

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ (III)

**И.Г. РЫЛЬЦОВА,
О.Е. ЛЕБЕДЕВА**

*Белгородский государственный
университет*

e-mail: Irina_rylcova@mail.ru

Методом соосаждения из растворов синтезированы гидроталькитоподобные материалы, содержащие в качестве трехвалентных катионов ионы алюминия и кобальта (III) с различным атомным соотношением Al:Co. Полученные материалы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов: РФА, ТГ-ДСК, ИК-спектроскопии, ТЭМ.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, гидроталькит, РФА, ТГ-ДСК, ИК-спектроскопия, микрофотографии ТЭМ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) составляют большой класс минеральных и синтетических материалов с общей формулой $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x-z} An^{z-x/z} \cdot nH_2O$, где M^{2+} - $Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ и т.д., M^{3+} - $Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$ и др., An - $OH, CO_3^{2-}, NO_3^{3-}, Cl$ и т.д. Эта структура состоит из бруситоподобной массы слоев. В бруситоподобной фазе двухвалентный катион металла находится в центре октаэдра, образованного гидроксильными группами. Изоморфное замещение двухзарядных катионов трехзарядными приводит к возникновению избыточного положительного заряда, который компенсируется анионами в межслоевом пространстве. Также в межслоевом пространстве находятся молекулы воды, которые участвуют в стабилизации структуры СДГ [1]. Эта крайне легко перестраиваемая межслоевая структура, связанная с широкими возможностями выбора анионов, позволяет получить большой круг универсальных слоистых материалов для потенциального применения в качестве анионообменников, адсорбентов, катализаторов, твердофазных нанореакторов и молекулярных сит, полимерных композитов и биоактивных материалов [2].

В последние годы растет интерес к слоистым гидроксидам, содержащим переходные металлы, что связано с широкими возможностями их технологического применения [3,4]. Например, кобальтсодержащие СДГ обладают выраженными магнитными свойствами. У соответствующих смесей оксидов, полученных при прокаливании, магнитные свойства усиливаются [2]. В работах [5-7] обсуждается возможность применения кобальтсодержащих слоистых гидроксидов в качестве прекурсоров нанодисперсных оксидных катализаторов. Смешанные оксиды также активны как катализаторы полного окисления СО и углеводородов или как абсорбенты для низкотемпературного обессеривания [2].

Синтез кобальтсодержащих СДГ осуществлен несколькими авторами, причем кобальт может замещать в структуре СДГ как двухвалентные, так и трехвалентные катионы. Так, описан синтез слоистых двойных и смешанных гидроксидов, содержащих ионы Co^{2+} , методами соосаждения компонентов из растворов [3,4-10] и так называемым гомогенным осаждением с использованием гидролиза мочевины или гексаметилентетрамина [2]. СДГ, содержащие ионы Co^{3+} , получали методом, включающим три стадии: высокотемпературную твердофазную реакцию, гидролиз в окислительной среде и обработка пероксидом водорода [11,12].

В настоящей статье обсуждается возможность применения метода соосаждения компонентов из раствора для получения смешанных слоистых гидроксидов, в которых ионы Al^{3+} частично замещены на Co^{3+} .

Методика синтеза

Получены три образца Mg-(Al+Co) СГ с атомным соотношением Al:Co = 9:1, 4:1, 3:2 по следующей методике. Навески солей $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, взятые в стехиометрических соотношениях, растворяли в дистиллированной воде. В качестве осадителя использовали смесь растворов гидроксида натрия и карбоната натрия. Осадитель медленно прикапывали к раствору солей при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Осадок подвергался старению в течение 24 ч при комнатной температуре и 48 ч при 98°C. После этого осадок отмывали дистиллированной водой. Полученные продукты высушивали при 98°C в сушильном шкафу в течение суток. Все образцы были подвергнуты анионному обмену на карбонат-анионы.

Методы исследования

Синтезированные образцы были подробно охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов: РФА, ТГ-ДСК, ИК-спектроскопии, ТЭМ³. РФА выполняли на дифрактометре ARL X'RRR (Cu K_α – излучение) с шагом сканирования по 2θ 0,01°. Материалы для реплик готовили растиранием образцов СДГ в агатовой ступке до пылеобразного состояния. Морфология поверхности образцов была изучена методом сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2100 при рабочем напряжении 200 кВ. ТГ-ДСК анализ проводили на приборе SDT Q600. ИК-спектроскопический анализ выполнен на приборе Nicolet 6700.

