.5–4.8 нм (рис. 6).

Относительно небольшая удельная площадь внешней поверхности Fe@C-900 и Fe@C-1000 обусловлена, вероятно, покрытием поверхности композита равномерным слоем железосодержащих частиц, что подтверждают СЭМ-фотографии (рис. 4), а также ростом количества наложенных друг на друга плоскостей графитового слоя.

Полученные ферромагнитные пористые углеродные материалы исследованы на возможность их использования в качестве адсорбентов катионного МС и анионного МО. Соотношение  $H^+/OH^-$  в водном растворе влияет на структуру молекул красителя МО. Молекулы МО существуют в своей отрицательно заряженной форме при растворении в воде при pH 7, а в кислой среде  $H^+$  присоединяется к атому азота азогруппы МО и молекула становится заряженной как положительно, так и отрицательно [28]. В связи с этим

адсорбционная емкость полученных материалов по отношению к МО и МС определена при pH 7.

Поскольку поверхность углеродных композитов характеризуется наличием небольшого количества гидроксильных и карбонильных групп, на адсорбционную способность красителей может оказывать электростатическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом [29, 30].

С другой стороны, МС и МО представляют собой плоские молекулы, которые могут легко адсорбироваться на углеродных композитах за счет взаимодействия между делокализованными  $\pi$ -электронами на поверхности нанокompозита и свободными электронами в ароматических кольцах молекул красителей [31].

Однако при адсорбции красителей помимо электростатического и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий имеются адсорбционные силы взаимодействия, которые зависят от пористой структуры углеродных композитов [30, 31].

Кроме того, при температурах пиролиза выше 700°C увеличивается отношение графитовый уг-

Таблица 2. Характеристики углеродных композитов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{микро}}$	$S_{\text{мезо}}$	$V_{\text{общ}}$	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	Средний размер пор, нм	$q_a(\text{МС})$	$q_a(\text{МО})$	$S(\text{МС})$	$S(\text{МО})$
	м <sup>2</sup> /г							см <sup>3</sup> /г			мг/г
Fe@C-600	300.9	162.7	138.2	0.34	0.070	0.27	4.51	87.3	19.7	323.8	33.9
Fe@C-700	222.7	72.55	150.2	0.262	0.032	0.23	4.71	113.3	26.4	420.3	46.5
Fe@C-800	227.3	34.6	192.7	0.292	0.017	0.275	5.13	118.3	24.9	438.8	42.8
Fe@C-900	126.3	13.7	112.6	0.188	0.008	0.18	5.96	82.3	18.8	305.3	33.1
Fe@C-1000	89.1	4.3	84.8	0.161	0.008	0.158	7.21	63.6	14.6	235.9	25.7

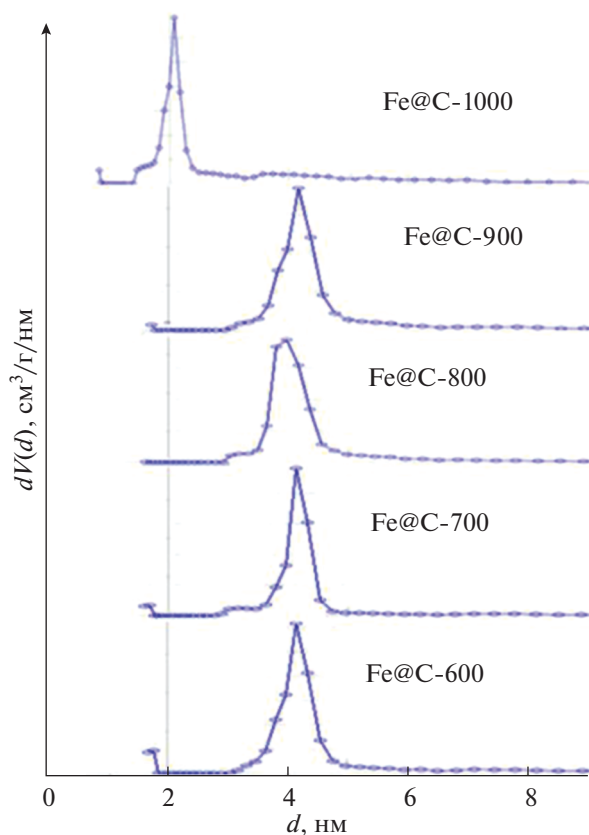


Рис. 6. Кривые дифференциального распределения пор образца углеродных композитов (метод DFT).

