

УДК 542.06: 546.713-31

ОДЕРЖАННЯ ШАРУВАТОГО NaMnO_2 ТА ЙОГО ІНТЕРКАЛЯТІВ

Данкулинець В.Е., Марійчук Р.Т.

Ужгородський національний університет, м. Ужгород

Створення нових гібридних органо-неорганічних матеріалів стало одним з головних напрямів сучасного матеріалознавства. Основна ідея при створенні таких гібридних матеріалів полягає у поєднанні переваг як органічної, так і неорганічної складових. Так, неорганічна складова, як правило, підвищує механічну, термічну та структурну стійкість цих речовин, у той же час як органічна складова дозволяє варіювати функціональні властивості. Такі матеріали, особливо ті, які містять на поверхні одночасно різні комплексоутворюючі групи або ще більш складні об'єкти (типу координаційних сполук), могли б знайти застосування в хроматографії органічних і неорганічних речовин, каталізі, фармакології (носії лікарських засобів), сенсори, молекулярні сита, а також як високо селективні і високоємні сорбенти нового покоління [1, 2].

Останнім часом багато уваги приділяється вивченню властивостей гібридних органо-неорганічних матеріалів на основі оксидів перехідних металів, оскільки їхні сполуки володіють цікавими для практичного застосування катіонообмінними, адсорбційними, магнітними властивостями [3, 4].

Існує велика кількість матеріалів, що можуть використовуватися в якості неорганічної матриці. До них можна віднести ряд оксидів – KPrO_2 , CuPrO_2 , NaCoO_2 , CuFeO_2 , NaNiO_2 , NaMnO_2 ; сульфідів – KCeS_2 , KCeS_2 , NaGdS_2 , CaDyS_2 , RbTbS_2 та селенідів – NaVSe_2 і т.д. Одними з найбільш цікавих по своїм властивостям сполук є клас манганатів.

Більшість структур на основі оксидів Мангану складаються із октаедральних комірок типу MnO_6 зєднаних між собою різним чином. Зараз відомо цілий ряд тунельних та шаруватих структур оксидів Мангану [5]. Будова шаруватих і тунельних структур оксидів Мангану приведена на

Рис.1. В залежності від методу синтезу можуть утворюватися сполуки як з тунельною, так і з шаруватою структурою. Отже, основною проблемою синтезу шаруватих манганатів є необхідність підбору оптимальних умов одержання саме шаруваті модифікації сполук Мангану.

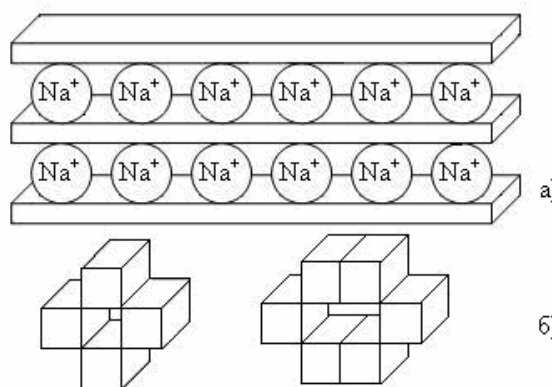


Рис. 1. Схематичне зображення порожнеч у кристалічних решітках сполук Мангану шаруватої (а) та тунельної (б) модифікацій.

Дане дослідження спрямоване на одержання гібридних органо-неорганічних структур на основі шаруватого альфа- NaMnO_2 . Відомо декілька підходів до синтезу мінералу бірнесит (NaMnO_2):

- окислення Mn(OH)_2 за допомогою O_2 , Cl_2 чи Br_2 у лужному середовищі [6, 7, 8];
- відновлення перманганатів у водному розчині органічними відновниками [9, 10, 11, 12];
- твердофазний синтез [1, 13];
- гідротермальний синтез [5];
- золь-гель синтез [5].

Експериментальна частина

Шаруватий натрієвий бірнесит синтезовано методом твердофазної реакції еквівалентних кількостей соди Na_2CO_3 „ч.д.а.” та оксиду Мангану Mn_2O_3 „ч”, при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 8-24 год [14].