Обсуждение результатов

По данным РФА все синтезированные образцы представляют собой однофазные продукты с набором рефлексов, соответствующих слоистым гидроксидам со структурой гидроталькита [13]. Пример типичной дифрактограммы приведен на рис. 1.

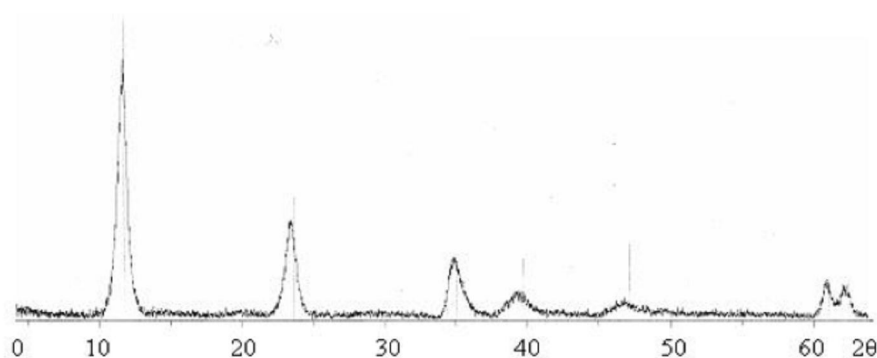


Рис.1. Дифрактограмма образца Mg-Al/Co с атомным соотношением Al:Co = 4:1

Электронные микрофотографии позволяют оценить морфологию образцов и зафиксировать отдельные агрегаты-чешуйки, характерные для слоистых гидроксидов. На рис.2 представлены наиболее характерные микрофотографии.

Образцы были подвергнуты термогравиметрическому и дифференциально-термическому анализу. В качестве примера на рис.3 представлена термограмма и кривая потери массы для одного из образцов.

Полученные кривые типичны для слоистых гидроксидов. На кривых термогравиметрического анализа закономерно выделяются два скачка массы, первый в пределах 200-250°C, второй – около 400-450°C. Первое изменение массы связано с потерей физически сорбированной воды из межслоевого пространства. Второе обусловлено частичным дегидроксилированием слоев и деструкцией карбонат-анионов. На кривых ДСК отчетливо видны два минимума, которые соответствуют эндотермическим эффектам. Они хорошо коррелируют с изменением массы: первый минимум вероятнее всего связан с потерей межслоевой воды, второй – с коллапсом слоистой структуры и образованием смеси оксидов.

³ Исследование выполнено на оборудовании ЦНСМН-ЦКП БелГУ

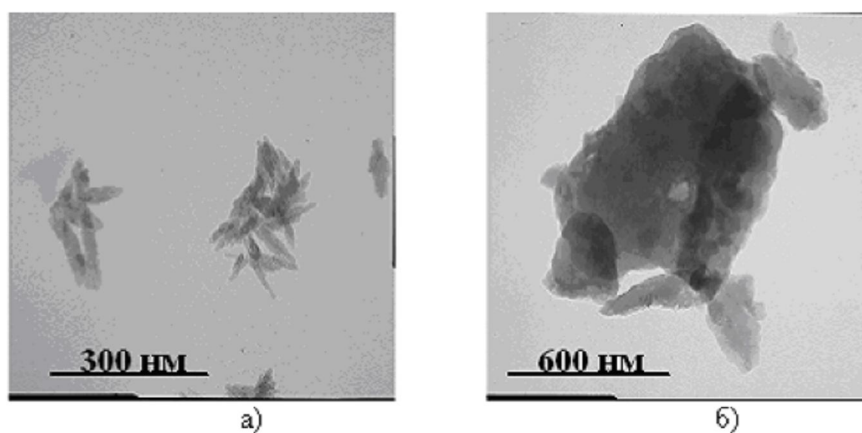


Рис.2. Микрофотографии ТЭМ образцов Mg-Al/Co с атомным соотношением Al/Co: а) 4:1, б) 3:2

