На правах рукописи

Старикова Екатерина Викторовна

Исследование термического разложения слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексонаты $[M(edta)]^{2-}$, Li,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co, Cu) и M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co)

02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2007

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Новосибирского государственного университета и в Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, старший научный сотрудник
Исупов Виталий Петрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, старший научный сотрудник
Логвиненко Владимир Александрович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Матвиенко Александр Анатольевич

Ведущая организация:
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН

Защита состоится «16» мая 2007 года в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан «13» апреля 2007 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Материалы, содержащие наноразмерные металлические частицы (НРМЧ), широко используются в качестве катализаторов, поглотителей радиоизлучения, компонентов магнитных материалов, носителей биопрепаратов и др. Получение и использование наноструктур с заданными характеристиками и создание композитов на их основе затруднено из-за высокой активности наночастиц в индивидуальном состоянии, что приводит к их повышенной реакционной способности и агрегации. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является стабилизация НРМЧ в различных инертных матрицах. Существует несколько способов пассивации металлических наночастиц, среди них особый интерес вызывают химически саморегулирующиеся системы, в которых одновременно протекают зарождение и рост металлических частиц, а также синтез матрицы, которая их стабилизирует. Так, достаточно распространены методы получения НРМЧ в полимерных матрицах, однако, такие системы обладают недостаточной термической устойчивостью. Поэтому большое внимание исследователей уделяется также разработке способов получения металлсодержащих композитов на основе неорганических матриц, которые обладают большей стабильностью.

В частности, для синтеза НРМЧ используются соединения-предшественники, в структуре которых имеются полости или каналы молекулярных размеров, содержащие комплексы металлов с лигандами-восстановителями. Их термическое разложение приводит к восстановлению катионов металлов и образованию высокодисперсных металлических частиц. Сравнительно недавно было предложено использовать в качестве предшественников производные слоистых двойных гидроксидов (СДГ), содержащих комплексы $[M(edta)]^{2-}$ (*edta* – этилендиаминтетраацетат) в межслоевом пространстве [1-4]. Структура таких соединений состоит из положительно заряженных слоев состава $[M_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$ или $[LiAl_2(OH)_6]^+$, между которыми расположены анионы $[M(edta)]^{2-}$ и молекулы воды. Так, в [1, 2] было показано, что термолиз производных СДГ на основе алюминия и лития $[LiAl_2(OH)_6]_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) в вакууме при относительно невысоких температурах (350-500°C) приводит к образованию стабилизированных металлических частиц, иммобилизованных в зауглероженном алюминате лития. В [3] было обнаружено, что варьирование состава Mg,Al-СДГ позволяет осуществлять направленное получение одно-, двух- и трехмерных наноструктур Fe и Ni в оксидной матрице при восстановлении предварительно отожженных на воздухе исходных СДГ, содержащих комплексы $[M(edta)]^{2-}$ (M = Ni, Fe). На основании этих данных был сделан вывод о том, что матрица СДГ выступает своего рода нанореактором, стенками которого являются металл-гидроксидные слои, а реакционным агентом – анионы $[M(edta)]^{2-}$. Варьирование состава, дисперсности, а также условий термолиза исходного соединения-предшественника, может приводить к получению металлических наночастиц различной дисперсности и морфологии.

Для целенаправленного получения нанокомпозитов с требуемыми свойствами, необходимо понимание механизма функционирования такого рода нанореакторов и природы стабилизации металлических наночастиц, которые до сих пор оставались практически не изучеными. Для этого требуется более детальное исследование термического разложения этих соединений и происходящих при этом процессов образования НРМЧ. Кроме того, было предположено, что введение в стенки реактора катионов металлов, потенциально способных к восстановлению, приведет при термолизе СДГ к образованию НРМЧ как за счет восстановления межслоевых катионов, входящих в состав аниона, так и за счет катионов металл-гидроксидного слоя. Можно ожидать, что благодаря различному «происхождению» эти частицы будут различаться по своей форме и размерам.

Целью работы *являлось исследование термического разложения слоистых двойных гидроксидов, содержащих интеркалированные комплексы edta с переходными металлами, и происходящих при этом процессов образования и стабилизации НРМЧ.*

Объектами исследования были выбраны производные Li,Al-, Ni,Al- и Co,Al-СДГ, содержащие комплексы $[M(edta)]^{2-}$ (M = Ni, Co, Cu; *edta* = $C_{10}H_{12}N_2O_8$) в межслоевом пространстве (далее как Li,Al-M(*edta*) и M,Al-M(*edta*)). Также были исследованы соединения, имеющие сходные с M,Al-M(*edta*) структурные фрагменты, M,Al-СДГ (M = Ni, Co), содержащие хлорид-ионы в межслоевом пространстве (далее как M,Al-Cl), и натриевые соли комплексонатов металлов $Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu).

При этом решались **следующие задачи**:

1. Разработка метода и синтез СДГ, содержащих переходный металл как в межслоевом пространстве в виде комплексов с *edta*, так и в составе металл-гидроксидного слоя, с атомным отношением металлов в слое M/Al близким к шпинельному, изучение физико-химических свойств полученных соединений.
2. Исследование термического разложения M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co) и уточнение особенностей термолиза Li,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co, Cu), в частности, структурных перестроек, происходящих в низкотемпературной области, в вакууме; изучение физико-химических свойств их твердых продуктов термолиза.
3. Изучение термолиза M,Al-Cl (M = Ni, Co), $Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) и продуктов их разложения.
4. Обсуждение схемы термического разложения Li,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co, Cu) и M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co) и природы стабилизации образующихся наноразмерных частиц.
5. Изучение влияния состава металл-гидроксидного слоя на размер и морфологию образующихся наночастиц металлов.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем.

