

УДК 546.46'623-381

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ\*

*О.А. Воронцова, О.Е. Лебедева*  
г. Белгород

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) составляют класс материалов со специфическими свойствами, обусловленными строением. Наиболее известен природный слоистый двойной гидроксид магния и алюминия – гидроталькит  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$ , поэтому аналогичные ему соединения называют также гидроталькитоподобными. Идеализированная формула соединений –  $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$ , где  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  – катионы металлов в степенях окисления, +2 и +3 соответственно, а  $A^{n-}$  – практически любой анион. К настоящему времени синтезирован широкий круг СДГ с различными двухзарядными катионами (цинк, никель, медь, кобальт и др.); описан также синтез с однозарядным катионом (литий) [1], варьируют и трехзарядные катионы, однако набор последних более ограничен (катионы хрома, железа) [2, 3].

Кристаллическая структура синтетических СДГ до сих пор вызывает разногласия. Наиболее часто в литературе их элементарная ячейка описывается как октаэдр [4, 5, 6], в центре которого находится катион, а в вершинах – шесть атомов кислорода (рис. 1).

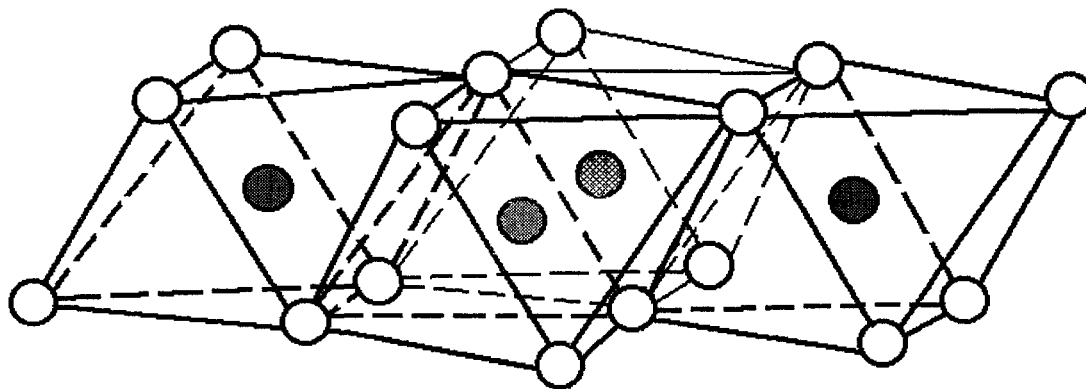


Рис. 1. Первичный слой СДГ, сложенный из октаэдров

Октаэдры соединены в виде сетки и формируют слои, которые являются производными от структуры байерита. Изоморфное замещение двухзарядных катионов на трехзарядные приводит к возникновению избыточного положительного заряда, который компенсируется анионами в межслоевом пространстве (рис. 2).

\* Исследование выполнено при поддержке внутривузовского гранта Белгородского государственного университета 2005 года для аспирантов и студентов на проведение приоритетных исследований науки, технологий и техники, ВКАС-010-05