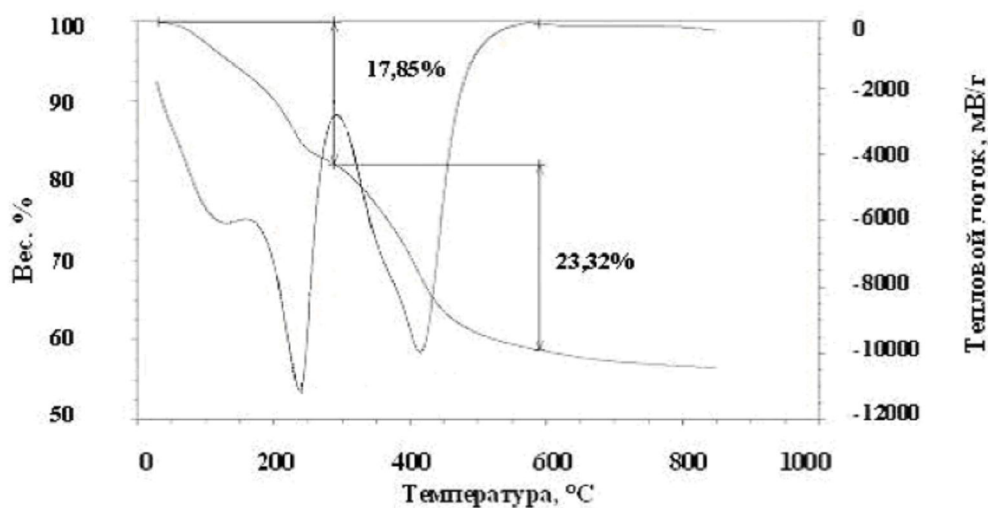


Рис. 3. Кривая ДСК-ТГА образца Mg-Al/Co с молярным соотношением Al:Co = 4:1

ИК-спектры, зарегистрированные при комнатной температуре, имеют характерные полосы, присущие всем гидроталькитоподобным соединениям. На рис. 4 приведен пример ИК-спектра синтезированных СДГ. Во всех ИК-спектрах присутствуют полосы со значением волновых чисел менее 800 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям металл-кислород в бруситоподобном слое. Необходимо отметить, что при увеличении содержания кобальта в соединениях, полосы, отвечающие этим колебаниям, смещаются в область волновых чисел менее 600 см^{-1} . Довольно широкая полоса в спектрах с максимумом порядка 3450 см^{-1} относится к колебаниям гидроксильных групп в металлогидроксидных слоях. Хорошо видимое плечо при $3000\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям молекул воды в межслоевом пространстве. Интенсивная полоса с максимумом около 1360 см^{-1} относится к колебаниям O–C–O в карбонат-анионах межслоевого пространства, а плечо этого максимума при 1650 см^{-1} принадлежит деформационным колебаниям воды в межслоевом пространстве [3].

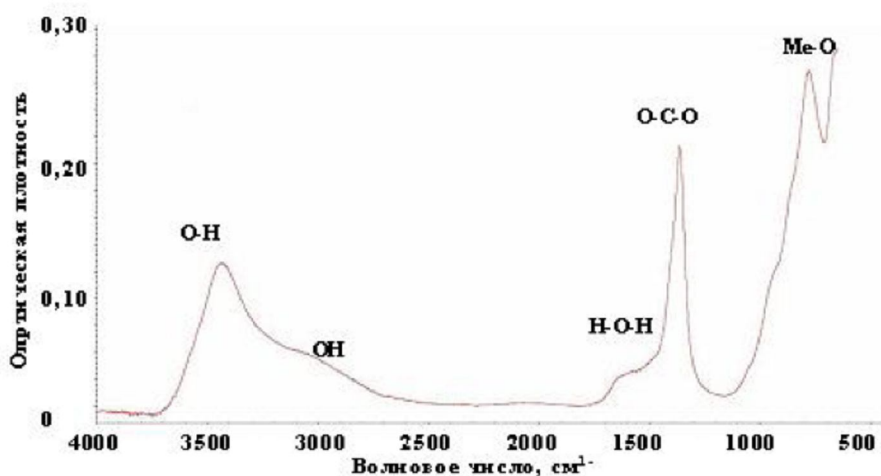


Рис. 4. ИК-спектр образца Mg-Al/Co с молярным соотношением Al:Co = 4:1

Заключение

Таким образом, метод соосаждения компонентов из растворов может быть использован для получения хорошо окристаллизованных слоистых гидроксидов общей формулой $Mg_{(1-x)}Co_yAl_{(x-y)}(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ с различным атомным соотношением Al/Co.