- Разработана методика синтеза M,Al-СДГ (M = Ni, Co), содержащих $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве, основанная на взаимодействии гидроалюмокарбоната натрия (ГАКН) $NaAl(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O$ с водными растворами солей никеля или кобальта (хлоридов или нитратов) с образованием M,Al-СДГ с интеркалированными хлорид- или нитрат-ионами и последующем анионном обмене однозарядного иона на двухзарядный $[M(edta)]^{2-}$. Синтезированы и охарактеризованы M,Al-СДГ (M = Ni, Co), имеющие атомное отношение M/Al в металл-гидроксидном слое 0.6-1, с хлорид-, нитрат- или $[M(edta)]^{2-}$-ионами (M = Ni, Co, Cu) в межслоевом пространстве.
- На основании данных РФА для термолиза Li,Al-M(*edta*) предложена схема низкотемпературных структурных перестроек, включающая удаление межслоевых молекул воды с одновременной переориентацией комплексонат-ионов в межслоевом пространстве. Последующая дегидратация литий-алюминий-гидроксидных слоев приводит, по всей вероятности, к образованию связи между атомами кислорода комплекса $[M(edta)]^{2-}$ и катионами металлов металл-оксидных слоев (Li, Al) при сохранении слоистого характера продукта (*grafting*).
- Показано, что при термолизе Li,Al-Cu(*edta*) образующиеся в объеме частицы меди имеют форму линз.
- Впервые исследовано термическое разложение M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co). Показано, что оно протекает в 3 этапа: удаление межслоевой и адсорбированной воды (до 200°C), дегидратация металл-гидроксидных слоев (200-300°C) с формированием рентгеноаморфной фазы, и разложение органического комплекса (выше 300°C). Образование суперпарамагнитных частиц никеля и кобальта, а также их оксидов, наблюдается выше 325°C для M = Ni и 350°C для M = Co.
- Показано, что введение в состав металл-гидроксидного слоя СДГ катионов переходных металлов влияет на размер и морфологию получаемых при термолизе НРМЧ. Так, термолиз Ni,Al-Ni(*edta*) приводит к образованию двух типов частиц никеля: сферических со средним размером ~4 нм при температурах выше 325-350°C и смеси изотропных и анизотропных частиц при температурах выше 350°C. Предположительно, образование анизотропных частиц связано с восстановлением катионов никеля, исходно входящих в состав металл-гидроксидных слоев, через этап формирования оксида никеля. Термолиз Co,Al-Co(*edta*) при температурах 350-500°C приводит к образованию смеси мелких изотропных частиц кобальта преимущественно с размерами 2-4 нм, а также оксида кобальта.
- Исследование разложения M,Al-СДГ (M = Ni, Co) с интеркалированными хлорид-ионами показало, что на начальном этапе (до 200°C) удаляется межслоевая вода, выше 200°C начинается дегидратация металл-гидроксидных слоев, приводящая при 300-350°C к образованию рентгеноаморфного продукта, выше 500°C происходит удаления хлорид-иона, предположительно, в виде HCl с образованием в качестве конечных продуктов алюмината и оксида никеля в случае M = Ni и алюмината кобальта в случае M = Co.
- Масс-спектрометрические исследования газообразных продуктов термолиза, образующихся при пиролизе $Na_2M(edta) \cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu), показали, что стабильность комплексонат-ионов убывает в следующем ряду: $Na_2[Ni(edta)]$ (325°C) > $Na_2[Co(edta)]$ (315°C) > $Na_2[Cu(edta)]$ (240°C). Показано, что в случае M = Co промежуточным продуктом термолиза является карбид кобальта Co_2C.
- Показано, что при термолизе M,Al-M(*edta*) на поверхности наночастиц металлов образуются графитоподобные отложения, стабилизирующие частицы.

Научная и практическая значимость. Предложен метод синтеза СДГ M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co), основанный на взаимодействии ГАКН с водными растворами солей двухвалентных металлов (хлоридов или нитратов) с образованием M,Al-X (X = Cl, NO_3) и последующем анионном обмене однозарядного иона на двухзарядный $[M(edta)]^{2-}$. Полученные СДГ имеют атомное отношение металлов в слое M/Al = 0.6-1. Методика представляет интерес для специалистов, работающих в области синтеза СДГ и их производных.

Предложен новой вариант получения нанокомпозитов, содержащих ультрадисперсные частицы переходных металлов, который позволяет варьировать размер и морфологию получаемых НРМЧ путем введения в состав металл-гидроксидных слоев СДГ катионов переходных металлов. Полученные результаты могут быть использованы для целенаправленного получения новых функциональных материалов, находящих широкое практическое применение в качестве поглотителей электромагнитного излучения, компонентов магнитных жидкостей, магнитных носителей лекарственных препаратов и др.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, сопоставимы с мировыми, а по ряду позиций опережают зарубежный уровень. Использование неорганических матриц для получения наночастиц и их последующей стабилизации *in situ* получило известность только в последнее десятилетие. Часть исследований проведена совместно с Оксфордским университетом (Лабораторией неорганической химии) и Университетом г. Лидс (Великобритания), Университетом Пьера и Марии Кюри (Париж, Франция), Институтом катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, являющихся признанными лидерами в научных исследованиях в области химии и физики.

Основная часть диссертации выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в лаборатории интеркаляционных и механохимических реакций. Работа проведена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №02-03-32066 «Темплатный синтез монодисперсных наноразмерных частиц металлов в неорганических матрицах и исследование их морфологических и магнитных характеристик», №03-03-32216 «Топотаксиальный метод синтеза слоистых двойных гидроксидов», № 06-03-32107-а «Интеркаляционный синтез и физико-химические свойства нанодисперсных ферромагнитных систем и лекарственных форм на основе слоистых двойных

гидроксидов»), программы президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов» проект № 8.21, интеграционного проекта СО РАН (№ 38), гранта CRDF NO-008-X1.

Защищаемые положения.

1. Методика синтеза M,Al-СДГ (M = Ni, Co), содержащих $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве, с атомным отношением металлов в слое M/Al = 0.6-1, включающая взаимодействие гидроалюмокарбоната натрия $NaAl(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$ с водными растворами MX_2 (X = Cl, NO_3) с образованием M,Al-СДГ с интеркалированными хлорид или нитрат-ионами и последующий анионный обмен однозарядного иона на комплексонат-ион $[M(edta)]^{2-}$.
2. Схема термического разложения M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co), включающая удаление межслоевой воды, дегидратацию металл-гидроксидных слоев с образованием оксидов и их дальнейшее восстановление до металлической фазы, деструкцию комплексов $[M(edta)]^{2-}$, приводящую к образованию мелких изотропных металлических частиц.
3. Способ регулирования размеров и морфологии наноразмерных частиц металлов, образующихся при термическом разложении в вакууме СДГ, содержащих комплексы $[M(edta)]^{2-}$, путем введения в состав металл-гидроксидных слоев катионов переходных металлов.
4. Экспериментальное доказательство наличия графитоподобного продукта на поверхности частиц переходных металлов, полученных при термолизе M,Al-СДГ (M = Ni, Co), содержащих $[M(edta)]^{2-}$, образование которого может быть связано с протеканием карбидного цикла (образование и распад карбидов переходных металлов).