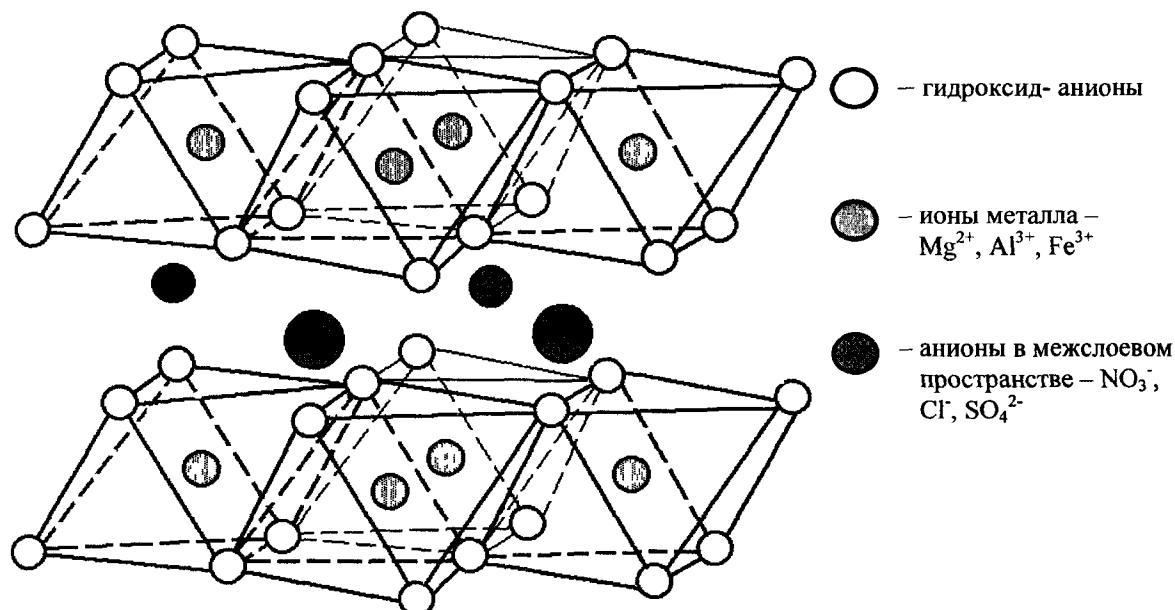


Рис. 2. Пространственная структура СДГ с октаэдрической кристаллической решеткой

Также встречается описание СДГ с бруситоподобной структурой [7, 8]. Брусит – природный минерал  $Mg(OH)_2$ , элементарной ячейкой которого является тетраэдр. Катион металла в этом случае находится в центре тетраэдра, а в вершинах – гидроксидные группы, часть магния заменена  $Al^{3+}$ , образуя положительно заряженный слой (рис. 3).

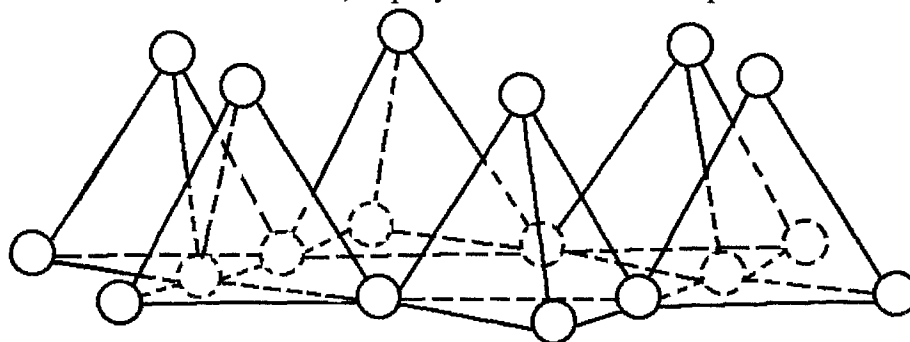


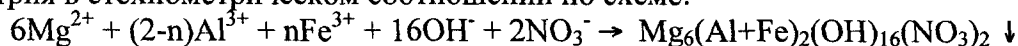
Рис. 3. Первичный слой СДГ, образованный тетраэдрами

В одной из работ [9] показано, что свежесажженные образцы содержат тетраэдрически координированный алюминий, а при термостатировании образцов увеличивается доля октаэдрически координированных атомов. Количество тетраэдрически координированных атомов алюминия растет при увеличении pH осаждения.

В последнее десятилетие СДГ привлекли внимание как перспективные предшественники (прекурсоры) для получения катализаторов [9, 10]. Кроме того, изучаются анионообменные свойства СДГ [12] и их способность к воссозданию слоистых структур после цикла дегидратации-регидратации [4].