лерод/аморфный углерод, что способствует возрастанию  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия графитовой структуры с ароматическими кольцами красителей. С другой стороны, происходит уменьшение площади поверхности и объема пор, доступных молекулам красителей.

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что механизм поглощения МС и МО включает электростатические, неэлектростатические и адсорбционные взаимодействия. При этом отсутствуют закономерности зависимости адсорбционной емкости красителей от одного типа взаимодействий. По-видимому, соотношение вкладов разных взаимодействий, влияющих на равновесную адсорбционную емкость композитов по отношению к МС и МО, меняется с повышением температуры пиролиза. Путем оценки площади поверхности по величине адсорбции МС и МО в предположении, что молекулы красителя адсорбируются на поверхности углеродного материала в мономерной форме, можно определить степень покрытия поверхности [32].

Для этого величины поверхности полученных композитов были рассчитаны по адсорбции красителей МС и МО по уравнениям:

$$S_{\text{уд}} = 1186.5 \times 10^3 \times q_{\text{МС}} / 319.85$$

$$\text{и } S_{\text{уд}} = 563.2 \times 10^3 \times q_{\text{МО}} / 327.34,$$

где  $1186.5 \times 10^3$  и  $563.2 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$  – площадь, занимаемая 1 молем МС и МО соответственно; 319.85 и 327.34 – молекулярная масса МС и МО соответственно, г/моль;  $q_{\text{МС}}$  и  $q_{\text{МО}}$  – величина адсорбции МС и МО соответственно, г/г.