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, кафедры химии твердого тела НГУ, а также на различных всероссийских и международных форумах: 6-м междунар. русско-корейском симп. KORUS-2002 (Новосибирск, 2002), 1-ой Междунар. шк.-конф. мол. уч. по катализу (Новосибирск, 2002), X Азиатско-Тихоокеанском семинаре APAM (Новосибирск, 2003), IX и X междунар. семинарах по соединениям включения ISIC-9 (Новосибирск, 2003; Казань, 2005), III и IV семинарах СО РАН–УрО РАН (Новосибирск, 2003; Екатеринбург, 2004), IV Нац. конф. РСНЭ-2003 (Москва, 2003), конф. Европейского керамического общества «Наночастицы, наноструктуры и нанокомпозиты» (Санкт-Петербург, 2004), междунар. конф. по химии твердого тела (Прага, 2004), II и III междунар. симп. «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2002, 2004), Междунар. конф. «Современное развитие магнитного резонанса» (Казань, 2004), Всеросс. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004» (Екатеринбург, 2004), I Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2005), Всеросс. конф. инновац. проектов асп. и студ. «Индустрия наносистем и материалы» (Зеленоград, 2005), VII Всеросс. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (г. Ершово, Московская область, 2005), XVIII Всеросс. симп. “Современная химическая физика” (г. Туапсе, 2006).

Личный вклад автора.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2001-2006 гг. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. В получении и обсуждении некоторых результатов работы принимали участие сотрудники ИХТТМ СО РАН: к.х.н. К. А. Тарасов, инж. Л. Э. Чупахина, к.х.н. Р. П. Митрофанова, д.х.н. Б. Б. Бохонов, О. А. Садовский, асп. Ю. М. Каменецкий; сотрудники ИК СО РАН: к.ф.-м.н. М. М. Юликов, д.ф.-м.н. В. Ф. Юданов, к.ф.-м.н. О. Н. Мартьянов, И. С. Аборнев; R. Beaunier (Университет Пьера и Марии Кюри, Франция).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 28 работ, включая 5 статей в рецензируемых российских журналах и 23 тезисов докладов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 172 страницы, включая 85 рисунков и 11 таблиц. Библиография содержит 280 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, показаны новизна и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены методы получения наноразмерных частиц, в том числе, стабилизированных в различных средах. Рассмотрены строение и термическая устойчивость комплексонатов и карбоксилатов металлов. Охарактеризованы способы получения, структурные и термические свойства СДГ. Проанализирована литература, в которой приводятся результаты использования СДГ, интеркалированных металл-содержащими комплексами, в качестве прекурсоров для получения нанокомпозитных материалов.

Во второй главе изложены экспериментальные методики, использованные в работе. Общая схема эксперимента, включающая синтез производных СДГ, содержащих комплексонаты переходных металлов, приведена на рис. 1. На первом этапе были синтезированы СДГ, содержащие хлорид- или нитрат-ионы в межслоевом пространстве, на втором этапе проводился анионный обмен однозарядных ионов на комплексонат-ионы $[M(edta)]^{2-}$.

Для синтеза исходных Ni,Al- и Co,Al-СДГ был использован метод, основанный на взаимодействии гидроалюмокарбоната натрия (ГАКН) $NaAl(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$ с водными растворами солей соответствующих металлов. Синтез $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot nH_2O$ осуществлялся по известной методике, включающей интеркаляцию солей лития в гидроксид алюминия [2]. На втором этапе синтеза осуществляли обработку СДГ водными растворами комплексонатов $Na_2M(edta)$ (M = Ni, Co, Cu).

Термическое разложение соединений Li,Al-M(*edta*), M,Al-M(*edta*) (получены из M,Al-Cl), M,Al-Cl и $Na_2M(edta) \cdot nH_2O$ проводили в кварцевой ячейке при непрерывной откачке форвакуумным насосом до вакуума порядка

1-4 Па. Образец нагревался до необходимой температуры в течение 1 ч и выдерживался при этой температуре 2 ч.

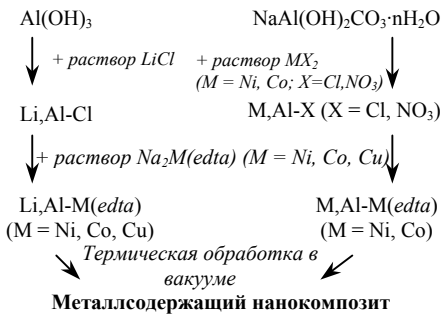


Рис. 1. Общая схема эксперимента.

Содержание металлов определяли методом ААС на приборе Saturn-2M или трилонометрическим титрованием, хлорид-ион определяли меркуриметрическим титрованием. Содержание C, H и N определяли на приборе Carlo Erba 1106. РФА осуществлялся на дифрактометрах ДРОН-3, D8Discover фирмы Bruker (CuK_α излучение) и ДРОН-4 (CoK_α излучение). ИК-спектры записывали на спектрометре Vector 22 фирмы Bruker, Scimitar FTS 2000, Specord-75IR, образцы готовили в виде таблеток в KBr.

Термический анализ проводили на приборе STA 449C Jupiter фирмы Netsch в корундовых тиглях в атмосфере гелия со скоростью нагрева 5-10°/мин. Состав газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении, исследовали на высоковакуумной установке проточного типа с масс-спектрометром MX-7303.

Для уточнения температуры образования и оценки размера металлических наночастиц использовались методы ферромагнитного резонанса (ФМР), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и электронной микроскопии (ВРЭМ). Спектры ФМР снимали на ЭПР-спектрометре Bruker ER-200D при температурах 300 и 78 К, а также с использованием ЭПР-спектрометра X-диапазона Radiopan SE/X 2547 (с резонатором типа TE_{102}). Эксперименты по МУРР выполнялись с применением синхротронного излучения на станции «Дифракционное кино» накопительного кольца ВЭПП-3 (Центр СИ при ИЯФ СО РАН). Снимки ВРЭМ были получены на приборах Jeol JEM2000FXII и Jeol 100CXII. Исследования методом СЭМ проводились на приборе FG-SEM. Удельная поверхность определялась методом БЭТ.

