

УДК 542.913:54.31:54-162.37

## ІНТЕРКАЛЯЦІЯ ШАРУВАТИХ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ ТА ФЕРУМУ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ

Данкулинець В.Е.<sup>1</sup>, Марійчук Р.Т.<sup>1, 2</sup>, Соломон А.М.<sup>2</sup><sup>1</sup> ДВНЗ «Ужгородський національний університет»<sup>2</sup> Інститут електронної фізики НАН України

### Вступ

Розробка нових матеріалів має базуватись на створенні систем із попередньо заданими та контрольованими властивостями. Одним із найбільш перспективних напрямків сучасного матеріалознавства, що бурхливо розвивається, є органо-неорганічні структури, які також відомі як функціональні гібридні матеріали. Комплексні гібридні матеріали є мультифункціональними, тобто одночасно проявляти властивості, характерні як для органічних, так і для неорганічних речовин. Гібридні органо-неорганічні матеріали на основі шаруватих оксидів вже знайшли застосування в якості сорбентів (1), каталізаторів (2), сенсорних матеріалів (3).

Особлива роль відводиться вибору неорганічної матриці, в яку інтеркалюють органічні сполуки. Відомо наукові роботи, в

яких в якості неорганічної матриці вибрано шаруваті сполуки – фосфати (4), силікати (5), оксиди (6). З точки зору очікуваних фізичних властивостей, цікавими є шаруваті оксиди перехідних металів, оскільки вони генеруватимуть електропровідність та магнетизм нових матеріалів. Особливу роль у виборі сполук перехідних металів відіграє також можливість змінювати ступені окислення, що відкриває ще більші можливості до контрольованих змін властивостей і складу нових матеріалів.

Об'єктом даного дослідження є шаруваті оксидні системи перехідних металів –  $AMO_2$ , де А – лужний метал, М – тривалентний катіон перехідного металу (напр.,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ). Структуру шаруватого оксиду  $AMO_2$  представлено на рис. 1а.