Протонована форма натрієвого бірнеситу була отримана у результаті кількодобового урівноважування порошку NaMnO_2 з розчинами HNO_3 різних концентрацій.

Одержання гібридних органо-неорганічних структур здійснювали інтеркаляцією шаруватого бірнеситу рядом амінів при різних умовах:

а) етилендіаміном: проводилася при різних кислотностях розчинів для одержання моно ($\text{pH} = 5$) і дипротонowanego ($\text{pH}=3$) етилендіаміну. Для цього 1 г дрібно розтертого порошку манганату змішували з 1М розчином етилендіаміну протягом доби при кімнатній температурі, процес повторювався три рази. Кожного разу розчин підкислювався 1 М розчином азотної кислоти (1 мл) для підтримання сталого значення рН середовища ($\text{pH} = 1$) [15].

б) розчином бензиламіну у гексані: 0,5 г зразку та 15 мл 25% розчину бензиламіну у гексані у колбі об'ємом 25мл перемішували за допомогою електромішалки протягом 8-24 годин [16]. Процес повторювали кілька разів. Після обробки зразок перенесли на фільтрувальний папір, промили три рази дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі.

в) водним розчином бензиламіну при $\text{pH}=7$: 0,5 г зразка та 15 мл 2М розчину бензиламіну у воді перенесли у колбу, і додали таку кількість кислоти, щоб рН було близько 7. Вміст колби перемішували за допомогою електромішалки протягом 8-24 годин. Процес повторили 3 рази [16]. Після обробки розчин перенесли на фільтрувальний папір, промили три рази дистильованою водою, а потім висушили зразок при кімнатній температурі.

г) інтеркаляція водним розчином бензиламіну. 0,5 г зразка ($\text{pH} = 1$) та 15 мл 20% розчину бензиламіну у дистильованій воді інтенсивно перемішували за допомогою електромішалки протягом 8-24 годин [16]. Процес повторили 3 рази, кожен раз до зразку додавали свіжий розчин бензиламіну у дистильованій воді. Після обробки зразок перенесли на фільтрувальний папір, промили три рази дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі.

Рентгенівський фазовий аналіз. Для проведення рентгенівського фазового аналізу всі зразки розтирали в агатовій ступці у

порошок. РФА виконували методом порошку на дифрактометрі ДРОН-2 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр).

Визначення вмісту Мангану: йодометрія. Визначення ґрунтується на взаємодії калій йодиду із Mn^{3+} , при цьому йодид іони відновлюється до вільного йоду [17]. Концентрація катіонів Mn^{3+} у синтезованій сполуці визначається титруванням вільного йоду розчином тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) у присутності індикатора крохмаль.

Результати та їх обговорення

Одержання органо-неорганічного матеріалу на основі NaMnO_2 проходить через ряд стадій:

- синтез та ідентифікація шаруватого NaMnO_2 ;

- одержання та дослідження властивостей протонованої форми шаруватого манганату (H-MnO_2);

- одержання та інтеркаляція гібридного матеріалу, у якому у міжшаровий простір неорганічного манганату інтеркальовано органічні катіони (протоновані аміни чи діаміни).

При синтезі неорганічної складової було одержано дрібнодисперсний порошок чорного кольору.

Аналізом хімічного складу, було встановлено, що загальний вміст Мангану в зразку складає 50.35 ± 0.7 ваг. %. Також було розраховано теоретичний вміст Мангану, він складає 49,97 ваг.%. Оскільки теоретичний та практичний вміст Мангану майже співпадає, можемо стверджувати, що в одержаній сполуці весь Манган знаходився у формі Mn^{3+} , а брутто-формула продукту близька до очікуваної NaMnO_2 .

Методом рентгенофазового аналізу було виконано ідентифікацію одержаних фаз. Виявлено, що одержані зразки є однофазними і містять шарувату модифікацію фази NaMnO_2 , що кристалізується у моноклінній сингонії, прострова група C2/m , з параметрами решітки $a=5,63$, $b=2,86$, $c=5,77$, $\beta=112,9$ [ICSD-16270] (Рис. 2).