<u>В третьей главе</u> представлены результаты синтеза и исследования свойств СДГ, полученных при взаимодействии ГАКН с водными растворами хлоридов и нитратов никеля и кобальта и последующего обмена однозарядного аниона (хлорид- или нитрат-) на двухзарядный $[M(edta)]^{2-}$. Впервые возможность получения СДГ при взаимодействии ГАКН с водными растворами солей была показана Томиловым в [5].

Суспензия ГАКН выдерживалась в водных растворах MX_2 (M = Ni, Co; X = Cl, NO_3) с концентрацией 0.14-0.35 М при температурах 75°C и 95°C в течение различного времени. Взаимодействие хлорида никеля с ГАКН при 95°C приводит к появлению на рентгенограммах кратных друг другу уширенных рефлексов с d/n = 7.52, 3.77, 2.51 Å (рис. 2). Кратность рефлексов говорит о слоистом характере образующегося соединения. Величины межплоскостных расстояний, а также данные химического анализа, свидетельствуют

об образовании хлоридсодержащей формы двойного гидроксида. Увеличение времени взаимодействия приводит к уменьшению интенсивности рефлексов ГАКН и увеличению интенсивности рефлексов фазы СДГ. Согласно данным РФА, при температуре 95°C при временах взаимодействия более 4 ч происходит полное превращение ГАКН в фазу СДГ (рис. 2).

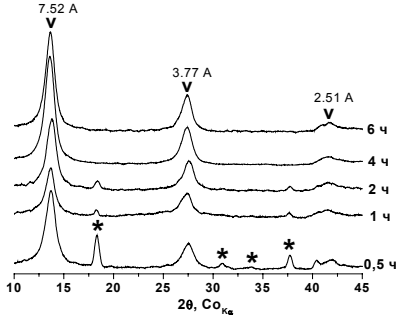


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия ГАКН с водными растворами хлорида никеля при 95°C. (над рефлексами указаны межплоскостные расстояния).

* - ГАКН, v – СДГ

Подобные эксперименты были проведены и для взаимодействия водных растворов нитратов никеля и кобальта, а также хлорида кобальта с ГАКН. В результате этих экспериментов были получены образцы M,Al-СДГ, содержащие хлорид или нитрат-ионы в межслоевом пространстве, с атомным отношением в слое M/Al = 0.6-1 (M = Ni, Co), которые практически невозможно получить другими известными методами.

Вторым этапом синтеза была обработка СДГ вида M,Al–X (M = Ni, Co; X = Cl, NO_3) водными растворами натриевых солей комплексов $Na_2[M(edta)]$ (M = Co, Ni, Cu), которая сопровождалась анионным замещением хлорид- или нитрат-ионов комплексонат-ионами $[M(edta)]^{2-}$. По данным РФА взаимодействие M,Al-X с водными растворами $Na_2M(edta)$ (M = Ni, Co, Cu) приводит к исчезновению рефлексов, характерных для исходных M,Al-X, и появлению новых интенсивных и кратных друг другу рефлексов, сдвинутых в область меньших углов (рис. 3). Это свидетельствует о слоистом характере продуктов обмена. Химические формулы, записанные в рамках классической модели СДГ (все октапустоты, образованные плотноупакованными гидроксид-ионами, заняты катионами металлов), и толщины слоевых пакетов впервые синтезированных СДГ, содержащих $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве, приведены в табл. 1 (в межслоевое пространство для баланса зарядов помещены дополнительные гидроксид-ионы).

Таблица 1. Химические формулы и толщины слоевых пакетов некоторых синтезированных СДГ (межслоевые молекулы воды не указаны).

M,Al-СДГ	Исх. анион	основной анион A^{n-}	состав (согласно элементному анализу)	слоевой пакет d,Å
Ni,Al-	NO_3^-	$[Ni(edta)]^{2-}$	$[Ni_{0.41}Al_{0.59}(OH)_2][\{Ni(edta)\}_{0.15}(OH)_{0.29}]$	13.8
Ni,Al-	NO_3^-	$[Co(edta)]^{2-}$	$[Ni_{0.41}Al_{0.59}(OH)_2][\{Co(edta)\}_{0.15}(OH)_{0.29}]$	13.8
Ni,Al-	NO_3^-	$[Cu(edta)]^{2-}$	$[Ni_{0.40}Al_{0.60}(OH)_2][\{Cu(edta)\}_{0.15}(OH)_{0.30}]$	13.6
Co,Al-	Cl^-	$[Co(edta)]^{2-}$	$[Co_{0.46}Al_{0.54}(OH)_2][\{Co(edta)\}_{0.13}(OH)_{0.28}]$	14.1
Ni,Al-	Cl-	$[Ni(edta)]^{2-}$	$[Ni_{0.47}Al_{0.53}(OH)_2][\{Ni(edta)\}_{0.17}(OH)_{0.19}]$	14.1

Из таблицы 1 видно, что процесс интеркаляции комплексных ионов $[M(edta)]^{2-}$ в структуру исходных СДГ на место Cl^- или NO_3^- ведет к

увеличению межслоевого расстояния до ~ 9 Å (d_{002} ~ 14 Å за вычетом толщины металл-гидроксидного слоя 4.8 Å), что соответствует определенной ориентации комплекса в межслоевом пространстве. Это качественно аналогично модели, предложенной в [2] (рис. 4).

Сохранение целостности комплекса при его интеркаляции в структуру СДГ подтверждается спектроскопическими исследованиями. Так, данные ИК-спектроскопии, приведенные в табл. 2, позволяют говорить о близости спектральных характеристик, относящихся к $[M(edta)]^{2-}$, в исходных солях $Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ и содержащихся в СДГ.

Таким образом, совокупность данных химического и рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроскопии, позволяет сделать вывод о том, что процесс анионного обмена приводит к замещению однозарядных ионов на комплексонат-ионы $[M(edta)]^{2-}$, последние из которых сохраняют свою целостность и не разрушают слоистую структуру СДГ в процессе синтеза.