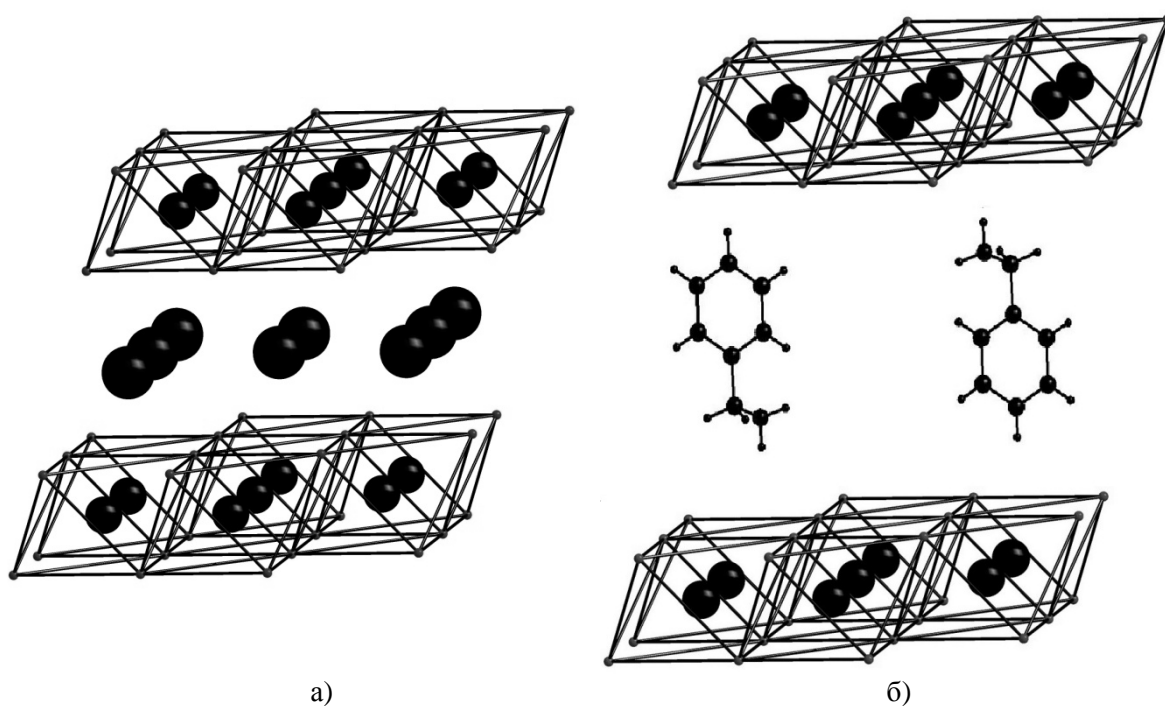


Рис. 1. Схематичне зображення структури  $NaMO_2$  (1а) та продукту інтеркаляції  $R-MO_2$  (1б).

Інтеркаляція органічних катіонів в кристалічну ґратку шаруватих оксидів перехідних металів призводить до формування двовимірної (2D) неорганічної структури, в якій октаедричні шари  $\text{MO}_6$  чергуються шарами органічних катіонів (Рис. 1б). Формування такої структури необхідно супроводжується утворенням мезопори, розміри яких можна змінювати через розмірів органічного катіону.

Метою даного дослідження було синтез шаруватих оксидів Кобальту  $\text{NaCoO}_2$  і Феруму  $\text{NaFeO}_2$ , та одержання гібридних органо-неорганічних сполук, в яких катіон лужного металу ( $\text{Na}^+$ ) заміщено на органічний катіон (ВА – бензиламін,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ )

#### Експериментальна частина

Шаруватий оксид  $\text{NaFeO}_2$  було одержано методом твердофазних реакцій. Вихідні речовини -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  „ч.д.а.” і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) „ч.д.а.” перетирали (в атмосфері сухого повітря), спресовували у таблетки і спікали протягом 48-72 год у повітряній атмосфері. Кількість  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) було взято у 15 % надлишку над еквівалентним через помітні втрати оксиду Натрію випаровуванням при температурі синтезу.

Шаруватий оксид  $\text{NaCoO}_2$  також було одержано методом твердофазних реакцій. Для цього, відповідні кількості оксиду Кобальту  $\text{Co}_3\text{O}_4$  „ч.д.а.” та кальцинованої соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  „ч.д.а.” (15 % надлишок) перетирали у агатовій ступці, спресовували у таблетки і спікали при  $600^\circ\text{C}$  протягом 24-48 год у повітряній атмосфері.

Інтеркаляцію катіонів бензиламіну у кристалічну структуру шаруватих оксидів  $\text{NaMO}_2$  здійснювали шляхом контактування порошкоподібного оксиду з 2М розчином бензиламіну „ч.д.а.” в ацетонітрилі (хроматографічної чистоти) протягом 100-150 год при неперервному перемішування. Через кожні 24 год, 2 М розчину бензиламіну у безводному ацетонітрилі замінювали на свіжий. Порошкоподібний зразок відділяли від розчину фільтруванням на фільтрувальному папері, промивали безводним ацетонітрилом три рази і сушили при кімнатній температурі (7).

Для проведення рентгенівського фазового аналізу всі зразки розтирали у

порошок в агатовій ступці. Дифрактограми записували на дифрактометрі ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр).

Вміст Феруму та Кобальту у зразках кількісно визначали йодометричним методом.

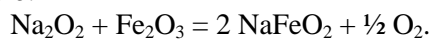
#### Результати та їх обговорення

**Синтез шаруватих оксидів.** Першою частиною даного дослідження був синтез шаруватих модифікацій оксидів  $\text{NaFeO}_2$  та  $\text{NaCoO}_2$ .

У результаті твердофазного спікання  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  було одержано полікристалічний зразок темно-коричневого кольору.