Цель данной работы – синтез и исследование железосодержащих слоистых гидроксидов. Особенность катионов железа заключается в том, что они способны замещать как трехзарядные, так и двухзарядные катионы в структуре гидроталькита. Поскольку взаимный переход между данными валентностями железа осуществляется достаточно легко, то представлялся интерес оценить возможность участия катионов, входящих в кристаллическую решетку СДГ, в окислительно-восстановительных процессах, а также устойчивость кристаллической двухслойной структуры в таких условиях.

Синтез СДГ, содержащих катионы трехвалентного железа, осуществляли путем соосаждения гидроталькитоподобного материала из соответствующих солей гидроксидом натрия в стехиометрическом соотношении по схеме:



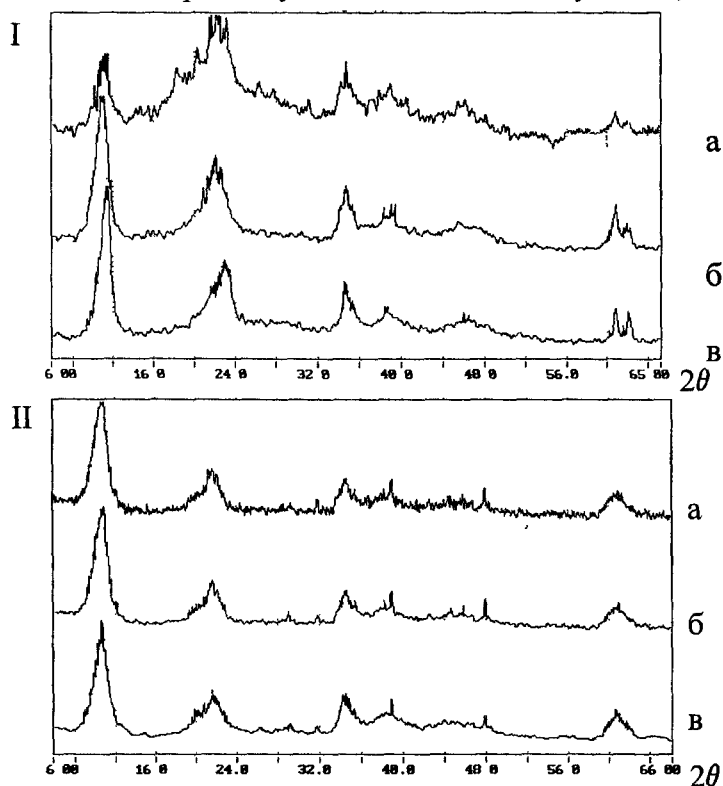
По окончании синтеза осадок фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой.

Долю катионов алюминия  $n$ , замененных катионами железа, варьировали в широких пределах. Были синтезированы тройные гидроксиды общей формулы  $Mg_6(Al+Fe)_2(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  с атомным соотношением алюминия и железа 100:1, 50:1, 10:1. Приготовленные образцы далее обозначены как Mg/AlFe100, Mg/AlFe50 и Mg/AlFe10. Также был получен образец, не содержащий катионы алюминия,  $Mg_6Fe_2(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ , обозначенный как Mg/Fe. Необходимо отметить, что химический анализ состава образцов не проводился, приведенные формулы являются расчетными, полученными на основе использованного в эксперименте соотношения исходных реагентов. Кроме того, следует учитывать, что при осаждении на воздухе в структуру СДГ неизбежно включается некоторая часть карбонат-анионов.

Для идентификации слоистых гидроксидов и последующего исследования некоторых их свойств применяли рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, шаг сканирования по  $2\theta$  0,5°; излучение  $CuK\alpha$ ).