Табл. 2. Отнесение некоторых полос колебаний на ИК-спектрах исходных M,Al-X, $Na_2M(edta)$ и продуктов их взаимодействия M,Al-M(*edta*).

Соединение	ν, см$^{-1}$				
	ν(CH)	$\nu(CO)_{ас.}$	$\nu(CO)_{сим}$	ν(CN)	ν(Al-O)/ $\delta(AlO_6)$
$Na_2Ni(edta)\cdot 3{,}3H_2O$	2950	1605	1400, 1390	1105	-
$Na_2Co(edta)\cdot 2{,}6H_2O$	2950	1600	1395	1125, 1110	-
$Na_2Cu(edta)\cdot 2{,}7H_2O$	2930	1605	1390	1130, 1120	-
$Ni,Al\text{-}NO_3$	-	-	-	-	690/530
Ni,Al-[Ni(*edta*)]	2977, 2930	1585	1396	1109	728/537
Ni,Al-[Co(*edta*)]	2930	1598	1399	1106	724/532
Ni,Al-[Cu(*edta*)]	2973, 2933	1600	1396	1102, 1085	724/537
Ni,Al-Cl	-	-	-	-	733/534
Ni,Al-[Ni(*edta*)]	2928	1597	1400	1101, 1120	723/544
Co,Al-Cl	-	-	-	-	729/531
Co,Al-[Co(*edta*)]	2935	1604	1406	1101, 1117	725/534

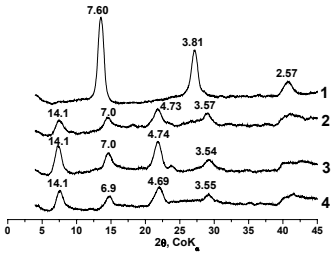


Рис. 3. Рентгенограммы Co,Al-Cl (1) и продуктов его взаимодействия с $Na_2M(edta)$ (M = Co (2), Cu (3), Ni (3)).

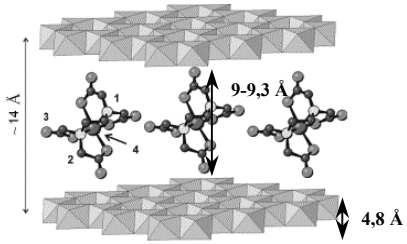


Рис. 4. Схематическое представление структуры СДГ: расположение металл-гидроксидных слоев и комплексонат-ионов $[M(edta)]^{2-}$.
1 – N, 2 – C, 3 – O, 4 – M

<u>В четвертой главе</u> приведены данные исследований термолиза Li,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co, Cu) и M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co), кроме того, для понимания превращений, происходящих при термолизе, изучено термическое разложение СДГ M,Al-Cl (M = Ni, Co) и натриевых солей комплексонатов металлов $Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu).

Термическое разложение **M,Al-Cl (M = Ni, Co),** исследованное с помощью РФА и термического анализа, включает три основных этапа: на первом этапе в области 50-200°C удаляются межслоевые молекулы воды, на втором – выше 200°C начинается дегидратация металл-гидроксидных слоев, которая приводит к образованию рентгеноаморфного продукта при 300-350°C. Третий этап (выше 500°C) включает удаление хлорид-иона в газовую фазу, по-видимому, в виде HCl. Кристаллическими продуктами термолиза являются оксид и алюминат никеля в случае Ni,Al-Cl и алюминат кобальта $CoAl_2O_4$ в случае Co,Al-Cl.

Процесс термолиза **$Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu)** можно разделить на две основные стадии. На первой стадии (до 200°C) происходит удаление кристаллизационной воды и перестройка кристаллической структуры при сохранении целостности комплексонат-иона. На второй – происходит деструкция органического комплекса с образованием продуктов разложения. Температура начала второго этапа по данным масс-спектрометрии газообразных продуктов термолиза изменяется в следующей последовательности: $Na_2[Ni(edta)]$ (325°C) > $Na_2[Co(edta)]$ (315°C) > $Na_2[Cu(edta)]$ (240°C). Экспериментальные данные позволяют предполагать, что для комплексонатов никеля и кобальта деструкция на втором этапе в интервале температур 300 – 400°C включает в себя два параллельно протекающих процесса. Во-первых, происходит деструкция *edta* с отщеплением органических фрагментов. Во-вторых, происходит восстановление катионов металла с образованием металлических наночастиц, которые реагируют с углеродсодержащими молекулами с образованием соответствующих карбидов металлов (рис. 5).

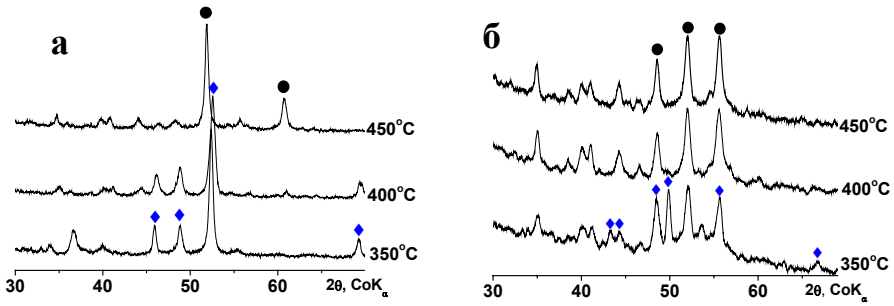


Рис. 5. РФА продуктов термолиза $Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ (M = Ni (а), Co (б)).
♦ - Ni_3C (а), Co_2C (б); • - Ni (а), Co (ГПУ) (б); необознач. рефлексы – Na_2CO_3.

При T ≥ 400°C карбиды разлагаются с образованием металлических частиц и углерода, который, по-видимому, покрывает их поверхность. Полученные данные согласуются с [2], где на снимках ВРЭМ разложенного при 450°C Na_2Co(*edta*) были обнаружены менее контрастные выделения на поверхности кобальтовых частиц. Термолиз медного комплексоната также протекает в две стадии: на масс-спектрометрических кривых газообразных продуктов термолиза наблюдаются два максимума выделения CO и CO_2 (235°C и 370°C), что приводит к образованию металлической меди уже при 250°C. Конечными кристаллическими продуктами термолиза при разложении всех исследованных комплексонатов являются карбонат натрия и металл. По уширению рентгеновских пиков была сделана оценка размеров металлических частиц, которая составила ~30 нм для никеля, ~50 нм для кобальта и ~25 нм для меди. Образовавшиеся при термолизе металлические наночастицы находятся в стабилизирующей рентгеноаморфной углеродсодержащей оболочке, поскольку композиты стабильны к действию кислорода воздуха и воды.