Одержаний продукт тестували методом рентгенофазового аналізу. На основі одержаної дифрактограми (Рис 2а) було встановлено, що одержаний продукт представляє собою це  $\beta$ -модифікацію  $\text{NaFeO}_2$ , що кристалізується у орторомбічній сингонії, просторова група  $Pna21$ , з параметрами ґратки  $a = 0.565$ ,  $b = 0.713$  та  $c = 0.537$  нм. Фаза  $\beta\text{-NaFeO}_2$  є високотемпературною модифікацією, яка є стійкою при температурах вище  $760^\circ\text{C}$ . Ця структура не є шаруватою, а тому в якості об'єкта інтеркаляції інтересу не представляє. Однак відомо, що тривалий відпал зразку при температурі, нижчій за температуру фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  переходу ( $< 760^\circ\text{C}$ ) повинен призвести до стабілізації низькотемпературної фази  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Однак, цього не відбулося навіть після 200 год відпалу. У роботі (8) було детально досліджено фазовий перехід  $\text{NaFeO}_2$  і виявлено, що причиною формування високотемпературної модифікації є кристалічна структура вихідного оксиду Феруму  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Автори дослідження виявили, що є дві можливості одержати низькотемпературну модифікацію – джерелом Феруму при синтезі використати шаруваті оксиди Феруму ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) або синтез здійснювати у присутності перекису Натрію  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . У розплаві  $\text{Na}_2\text{O}_2$  кристалічна структура будь-якого оксиду (гідроксиду) Феруму перебудовується у шарувату.

Тому, низькотемпературну шарувату  $\alpha$ -модифікацію  $\text{NaFeO}_2$  було одержано за за схемою:



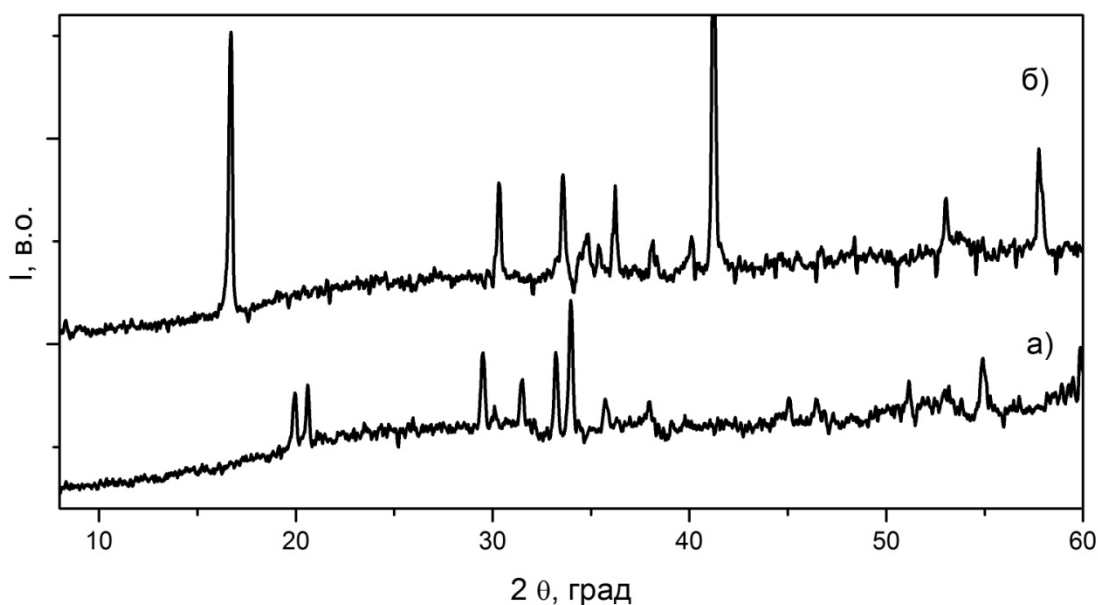


Рис. 2. Дифрактограми високотемпературної фази  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  (а) та низькотемпературної фази  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  (б).