Відразу ж було протестовано стабільність цього продукту у воді. Дифрактограми свіжосинтезованого манганату та продукту кількогодинної взаємодії

NaMnO_2 з водою приведені на Рис.2. Особливістю сполук з шаруватою структурою є текстурування у кристалографічному напрямку c , що на дифрактограмі проявляється у сильному зростанні інтенсивності рефлексів з індексами $00l$. У даному випадку, на дифрактограмі синтетичного NaMnO_2 чітко видно зростання інтенсивності рефлексів 001 та 002 при 12 та 25 градусах. Інтенсивність інших рефлексів є неспіврозмірно малою.

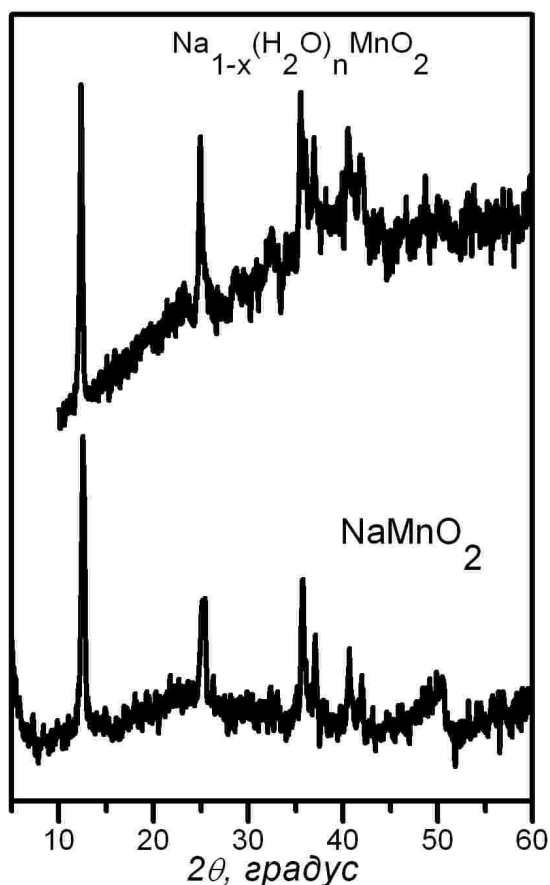
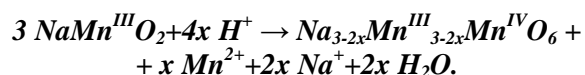


Рис.2. Дифрактограма свіжосинтезованого манганату NaMnO_2 та продукту взаємодії манганату з водою $\text{Na}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_n\text{MnO}_2$.

Відмінність між свіжосинтезованим NaMnO_2 та продуктом взаємодії манганату з водою зумовлюється реакціями диспропорціонування, що мають місце у водному розчині:



Однак, це не заважає ідентифікувати синтезований продукт NaMnO_2 (ICSD-16270) та продукт взаємодії з водою, як бірнесит $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\text{MnO}_2$ (ICSD 97199). Обидва мають

шарувату структуру, і відрізняються різною заповненістю міжшарового простору. У структурі NaMnO_2 , простір між шарами $[\text{MnO}_6]$ повністю заповнений катіонами Натрію, а у бірнеситі- частково. Отже це свідчить про те, що іони Натрію можуть легко заміщуватись на інші іони або молекули, а це в свою чергу полегшує процес інтеркаляції органічних катіонів.

При інтеркаляції органічних катіонів у манганат NaMnO_2 необхідною стадією процесу є протонування шаруватої фази, котре полягає у заміщенні катіонів металу на протони. Очікувалося, що заміна катіону лужного металу на більш рухливі протони повинна сприяти інтеркаляції органічних катіонів [16].