Использованный метод синтеза включает две стадии – непосредственно осаждение (зародышеобразование) и старение. Анализ российских и зарубежных литературных источников показал, что при синтезе СДГ, как правило, кристалличность осадка растет с увеличением времени старения и температуры термостатирования образцов [7, 10]. В связи с этим термостатирование продолжали достаточно длительное время (до 4 суток) при максимально возможной температуре – 363 К. В ходе старения образцов осуществляли контроль их кристалличности. Полученные результаты согласуются с литературными данными: как видно из рисунка 4, свежесоздаваемые образцы плохо кристаллизованы, особенно это заметно для образца Mg/AlFe100. Наиболее значительные изменения дифрактограмм происходят после первых двух суток старения образцов, за последующие двое суток процесс кристаллизации, по-видимому, завершается.

Сопоставление дифрактограмм показывает, что в системе, содержащей в качестве трехзарядных катионов только ионы железа и не содержащей алюминия, образование слоистого гидроксида протекает менее интенсивно, и образующийся материал (рис. 5) обладает меньшей степенью кристалличности по сравнению со «смешанными» образцами (рис. 4). Это достаточно неожиданный факт, поскольку природный аналог слоистого двойного гидроксида магния и железа – пироаурит ( $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) – устойчив. Возможно, для синтеза подобного материала нужны несколько иные условия, например, другой интервал pH.



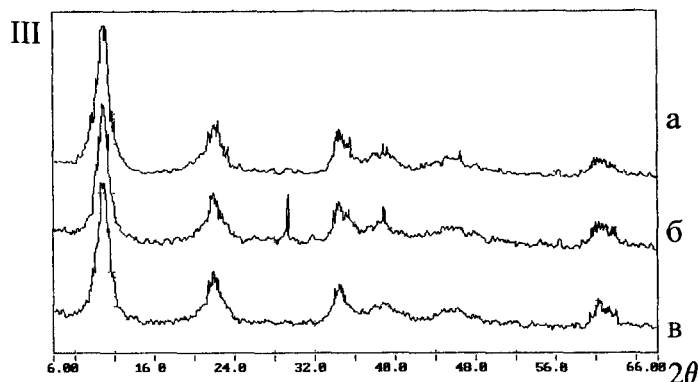


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Mg/AlFe100 (I), Mg/AlFe50 (II) и Mg/AlFe10 (III) непосредственно перед термостатированием (а), через 2 суток термостатирования (б) и через 4 суток (в)

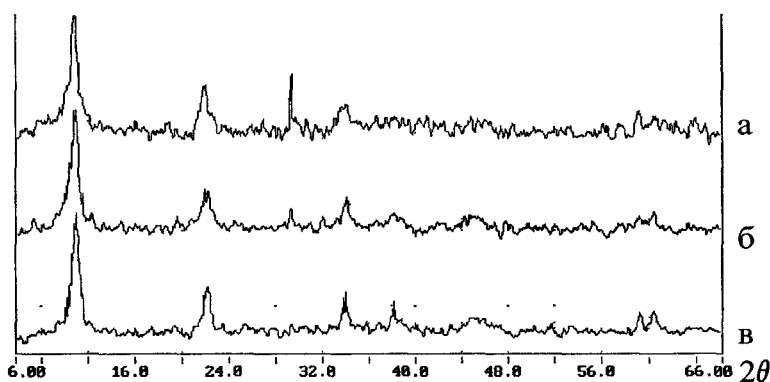


Рис. 5. Дифрактограммы образца Mg/Fe непосредственно перед термостатированием (а), через 2 суток термостатирования (б) и через 4 суток (в)

Таблица 1

Данные РФА и параметры ячейки образцов СДГ

Образец	до дегидратации			после регидратации		
	<i>d</i> , Å	<i>I/I<sub>0</sub></i> , %	<i>c</i> , Å	<i>d</i> , Å	<i>I/I<sub>0</sub></i> , %	<i>c</i> , Å
Mg/AlFe100	8,19	100	24,57	7,90	100	23,70
	4,06	37		3,92	58	
Mg/AlFe50	8,31	100	24,93	8,01	100	24,03
	4,11	40		4,03	50	
Mg/AlFe10	8,12	100	24,36	7,97	100	23,91
	4,06	46		3,97	46	
Mg/Fe	8,04	100	24,12	8,08	100	24,24
	4,01	61		4,01	60	

Проведенные исследования показали, что при участии трехзарядных катионов железа слоистая структура создается достаточно легко. В то же время попытка получить образец, в котором часть катионов магния замещена двухвалентным железом,  $(Mg+Fe)_6Al_2(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  не увенчалась успехом. Наиболее вероятная причина осложнений, возникающих в этом случае, – легкость окисления на воздухе  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ .

Для всех образцов, обладающих кристаллической структурой СДГ, был исследован цикл дегидратации-регидратации. На первом этапе образцы прокаливали при температуре 573 К в течение 70 минут. Затем, в течение 3 суток, образцы подвергали регидратации, поместив их в дистиллированную воду. Дифрактограммы прокаленных и регидратированных образцов приведены на рис. 6 («смешанные» образцы) и 7 (образец, синтезированный без алюминия).

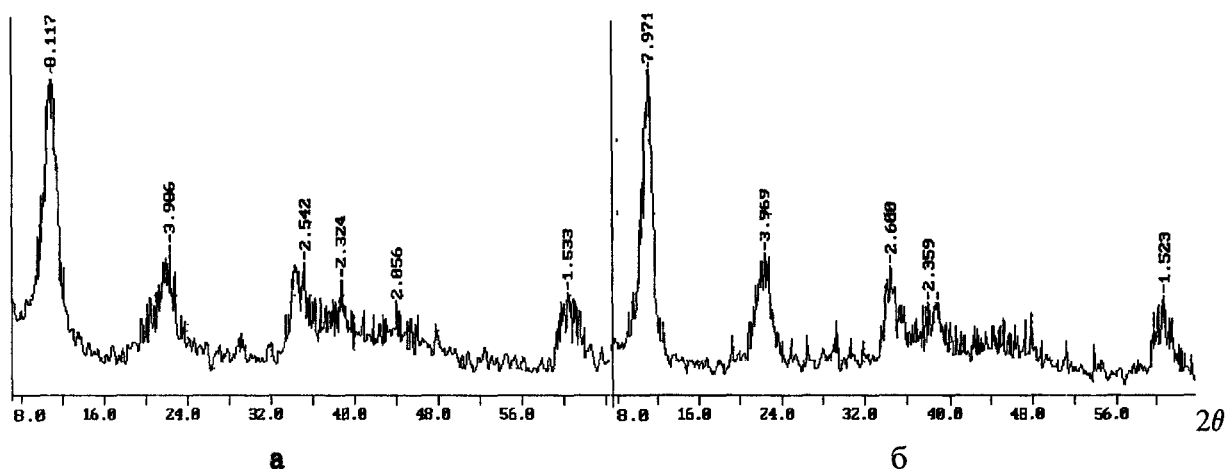


Рис 6 Дифрактограмма образца Mg/AlFe10, прокаленного при 300°C (а) и гидратированного (б)

Образцы с умеренным содержанием железа оказались устойчивыми к кратковременному прокаливанию при 573 К (рис. 6), их кристаллическая структура в значительной степени сохраняется. После регидратации степень кристалличности возрастает, при этом есть основания полагать, что формируется СДГ иного состава, отличающегося от первоначального. Об этом свидетельствует изменение параметров кристаллической решетки образцов (таблица). Возможно, образуются двойные магний-алюминиевые гидроксиды, обедненные железом по сравнению с исходными.