Перемішування вихідних речовин і формування таблеток здійснювали у поліетиленовому боксі, повітря у якому попередньо висушували кристалічним КОН.

У результаті твердофазного синтезу одержано полікристалічний зразок темно-коричневого кольору. На основі рентгенофазового аналізу було встановлено, що одержаний продукт був однофазним і містив виключно  $\alpha$ -модифікацію  $\text{NaFeO}_2$ , яка кристалізується у гексагональній сингонії, просторова група  $R\bar{3}m$  (Рис. 2б). Параметри решітки у ромбоєдричному представленні  $a = 0.3025$  і  $c = 1.6094$  нм (9).

Шаруватий оксид  $\text{NaCoO}_2$ , що одержано методом твердофазного синтезу із оксиду Кобальту ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) та кальцинованого карбонату Натрію ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), представляв собою полікристалічний порошок чорного кольору. Методом рентгенівської дифракції встановлено, що продукт був однофазним і містив гексагональну фазу  $\text{NaCoO}_2$  за параметрами решітки  $a = 0.288$  і  $c = 1.558$  нм (10).

На дифрактограмі обидвох шаруватих оксидів,  $\text{NaFeO}_2$  і  $\text{NaCoO}_2$ , видно суттєве підвищення інтенсивності рефлексів з індексами Мюллера  $00l$ , що вказує на сильний ефект текстурування – переважну

орієнтацію кристалітів вздовж кристалографічної осі  $c$ .

Методом йодометричного титрування встановлено вміст Феруму і Кобальту у зразках і підтверджено, що склад зразків відповідає теоретично розрахованому  $\text{NaFeO}_2$  і  $\text{NaCoO}_2$ , відповідно.

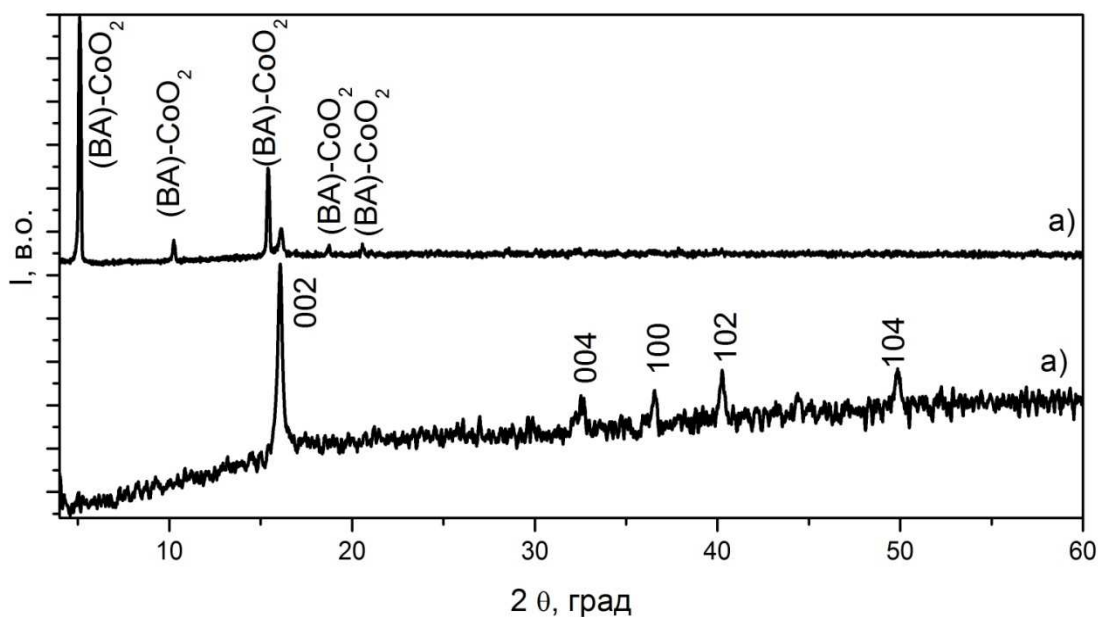
Про вдалу спробу інтеркаляції органічних катіонів з водних розчинів у кристалічну решітку шаруватого оксиду Мангану  $\text{NaMnO}_2$  відомо з робіт (7, 11, 12). Відомо, що у водному розчині, катіони  $\text{Mn}^{3+}$  не стабільні і швидко диспропорціонують на  $\text{Mn}^{4+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$ . При контакті шаруватого оксиду  $\text{NaMnO}_2$  з водою, майже миттєво відбувається трансформація  $\text{NaMnO}_2$  у іншу шарувату фазу, більш відому як мінерал бірнесіт –  $(\text{Na}_x\text{H}_2\text{O}_y)(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (напр.,  $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ ). У цій структурі, катіони Мангану у октаєдричному шарі знаходяться переважно у ступені окислення +4, що призводить до збільшення заряду октаєдричного шару у цілому і, як наслідок, видалення надлишкових катіонів Натрію із міжшарового простору. Вакансії, що при цьому утворюються, заповнюються молекулами води і сприяють процесу інтеркаляції інших катіонів, включаючи органічні.