По данным метода ФМР в образцах Na_2Ni(*edta*)·nH_2O, прокаленных выше 350-400°C, был зарегистрирован эффект намагничивания, что говорит о присутствии в них крупных ферромагнитных частиц. Помимо этого, в спектре наблюдалась узкая линия большой интенсивности с шириной 10-15 Э и g-фактором ~ 2.004, интерпретированная, как ЭПР-сигнал углеродных отложений полиароматической природы, которые образовались при термолизе $[Ni(edta)]^{2-}$. Термолиз Na_2Co(*edta*)·nH_2O при температурах выше 300°C также приводит к образованию крупных ферромагнитных частиц, что выражается в спектрах ФМР в виде широких бесструктурных линий.

Термолиз исходных **Li,Al-M(e*dta*) (M = Cu, Ni, Co)** приводит к уменьшением величины слоевого пакета с 14.8 Å до 12.0-12.8 Å (рис. 7, рис. 8, рис. 10). На этом этапе удаляются молекулы межслоевой воды и, по-видимому, происходит переориентация комплексов $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве. Также отмечается уширение базальных рефлексов, что может говорить о диспергировании вещества вдоль плоскостей спайности.

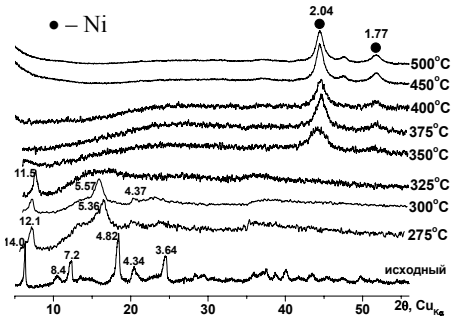


Рис. 7. Рентгенограммы Li,Al-Ni(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме.

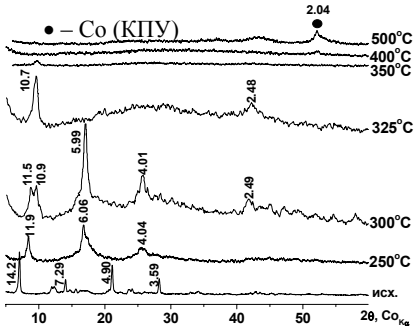


Рис. 8. Рентгенограммы Li,Al-Co(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме.

Дальнейшее повышение температуры термолиза выше 300°C приводит к дегидратации металл-гидроксидных слоев $[LiAl_2(OH)_6]^+$ и исчезновению кратных базальных рефлексов. На рентгенограммах образцов, разложенных при 325°C (M = Ni), 325°C (M = Co), 275°C (M = Cu), присутствует единственный рефлекс в области малых углов с d/n = 11.5, 10.7, 10.9-10.4 Å, соответственно. Наличие этого рефлекса говорит о существовании упорядоченности в направлении, перпендикулярном к металл-кислородным слоям. Это может быть связано с вхождением атомов кислорода комплекса $[M(edta)]^{2-}$ в координационное окружение атомов металлов металл-оксидных слоев (Li, Al). Такое явление при термическом разложении двойных гидроксидов известно как *grafting* и наблюдалось, например, в работе [6]. Логично предположить, что такая фиксация анионных комплексов между металл-оксидными фрагментами происходит за счет атомов кислорода карбоксильных групп, которые непосредственно не входят в первую координационную сферу металла.

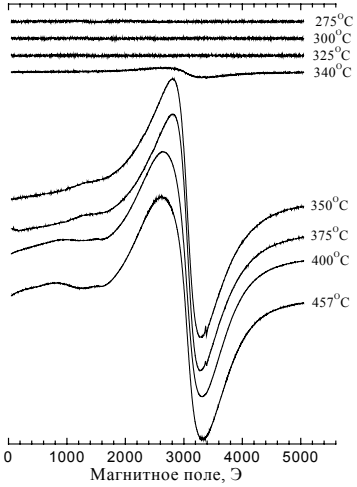


Рис. 9. ФМР-спектры Li,Al-Ni(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме.

Увеличение температуры выше 325°C в случае M = Ni приводит к деструкции анионов $[Ni(edta)]^{2-}$ с выделением газообразных продуктов и образованию в твердой фазе никеля в ГЦК модификации. Образование никеля в разложенных образцах фиксируется также в спектрах ФМР (рис. 9). Так, сигнал ФМР фиксируется для образцов Li,Al-Ni(*edta*), разложенных при 340°C и выше. Ширина линии, ее положение вблизи g-фактора никеля, а также ее форма, свидетельствуют о сферической форме образовавшихся частиц и указывают на достаточно однородное распределение частиц по размерам 4-5 нм. Эта величина согласуется с размерами, найденными ранее из электронно-микроскопических измерений, МУРР и уширения дифракционных пиков [2]. Присутствие в спектре магнитного резонанса образцов, полученных при 350°C и 375°C, узкой (ширина ~10 Э) линии небольшой интенсивности свидетельствует о появлении коксоподобного продукта, находящегося вдали от ферромагнитных частиц. При более высоких температурах этот сигнал исчезает, что можно объяснить уширением линий поглощения коксовых отложений за счет наличия локальных магнитных полей от ферромагнитных частиц.

В случае Li,Al-Co(*edta*) при нагревании выше 350°C происходит образование рентгеноаморфной фазы (рис. 8). Появление слабого уширенного рефлекса, отнесенного к кобальту в ГЦК упаковке, наблюдается только при 400°C. Однако по данным ФМР образование ферромагнитной фазы происходит уже при 375°C, причем форма линии поглощения свидетельствует об

образовании частиц кобальта с размерами не менее 10-15 нм. В ФМР-спектре при этих температурах присутствует также узкая линия, обусловленная сигналом ЭПР коксовых отложений. Как было показано, в диапазоне температур 250-360°С ЭПР-сигнал Co^{2+} сохраняется практически без изменений, что позволяет сделать вывод о сохранении координационного окружения катиона кобальта до этих температур. Этим, по-видимому, и объясняется различие по температурам между началом разложения комплекса (~300°С по данным [2]) и образованием фазы металла (375°С). При более высоких температурах катионы кобальта взаимодействуют с образующимися газообразными и твердыми продуктами пиролиза с формированием частиц кобальта, имеющих, по приведенным в [2] данным ВРЭМ, форму дисков.