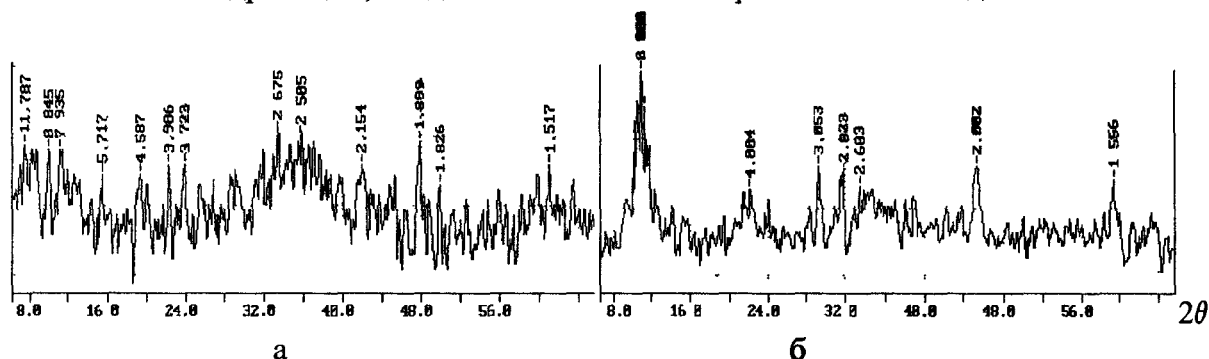


Рис 7. Дифрактограмма образца Mg/Fe, прокаленного при 300°C (а) и гидратированного (б)

Образец с максимальным содержанием железа (Mg/Fe) при прокаливании полностью утрачивает слоистую структуру и не в полной мере восстанавливает ее после регидратации (рис. 7). Однако в данном случае параметры решетки регидратированного образца слабо отличаются от исходного (таблица). По-видимому, можно рассматривать цикл дегидратации-регидратации как обратимый.

Представляло интерес оценить устойчивость слоистой структуры двойных гидроксидов в средах, способных оказывать на СДГ окислительное либо восстановительное воздействие. С этой целью образцы СДГ помещали в 7,5 М водный раствор пероксида водорода на 12 часов, затем центрифугировали смесь, декантировали раствор и осадок вновь заливали раствором пероксида водорода. Процедуру повторяли трижды, после чего осадок отмывали дистиллированной водой и высушивали. Во всех случаях наблюдалось разрушение кристаллической структуры СДГ, причем гораздо более значительное, чем при термическом воздействии. По-видимому, ионы железа в структуре СДГ вступают с пероксидом водорода в окислительно-восстановительное взаимодействие, приводящее в конечном счете к деструкции гидроксида. Можно отметить, что в образце с минимальным содержанием железа следы кристаллической структуры СДГ

после воздействия пероксида еще сохраняются, тогда как образцы с более высоким содержанием железа разрушаются полностью (рис. 8).

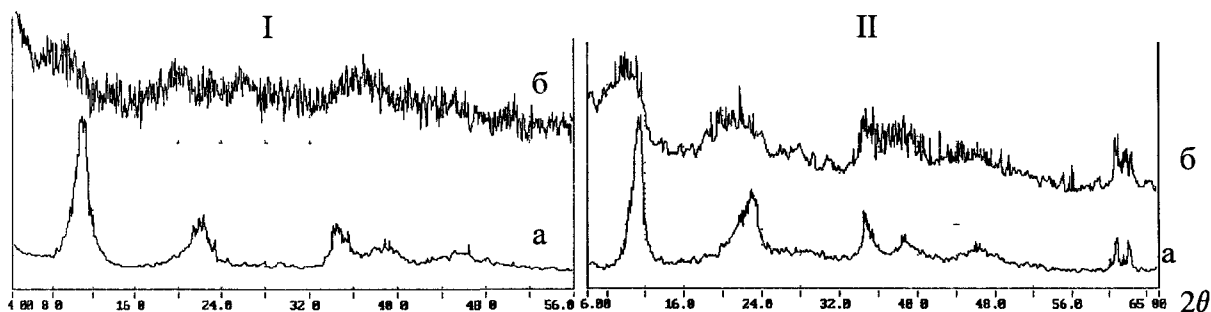


Рис. 8. Образцы Mg/AlFe10 (I), Mg/AlFe100 (II) – исходный (а) и после участия в окислительно-восстановительной реакции (б)

Таким образом, железосодержащие гидроталькитоподобные слоистые структуры легко кристаллизуются при осаждении из растворов соответствующих солей. В результате длительного старения образцов удается добиться высокой степени кристалличности. Смешанные образцы, содержащие в качестве трехзарядных катионов железо и алюминий, устойчивы к термическому воздействию, обладают известным для СДГ «эффектом памяти», то есть способностью восстанавливать свою структуру после циклов дегидратации-регидратации. В то же время железосодержащие СДГ неустойчивы в растворах пероксида водорода.