При спробі інтеркаляції катіонів бензиламіну в кристалічні решітки шару-

ватих оксидів  $\text{NaFeO}_2$  і  $\text{NaCoO}_2$  у водному середовищі, виявилось, що обидва оксиди зазнають гідролізу (13). На основі результатів рентгенівського фазового аналізу було виявлено, що  $\text{NaFeO}_2$  швидко гідролізує з утворенням дрібнодисперсний  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  та у розчин вивільняється  $\text{NaOH}$ , що підтверджується стрімким зростанням рН розчину. Аналогічно, гідролізу зазнає також інший

шаруватий оксид –  $\text{NaCoO}_2$ , з утворенням  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Саме такими труднощами, очевидно пояснюється відсутність публікацій по інтеркаляції таких давно і добре відомих шаруватих оксидів.

Тому, інтеркаляцію бензиламіну у шаруваті оксиди  $\text{NaCoO}_2$  та  $\text{NaFeO}_2$  здійснювали у розчині безводного ацетонітрилу.



**Рис. 3.** Дифрактограми  $\text{NaCoO}_2$  (а) та продукту інтеркаляції  $\text{NaCoO}_2$  бензиламіном у розчині ацетонітрилу (б).

У результаті взаємодії порошкоподібного  $\text{NaCoO}_2$  з концентрованим розчином бензиламіну у безводному ацетонітрилі, одержано зразок чорного кольору. При порівнянні дифрактограм свіжесинтезованого  $\text{NaCoO}_2$  (Рис. 3а) та продукту інтеркаляції (Рис. 3б) виявлено, що одержаний продукт складається з двох фаз. Основною фазою є гібридна органічно-неорганічна структура, основою якої є октаедричні шари  $\text{CoO}_6$ , але відстань між ними між ними зростає від 0,55 нм до 1,73 нм. Це проявляється через зсув рефлексу 002 у область малих кутів – від 16,4 до 5,5 градусів  $2\theta$ . Положення нового рефлексу свідчить про входження катіонів бензиламіну у міжшаровий простір.

Таке зміщення рентгенівських рефлексів є типовим, при зростанні відстані між октаедричними шарами і, як наслідок зростання параметру решітки  $c$ .

Слід зауважити, що одержаний продукт все ще містить близько 10 ваг. % неінтеркальованої фази.

У результаті урівноважування подрібненого  $\text{NaFeO}_2$  (14, 15) з одномолярним розчином бензиламіну у ацетонітрилі, одержано зразок темно-бурого кольору. За допомогою рентгенофазового аналізу виявлено, що продукт є однофазним. При порівнянні дифрактограм вихідного шаруватого оксиду  $\text{NaFeO}_2$  (Рис. 4а) з продуктом інтеркаляції (Рис. 4а), можна зробити висновок про входження великих органічний катіонів у міжшаровий простір структури  $\text{NaFeO}_2$ . Очевидно, це катіони бензиламіну. При цьому відстань між октаедричними шарами зростає з 0,45 до 1,76 нм, що проявляється у зсуві рефлексу 001 у область малих кутів – від 16,1 до 5,0 градусів  $2\theta$ .