Список литературы

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications // *Catalysis Today*, 1991.- №11.- P. 173-301.
2. Renzhi Ma, Zhaoping Liu, Kazunori Takada, Nobuo Iyi, Yoshio Bando, and Takayoshi Sasaki Synthesis and Exfoliation of Co²⁺-Fe³⁺ Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach // *J. Am. Chem. Soc.*, 2007.-V. 129.-№16.-P. 5257-5263.
3. Xu Z. P., Zeng H. C. Interconversion of Brucite-like and Hydrotalcite-like Phases in Cobalt Hydroxide Compounds // *Chem. Mater*, 1999. - № 1. - V.11. - P. 67-74.
4. Xu R. and Zeng H. C. Synthesis of Nanosize Supported Hydrotalcite-like Compounds $CoAl_x(OH)_{2+2x}(CO_3)_y(NO_3)_{x-2y} \cdot nH_2O$ on $\gamma-Al_2O_3$ // *Chem. Mater*. 2001.-V. 13.-№ 2.-P. 297-303.
5. Carpentier J., Siffert S., Lamonier J. F., Laversin H. and Aboukais A. Synthesis and characterization of Cu-Co-Fe hydrotalcites and their calcined products // *Journal of Porous Materials*, 2007.- V. 14.- № 1.- P. 103-110.
6. Feng Li, Qian Tan, David G. Evans and Xue Duan Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite-like Co-Al layered double hydroxide precursor // *Catalysis Letters*, 2005.-V. 99, № 3-4.- P.151-156.
7. Lamonier J., Boutoundou A., Gennequin C., Perez-Zurita M., Siffert S. and Aboukais A. Catalytic Removal of Toluene in Air over Co-Mn-Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route // *Catalysis Letters*, 2007.- V. 118.-№ 3-4.- P.165-172.
8. Kannan S., Swamy C.S. Effect of trivalent cation on the physicochemical properties of cobalt containing anionic clays // *Journal of Materials Science*. - 1997.- V. 32, № 6.- P.1623-1630.
9. Jun Jie Yu, Zheng Jiang, Ling Zhu, Zheng Ping Hao and Zhi Ping Xu Adsorption/Desorption Studies of NO_x on Well-Mixed Oxides Derived from Co-Mg/Al Hydrotalcite-like Compounds // *J. Phys. Chem. B*, 2006.-V. 110.-№ 9.-P. 4291-4300.

10. Ulibarri M. A., Fernindez J. M., Labajos F. M. and Rives V. Anionic Clays with Variable Valence Cations: Synthesis and Characterization of $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Mater. 1991.- V. 3.-№ 4.-P. 626-630.
11. Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Delmas C. Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L)(L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions? //Inorganic Chemistry, 2002. - V. 41.- No. 25. - P. 6905-6913.
12. Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Delmas C., and Duguet E. Tentative Mechanisms for Acrylate Intercalation and in Situ Polymerization in Nickel-Based Layered Double Hydroxides // Macromolecules, 2004.- V. 37.-№ 1.- P. 45-51.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В., Вертегел А.А., Тарасов В.П., Третьяков Ю.Д. Исследование процессов кристаллизации слоистых двойных гидроксидов Mg – Al // Доклады Академии Наук. – 2002. – Т.387. – №6. – С. 777 – 781.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF LAYERED HYDROXIDES CONTAINING COBALT (III)

**I.G. RYLTSOVA,
O.E. LEBEDEVA**

*Belgorod State University
e-mail: peristay@bsu.edu.ru*

Hydrotalcite-like materials containing both aluminum and cobalt trivalent cations with different atomic ratio Al:Co have been synthesized by coprecipitation method. The materials have been characterized by several experimental techniques, in particular, XRD, TEM, IR-spectroscopy, TG-DSC.

Key words : Layered Double Hydroxide, hydrotalcite, XRD, TEM, IR spectroscopy, TG-DSC.