При площади поверхности 1 моля молекул МО  $563.2 \times 10^3 \text{ м}^2$  степень покрытия углеродных композитов не превышает 29%. Такое покрытие, вероятно, можно считать монослойным. Напротив, при площади поверхности 1 моля молекул МО  $1186.5 \text{ м}^2$  только образцы Fe@C-500 и Fe@C-600, возможно, характеризуются монослойным покрытием. Площадь поверхности, рассчитанная для Fe@C-700, Fe@C-800, Fe@C-900 и Fe@C-1000 по адсорбции МС, значительно превышает доступную площадь, рассчитанную по сорбции азота, что указывает на многослойную адсорбцию на поверхности адсорбента. Многослойная адсорбция красителей на магнитных углеродных композитах установлена в работе [33].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с помощью простого одностадийного метода синтезированы графитные магнитные материалы с использованием в качестве прекурсора целлюлозы костры льна, модифицированной лимонной кислотой, что позволило снизить температуру начала процесса графитизации до  $600^\circ\text{C}$ . Сделано заключение, что механизм поглощения МС и МО включает электростатические, неэлектростатические и адсорбционные взаимодействия. Простая процедура синтеза, возможность удаления в магнитном поле магнитных углеродных частиц и высокая адсорбционная способность делают магнитные материалы Fe@C-700 и Fe@C-800 привлекательными кандидатами для борьбы с загрязнением окружающей среды красителями МС и МО. Равновесные адсорбционные емкости Fe@C-700, Fe@C-800 для МС и МО при pH 7 составляют 113.3, 26.4 и 118.3, 24.9 мг/г соответственно.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Верхневолжскому региональному центру физико-химических исследований (Иваново, Россия) и Центру коллективного использования научного оборудования Ивановского государственного химико-технологического университета (Россия) за измерения, проведенные с использованием оборудования центров.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khiari B., Ferjani A.I., Azzaz A.A. et al.* // *Biomass. Conv. Bioref.* 2021. V. 11. P. 325.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00641-0>
2. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // *Fuller. Nanotub. Car. N.* 2021. V. 29. № 9. P. 685.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1881063>
3. *Wang C., Yang Q., Ren N. et al.* // *Chem. Eng. Commun.* 2020.  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1826940>
4. *Thompson E., Danks A.E., Bourgeois L. et al.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 551.  
<https://doi.org/10.1039/c4gc01673d>
5. *Wu F., Huang R., Mu D. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 187. P. 508.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.108>
6. *Hoekstra J., Beale A.M., Soulimani F. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 19. P. 10653.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00477>
7. *Hoekstra J., Beale M., Soulimani F. et al.* // *Carbon.* 2016. V. 119. P. 248.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.065>
8. *Xu Z., Zhou Y., Sun Z. et al.* // *Chemosphere.* 2020. V. 241. P. 125120.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125120>
9. *Xu Y., Luo G., He S. et al.* // *Fuel.* 2019. V. 239. P. 982.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.102>
10. *Prusov A.N., Prusova S.M., Bazanov A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 431. [*Прусов А.Н., Прусова С.М., Базанов А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. С. 431.]  
<https://doi.org/10.1134/S003602361904017X>
11. *Prusov A.N., Prusova S.M., Zakharov A.G. et al.* // *Fibre Chem.* 2018. V. 50. P. 154. [*Прусов А.Н., Прусова С.М., Захаров А.Г. и др.* // *Хим. волокна.* 2018. Т. 15. С. 154.]  
<https://doi.org/10.1007/s10692-018-9952-9>
12. *McSweeney J.D., Rowell R.M., Min S.-H.* // *J. Nat. Fibers.* 2006. V. 3. P. 43.  
[https://doi.org/10.1300/J395v03n01\\_05](https://doi.org/10.1300/J395v03n01_05)
13. *Li X., Tang Y., Xuan Z. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2007. V. 55 P. 69.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.10.025>
14. *Ma B., Huang Y., Zhu C. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 741.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.187>
15. *Destyorini F., Irmawati Y., Hardiansyah A. et al.* // *Eng. Sci. Technol. Int. J.* 2021. V. 24. P. 514.  
<https://doi.org/10.1016/j.jestch.2020.06.011>
16. *Hoekstra J., Versluijs-Helder M., Vlietstra E.J. et al.* // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. P. 985.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201403364>
17. *Vaughana T., Seoa C.W., Marshall W.E.* // *Bioresour. Technol.* 2001. P. 78. P. 133.  
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00007-4)
18. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // *Fuller. Nanotub. Car. N.* 2021. V. 29. P. 232.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1832994>
19. *Shi Q., Zhang J., Zhang C. et al.* // *J. Environ. Sci.* 2010. V. 22. P. 91.  
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60079-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60079-6)
20. *Gallego J., Tapia J., Vargas M. et al.* // *Carbon.* 2017. V. 111. P. 393.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.014>
21. *Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Popova A.N. et al.* // *Euras. Chem. J.* 2015. V. 17. P. 87.  
<https://doi.org/10.18321/ectj198>
22. *Krivoruchko O.P., Zaikovskii V.I.* // *Mendeleev Commun.* 1998. V. 8. № 3. P. 97.  
<https://doi.org/10.1070/MC1998v008n03ABEH000944>
23. *Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2007. V. 326. P. 17.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>
24. *Li H., Zhang H., Li K. et al.* // *Fuel.* 2020. V. 279.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118531>
25. *Sgriccia N., Hawley M.C., Misra M.* // *Compos. Part A.* 2008. V. 39. P. 1632.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.07.007>
26. *Melnikov P., Nascimento V.A., Arkhangelsky I.V. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 115. P. 145.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-013-3339-1>
27. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9-10. P. 1051.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
28. *Akama Y., Tong A., Ito M. et al.* // *Talanta.* 1999. V. 48. P. 1133.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00331-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00331-2)
29. *Udayakumar M., Mrabate B.E., Koós T. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2021. V. 14. P. 103214.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2021.103214>
30. *Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al.* // *Fuller. Nanotub. Car. N.* 2021. V. 30. P. 89.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1989413>
31. *Istratie R., Stoia M., Păcurariu C. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2019. V. 12. P. 3704.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjch.2015.12.012>
32. *Pittman C.U., He G.R., Wu B. et al.* // *Carbon.* 1997. V. 35 № 3. P. 317.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)89608-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)89608-X)
33. *Hermosa G.C., Liao C.-S., Wang S.-F. et al.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2021. V. 21. P. 5756.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19494>