Таким чином, вперше, показано можливість інтеркаляції великих органічних катіонів (бензиламіну) у кристалічну ґратку шаруватих оксидів  $\text{NaCoO}_2$  та  $\text{NaFeO}_2$  у розчині ацетонітрилу.

### Висновки

Проведено ряд дослідів для одержання гібридних орґано-неорґанічних шаруватих структур на основі  $\text{NaFeO}_2$  та  $\text{NaCoO}_2$ . У результаті чого було одержано інтеркальований бензиламіном шаруватий феррат та кобальтат, у якому шари

неорґанічної складової чергуються з орґанічними катіонами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ .

Досліджено процес інтеркаляції орґанічним катіоном бензиламіну при різних умовах (розчинник, час, перемішування). Одержано та ідентифіковано гібридну орґано-неорґанічну структуру на основі  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{NaCoO}_2$  та бензиламіну з бруттоформулою  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+)_n\text{FeO}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+)_n\text{CoO}_2$ . Встановлено оптимальні умови одержання однофазного продукту.

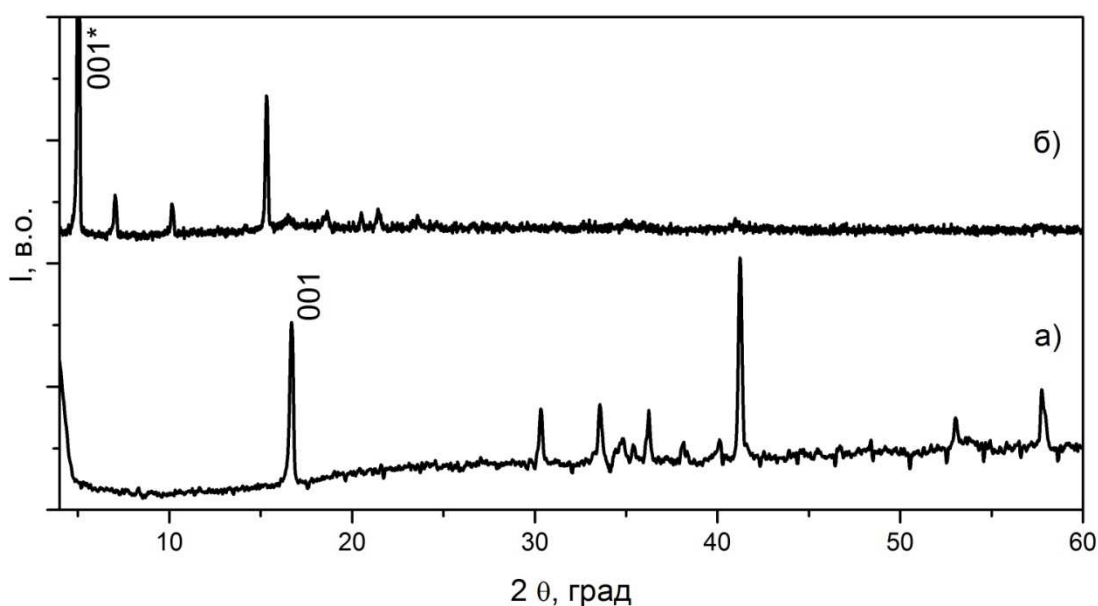


Рис. 4. Дифрактограми  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (а) та продукту інтеркаляції  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  бензиламіном у розчині ацетонітрилу (б).