В отличие от рассмотренных выше систем, образование фазы металлической меди по данным РФА наблюдается уже при 220°С (рис. 10). Интересно, что при этой температуре слоистая система еще сохраняет свою целостность. По данным ЭПР-спектроскопии интенсивность присутствующей в спектре исходного Li,Al-Cu(*edta*) анизотропной линии ЭПР ионов меди с повышением температуры термолиза до 250°С резко уменьшается. Кроме того, при этой температуре в ЭПР-спектре появляется сигнал, свидетельствующий об образовании в твердой фазе молекул полиароматической природы.

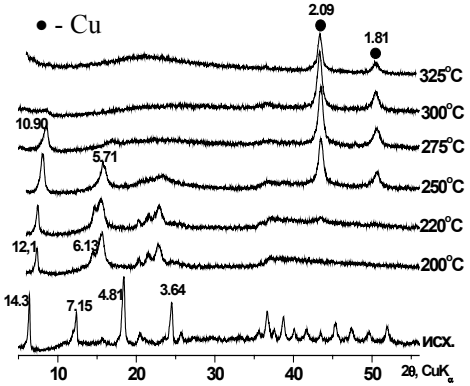
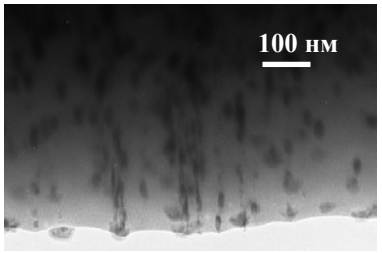
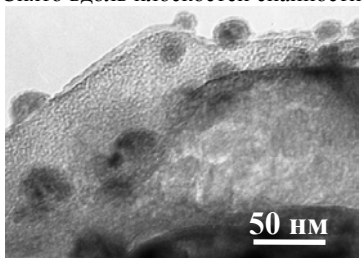


Рис. 10. Рентгенограммы Li,Al-Cu(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме.



Снято вдоль плоскостей спайности



Снято перпендикулярно плоскостям спайности

Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки продуктов термического разложения Li,Al-Cu(*edta*) в вакууме при 250°С.

Данные электронной микроскопии Li,Al-Cu(*edta*) свидетельствуют о том, что образующаяся при термическом разложении фаза меди выделяется на поверхности в виде изометричных частиц с размером от 20 до 50 нм, что согласуется с данными [2], в то время как в объеме частицы имеют форму линз (рис. 11). Диаметр линз варьируется от 20 до 50 нм, а их толщина составляет

примерно 10-15 нм. Необычная форма этих частиц говорит о том, что в ходе роста металлической фазы слоистая матрица проявляет себя в качестве реактора, в котором получающиеся частицы меди приобретают такую специфическую морфологию.

По данным ИК-спектроскопии в спектрах разложенных выше 325°С Li,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co, Cu) наблюдается значительное уменьшение интенсивности линий поглощения, отнесенных к колебаниям карбоксильных групп, C-N связей и CH_2-групп. При этом появляются полосы слабой интенсивности при 1516-1518 $см^{-1}$ и 3130-3145 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к появлению кратных C-C связей и образованию связей N-H вторичных амидов, входящих, в том числе, в состав лактамовых колец [7], способных образоваться при термических превращениях *edta*.

По данным термического анализа, представленным на рис. 12 и 13, при термолизе **M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co)** на начальном этапе в диапазоне 50-200°С наблюдаются эндоэффекты, соответствующие удалению межслоевых молекул воды. При повышении температуры происходит разрушение структуры, которое вызвано двумя процессами: дегидратацией металл-гидроксидных слоев (выше 200°С) и деструкцией органического комплекса (выше 300°С). На ДСК кривых это выражается протяженным эндоэффектом, максимум которого наблюдается при 405°С для Ni,Al-Ni*(edta)* и ~365°С для Co,Al-Co*(edta)*. По данным масс-спектрометрических измерений выделяющихся при термолизе газообразных продуктов интенсивное выделение CO (m/e = 28) и CO_2 (m/e = 44), вызванное разложением комплексов $[M(edta)]^{2-}$, начинается примерно при температурах ~300°С и 325°С. Выше этих температур также наблюдается выделение аммиака, что связано с деструкцией этилендиаминового фрагмента лиганда.

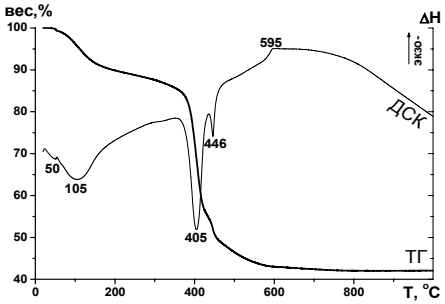


Рис. 12. Термограмма Ni,Al-Ni(*edta*).

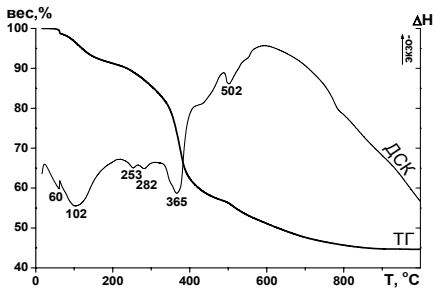


Рис. 13. Термограмма Co,Al-Co(*edta*).

Атмосфера – He, скорость нагрева – 10°/мин.

С другой стороны, как показывают результаты РФА, разрушение слоистой матрицы происходит уже при T > 250 (Co) и 300°С (Ni) (рис. 14, 15). Ниже этих температур на рентгенограммах наблюдаются кратные друг другу рефлексы, что свидетельствует о сохранении слоистой структуры. Наблюдаемый сдвиг рефлексов в область меньших углов связан с удалением межслоевой воды и, по-видимому, переориентацией комплекса внутри межслоевого пространства.