Протоновані форми H-MnO_2 були отримані внаслідок кількодобового урівноважування порошку шаруватого манганату з насиченим розчином HNO_3 . Для знаходження оптимальних умов протонування, було приготовано серію розчинів із різними рН від сильноокисло до нейтрального близьких до 1, 3, 5, 7. Продукти протонування досліджували методами рентгенофазного аналізу і було встановлено, що кристалічна структура не змінилася. Продукти містили моноклінну фазу, подібну до початкової NaMnO_2 , а параметри кристалічної решітки дещо змінилися. Це проявляється у змищенні рефлексів $00l$ (001 , 002 та 003) у сторону меншого дифракційного кута. Найкраще це змищення видно при порівнянні положень рентгенівського рефлексу при 001 для свіжосинтезованого NaMnO_2 (крива 1 на Рис. 3) та продукту протонування одержаного при взаємодії шаруватого бірнеситу та розчину HNO_3 з рН близьким до 1 (крива 3 на Рис. 3). Таке змищення вказує на збільшення товщини міжшарового простору у H-MnO_2 . Так, якщо у початковому моноклінному H-MnO_2 відстань між шарами складала 0.7032 нм, то у протонованих зразках при рН = 3, 5 і 7, вона збільшилася до 0.7156 нм, а після врівноважування з розчином з рН = 1, зросла до 0.7309 нм.

Порівняння іонних радіусів Натрію та Гідрогену, дає підстави стверджувати, що відстані між шарами повинні зменшуватися, але відбувається протилежний процес. Це пов'язано з тим, що у простір між шарами

крім протонів входять молекули води. Саме від них залежить відстань між шарами MnO_6 .

Після стадії протонування було проведено ряд дослідів по одержанню інтеркальованих зразків. Як можливі інтеркаляти використовувались насичені розчини етилендіаміну та бензиламіну.

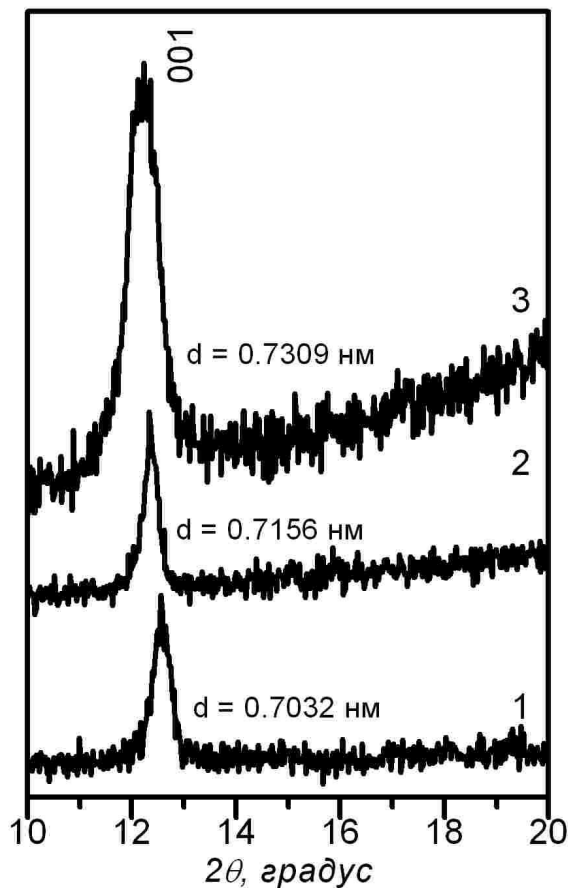


Рис. 3. Положення рентгенівського рефлексу 001 на дифрактограмах свіжосинтезованого $NaMnO_2$ (1) та продуктів протонування ($H-MnO_2$), одержаних взаємодією з розчином HNO_3 (рН= 3, 5, 7)- (2), та розчинами HNO_3 (рН = 1)- (3).

Етилендіамін є зручним через свою, практично необмежену розчинність у воді. Відомо, що у водному розчині у нейтральному середовищі (рН = 5), етилендіамін знаходиться у монопротонованому стані. Для одержання дипротонованого стану слід знизити кислотність розчину до 3. Продукти взаємодії твердого $H-MnO_2$ з водним розчином етилендіаміну при різних рН, були досліджені методом рентгенівської дифракції. Однак, спроба інтеркаляції етилендіаміном за методикою [15] виявилася невдалою, оскільки дифракційна картина не змінилася.

Наступним етапом експерименту була інтеркаляція шаруватого манганату бензиламіном. Досліджували процес інтеркаляції протонованого манганату різними розчинами бензиламіну:

1) 1М розчином бензиламіну у гексані;

2) 2М водним розчином бензиламіну, який був підкислений розчином HCl для одержання повністю протонованої форми (рН \approx 7);

3) 2М водним розчином бензиламіну.