### Література

1. Feng Q. Metal ion extraction / insertion reactions with todorokite - type manganese oxide in the aqueous phase / Q.Feng, H.Kanoh, Y.Miyi, K.Ooi // Chem. Mater. – 1995. – № 7. – P. 1722-1727.
2. Feng Zheng, R. Shane Addleman, Christopher L. Aardahl, Glen E. Fryxell, Daryl R. Brown and Thomas S. Zemanian. Amine Functionalized Nanoporous Materials for Carbon Dioxide ( $\text{CO}_2$ ) Capture // Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors. – London: Imperial College Press, 2007. – P. 285-313.
3. Ihlein G. Ordered porous materials as media for the organization of matter on the nanoscale / G.Ihlein, B.Junges, U.Junges // Applied organometallic chem. – 1998. – № 12. – P. 305-314.
4. Pascual Olivera-Pastor. Nanostructured Inorganically Pillared Layered Metal(IV) Phosphates

/ P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castello, and A. Jimenez-Lopez // J. Phys. Chem. – 1998. – № 102. – P. 1672-1978.

5. Hoffmann F. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials/ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Froba // Mesoporous materials. – 2006. – № 45. – P. 3216-3251.

6. Julien C.M. Local structure of manganese oxides and lithium intercalates / C.M.Julien, M.Massot // Ionics. – 2005. – № 11. – P. 226-235.

7. Omomo Y., Sasaki T., Watanabe M. / Preparation of protonic layered manganates and their intercalation behavior // Solid State Ionics. – 2002. – № 151. – P. 243-250.

8. Takeda Y., Akagi T., Edagawa A. A Preparation and Polymorphic Relations of Sodium Iron Oxide ( $\text{NaFeO}_2$ ) // Mat. Res. Bull. – 1980. – V. 15. – P. 1167-1172.

9. Takeda Y., Nakahara K., Nishijima M. et al. Sodium Deintercalation from Sodium Iron Oxide // *Mat. Res. Bull.* – 1994. – V. 29. – P. 659-666.
10. Sakurai H. Correlation between  $T_c$  and Lattice Parameters of Novel Superconducting Sodium Co Oxide Hydrate / H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 2006. – № 73. - P. 2590-2591.
11. Gao Q. Preparation of nanometer-sized manganese oxides by intercalation of organic ammonium ions in synthetic birnessite OL-1 / Q.Gao, O.Giraldo, W.Tong, S.L.Suib // *Chem. Mater.* – 2001. – № 13. – P. 778-786.
12. Cuentas Gallegos K. Organic-inorganic hybrid materials based on conducting organic polymers as electrodes for energy storage devices // PhD thesis. – Barcelona, Spain, 2003. – 260 p.
13. Blesa M.C. Hydrolysis of sodium orthoferrite [ $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ ] / M.C. Blesa, E. Morán, N. Menéndez, J.D. Tornero, C. Torrón // *Materials Research Bulletin.* – 1993. – № 28. – P. 837-847.
14. Kikkawa S., Miyazaki S., Koizumi M. / Sodium Deintercalation from  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  // *Mat. Res. Bull.* – 1985. – V. 20. – P. 373-377.
15. Kikkawa S., Ohkura H., Koizumi M. Ion Exchange of Layered  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  // *Materials of Chemistry and Physics.* – 1987. – V.18. – P. 375-380.

## INTERCALATION OF LAYERED OXIDES OF COBALT AND IRON BY ORGANIC CATIONS

**Mariychuk R., Dankulinets V., Solomon A.**

The layered hybrid structures have been obtained by intercalation of layered ferrate and cobaltat  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{NaCoO}_2$  by organic cation (benzylamine). Layered inorganic oxides were obtained by solid state synthesis and identified by X-ray diffraction and chemical analysis. The process of intercalation by organic cations at different conditions (solvent, time, mixing) was investigated. The succesful synthesis of hybrid organic-inorganic structures of  $\text{NaFeO}_2$  and benzylamine,  $\text{NaCoO}_2$  and benzylamine with brutto-formulas  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+)_n\text{FeO}_2$ , and  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+)_n\text{CoO}_2$  were carried out. The optimal synthesis conditions for single-phase product were developed.