*Выражаем благодарность заведующему лабораторией рентгено-структурного анализа БГТУ им. В. Г. Шухова, кандидату технических наук В. М. Шамиурову за помощь в регистрации дифрактограмм образцов СДГ.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Модель механизма интеркалирования-деинтеркалирования пероксида водорода в матрицу двойного гидроксида лития-алюминия / Т. А. Трипольская, Г. П. Пилипенко, И. В. Похабова, Е. Г. Ипполитов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 2. – С. 212-216.
2. Zhang, H. Изучение синтеза с контролируемым размером частиц и селективности направленного роста кристаллов СДГ Mg-Fe / H. Zhang, R. Qi, L. Liu, X. Duan // Huaxue wuli xuebao = Chin J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 16, № 1. – P. 45-50. (цит. по: Химия : РЖ. – 2003. – № 21. – 19Б2.155).
3. Синтез и свойства железосодержащих оксидных наноконкомпозитов с использованием СДГ в качестве прекурсоров / М. П. Никифоров, М. В. Чернышева, А. В. Лукашин, А. А. Вергетел, Ю. В. Максимов, С. В. Новичихин, И. П. Суздальев, Ю. Д. Третьяков // Доклады РАН. – 2003. – Т. 391, № 1. – С. 53-57.
4. Синтез и характеристика структурных превращений Mg-Al и Zn-Al гидроталькитоподобных материалов / Р. В. Приходько, М. В. Сычев, И. М. Астрелин, К. Эрдман, А. Мангель, Р. А. Ван Сантен // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 10. – С. 1573-1578.
5. Constantino, V. R. L. Basic Properties of  $Mg^{2-}_{1-x}Al^{3-}_x$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride and Sulfate Anions / V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia // Inorg. Chem. – 1995. – № 34. – P. 883-892.
6. Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry / M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. A. Lynch // J. Phys. Chem. – 1996. – № 100. – P. 8527-8534.

7. Двойные гидрокосульфаты магния-алюминия со слоистой структурой / О. Н. Краснобаева, Т. А. Носова, Т. А. Елизарова, В. П. Данилов // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 6. – С. 899-902.

8. Mehrotra, V. On the dielectric response of complex layered oxides: mica-type silicates and layered double hydroxides / V. Mehrotra, E. P. Giannelis // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72 (3). – P. 1039-1048.

9. Исследование процессов кристаллизации слоистых двойных гидроксидов Mg-Al / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, А. А. Вергетел, В. П. Тарасов, Ю. Д. Третьяков // Доклады РАН. – 2002. – Т. 387, № 6. – С. 777-781.

10. The intercalation of metalloporphyrin complex anions into layered double hydroxides / Z. Tong, T. Shichi, G. Takagi, K. Takagi // Res. Chem. Intermed. – 2003. – Vol. 29, № 3. – P. 335-341.

11. Sels, B. F. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions / B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs // Catalysis Reviews: Science & Engineering. – 2001. – Vol. 43, № 4. – P. 443-488.

12. Синтез анионообменника типа МНГ из отходов производства и его сорбционные свойства / М. М. Соколова, В. В. Вольхин, Т. К. Томчук, Г. В. Леонтьева // Химия и химическая технология : тез. докл. XXVIII науч.-техн. конф. по результатам науч.-исслед. работ, выполненных в 1991-1994 гг. – Пермь, 1995. – С. 23-24.