Продукти взаємодії були досліджені методом рентгенофазного аналізу. У перших двох випадках, на жаль, не спостерігались зміни оригінальних рефлексів вихідної речовини.

Процес інтеркаляції 2М водним розчином бензиламіну проводився двома способами:

-інтеркаляція протягом 3 днів, без перемішування;

-інтеркаляція протягом 7 днів з перемішуванням.

Дифрактограми свіжосинтезованого манганату Натрію (крива 1 на Рис.4), продукту взаємодії бензиламіну з протонованим манганатом протягом 3 діб (крива 2 на Рис.4), та продукту взаємодії бензиламіну з манганатом протягом 7 діб (крива 3 на Рис.4) наведено на Рис. 4.

У випадку короткотривалої взаємодії ми одержали продукт частково інтеркальований бензиламіном. Вдалість інтеркаляції підтверджує поява на дифрактограмі рефлексу при $\approx 5,8^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані 1.542 нм. Порівнюючи міжплощинні відстані неінтеркальованого та інтеркальованого бензиламіном зразків, можна побачити, що у новій фази кристалографічний параметр збільшився від 0.72 нм до 1.54 нм, тобто відстань між шарами $[MnO_6]$ збільшилася на ≈ 0.82 нм. Положення нового рефлексу свідчить про входження катіонів бензиламіну у міжшаровий простір. Але частково зберігаються оригінальні рефлекси вихідних речовин, що свідчить про те, що одержаний продукт містить інтеркальовану та неінтеркальовану фазу.

Повна інтеркаляція спостерігалася при перемішуванні розчину бензиламіну та протонованого зразку протягом 7 днів, про що свідчить положення рефлексів при $\approx 5,8^\circ$

та $\approx 11,5^\circ$ та повна відсутність рефлексів характерних для вихідної речовини.

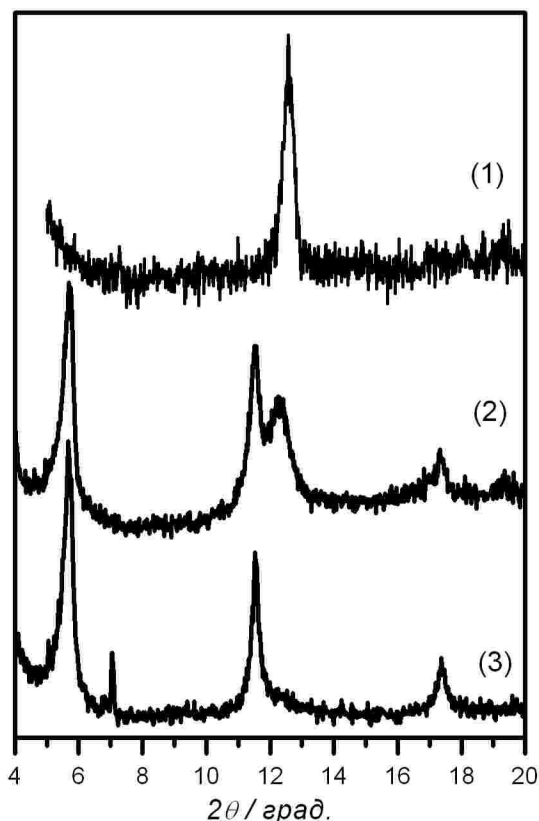


Рис. 4. Дифрактограми свіжосинтезованого манганату (1), продукту взаємодії протонowanego манганату (H-MnO_2) з 2М розчином бензиламіну у воді, протягом 3 днів (2), та продукту взаємодії протонowanego манганату (H-MnO_2) з 2М розчином бензиламіну у воді, протягом 7 днів (3).

Отже було проведено ряд дослідів для одержання гібридних органо- неорганічних шаруватих структур на основі NaMnO_2 . Досліди проводились з різними органічними катіонами при різних умовах. У результаті чого було одержано повністю інтеркальований бензиламіном шаруватий манганат, у якому шари $[\text{MnO}_6]$ чергуються з органічними катіонами $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$.

Висновки

Проведено ряд дослідів для одержання шаруватих гібридних структур шляхом інтеркаляції бірнеситу NaMnO_2 органічними катіонами, що представляють собою протонвані форми етилендіаміну та бензиламіну. Методом твердофазного синтезу одержано бірнесит NaMnO_2 , склад

якого підтверджено методами рентгенівського фазового та хімічного аналізів. Досліджено процес інтеркаляції органічними катіонами при різних умовах (рН, час, перемішування). Одержано та ідентифіковано гібридну органо-неорганічну структуру на основі бірнеситу NaMnO_2 та бензиламіну з брутто-формулою $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+)_n\text{MnO}_2$. Встановлено оптимальні умови одержання однофазного продукту.

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. Tsuji M. CO_2 decomposition by oxide ceramics intercalated in layered compound / M.Tsuji, S.Komarneni, Y.Tamura, M.Abe // *Mater. Res. Bull.* - 1992. - № 27. - P.741-746.
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. Julien C.M. Local structure of manganese oxides and lithium intercalates / C.M.Julien, M.Massot // *Ionic.* - 2005. - № 11. - P.226-235.
5. Feng Q. Manganese oxide porous crystals / Q.Feng, H.Kanoh, K.Ooi // *J. Mater. Chem.* - 1999. - № 9. - P.319-333.
6. Strobel P. Extended X-ray absorption fine structure study of potassium and caesium phyllo-manganates / P.Strobel, J.Durr, M.H.Tuilier, J.C.Charenton // *J. Mater. Chem.* - 1993. - №3. - P.453-458.
7. Strobel P. Electrochemical lithium insertion into layered manganates / P.Strobel, C.Mouget // *Mater. Res. Bull.* - 1993. - № 28. - P.93-100.
8. Golden D.C. Synthesis of todorokite / D.C.Golden, C.C.Chen, J.B.Dixon // *Science.* - 1986. - № 231. - P.717 - 721.
9. Bach S. Sol-gel synthesis of manganese oxides / S.Bach, M.Henry, M.Baffier, J.Livage // *J.Solid State Chem.* - 1990. - № 88. - P.325-333.
10. Shen Y.F. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications / Y.F.Shen, R.P.Zerger, R.N.Deguzman, S.L.Suib, L.McCurdy, D.L.Potter, C.L.O'Young // *Science.* - 1993. - № 260. - P.511-518.
11. Ching S. Sol-gel synthesis of birnessite from KMnO_4 and simple sugars / S.Ching, J.Landrigan, M.L.Jorgensen, N.Duan, S.L.Suib, C.L.O'Young // *Chem. Mater.* - 1995. - № 7. - P.1604-1609.
12. Feng Q. Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide / Q.Feng, K.Yanagisawa, N.Yamasaki // *Materials sci. letters.* - 1997. - № 16. - P.110-112.

13. Endo T. Synthesis of potassium manganese oxides under hydrothermal conditions / T.Endo, S.Kume, M.Shimada, M.Koizumi // Mineralogical Magazine. - 1974. - № 39. – P.559-563.

14. Parant J. Sur quelques nouvelles phases de formule NaMnO / J.Parant, R.Olazcuaga, M.Devalette, C.Fouassier, P.Hagenmuller // J. Solid State Chem. - 1971. - № 3.-P.1-11.

15. 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.

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

17. А. П. Крешков Курс анал. химии. Количеств. Анализ. - М.:Химия, 1982.

PREPARATION OF LAYERED NaMnO_2 AND ITS INTERCALATES

Dankulinets V., Mariychuk R.

The layered hybrid structures have been obtained by intercalation of layered birnessite NaMnO_2 by organic cations (protonated form of ethylenediamine and benzylamine). Birnessite NaMnO_2 was obtained by solid state synthesis and identified by X-ray diffraction and chemical analysis. The process of intercalation by organic cations at different conditions (pH, time, mixing) was investigated. The successful synthesis of hybrid organic-inorganic structure of birnessite NaMnO_2 and benzylamine with brutto-formula $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+)_n\text{MnO}_2$ was carried out. The optimal synthesis conditions for single-phase product were developed.