При температурах 340-450°С в случае Ni,Al-Ni(*edta*) на рентгенограммах появляются рефлексы, которые индицируются как (111) и (200) для никеля в ГЦК структуре, а также сильно уширенные рефлексы малой интенсивности, отнесенные к оксиду никеля. Заметное уширение рентгеновских пиков говорит о том, что металл находится в высокодисперсном состоянии (ОКР ~ 2-4 нм).

В случае Co,Al-Co(*edta*) при нагревании до 350°С на рентгенограмме появляются уширенные рефлексы, относящиеся к появлению металлического кобальта в ГЦК модификации и, предположительно, оксида кобальта CoO. При увеличении температуры до 500°С интенсивность рефлексов кобальта возрастает, что, по-видимому, вызвано увеличением количества восстановившегося кобальта и/или увеличением размера его частиц.

ИК-спектры продуктов термолиза M,Al-M(*edta*) показывают, что с увеличением температуры разложения значительно уменьшаются интенсивности полос поглощения, соответствующих $\nu(COO_{асс})$ (1600-1615 $см^{-1}$), $\nu(COO_{симм})$ (1380-1395 $см^{-1}$), C-H (2880-2975 $см^{-1}$), а также ν(OH) (3400-3600 $см^{-1}$). Это говорит о разрушении и удалении органической компоненты комплекса и разрушении металл-гидроксидных слоев.

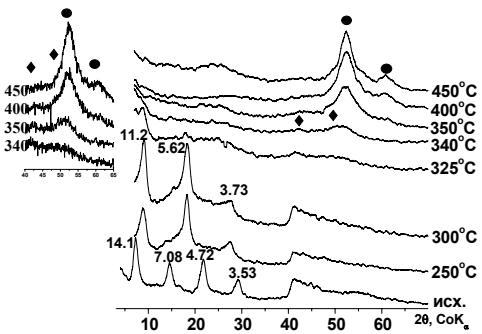


Рис. 14. Рентгенограммы Ni,Al-Ni(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме. Обозначения: • – Ni, ♦ – NiO.

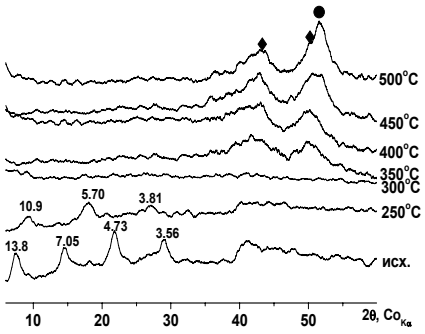


Рис. 15. Рентгенограммы Co,Al-Co(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме. Обозначения: • – Co (КПУ), ♦ – CoO.

Исследование продуктов термолиза Ni,Al-Ni(*edta*) методом ФМР показало, что сигнал ФМР появляется в спектрах разложенных образцов, прокаленных при 325°С и выше (рис. 16). В спектре этих образцов присутствует линия в области g-фактора никеля, отнесенная к присутствию частиц сферической формы. В спектре образца, разложенного при 350°С, появляется дополнительная линия в полях 1000-2000 Гс, которая становится хорошо видна в спектрах образцов, прокаленных при температуре 400-450°С. Появление данной линии связано с образованием металлических частиц с большой магнитной анизотропией, в данном случае наиболее значимый вклад дает поверхностная анизотропия. Таким образом, наиболее мелкие частицы имеют форму, приближенную к сферической (и нулевую поверхностную анизотропию), а по мере увеличения размера частиц, то есть при увеличении

температуры термолиза, их форма становится ближе к эллипсоидной. Оценка размера (усредненного диаметра) частиц дает 3-4 нм для изотропных частиц и 5-6 нм для анизотропных частиц. Предположительно, образование анизотропных частиц никеля может происходить за счет восстановления катионов никеля, исходно находящихся в металл-гидроксидных слоях продуктами термолиза (например, H_2, C или CO).

Исследование разложенных образцов Co,Al-Co(*edta*) показало, что сигнал ФМР появляется при температуре обработки 350°С. При увеличении температуры разложения до 400-500°С в спектрах ФМР регистрируется интенсивный сигнал, обусловленный наличием в образце ферромагнитной фазы. Форма кривой поглощения говорит о суперпарамагнетизме частиц. Оценка среднего размера частиц составила 3-4 нм.

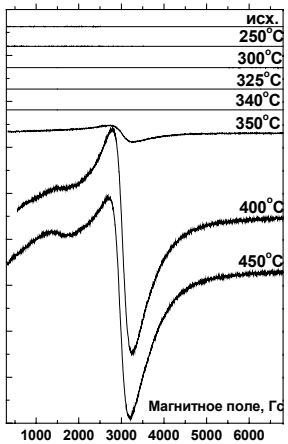


Рис. 16. ФМР спектры Ni,Al-Ni(*edta*) и продуктов его термолиза в вакууме.

Отсутствие в спектрах ФМР M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co), разложенных при различных температурах, сигнала, отнесенного к коксовым отложениям, можно объяснить тем, что углеродные отложения находятся вблизи частиц металла или на их поверхности.

Данные ФМР хорошо согласуются с данными МУРР, показавшими присутствие как частиц с эффективным диаметром ~4,4 нм, так и фракции, имеющей больший эффективный диаметр в случае Ni,Al-Ni(*edta*).

Для более подробного исследования морфологических характеристик продуктов термолиза M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co) была использована электронная микроскопия. В отличие от Li,Al-СДГ частицы исходного M,Al-СДГ (M = Ni, Co) имеют менее правильную форму, представляя собой «куски» из спаянных пластинок, а не гексагональные «пачки», как в случае Li,Al-СДГ. Это отличие в морфологии, по-видимому, связано с различием методов синтеза исходных матриц. При термическом разложении «куски» матрицы Ni,Al- и Co,Al-СДГ распадаются на более тонкие пластинки.

На снимке ВРЭМ (рис. 17) разложенного при 400°С Ni,Al-Ni(*edta*) видно, что частицы никеля имеют размеры ~5 нм и достаточно узкое распределение по размерам, что согласуется с данными других методов об образовании мелких изотропных частиц никеля. Частицы кобальта в среднем имеют малые размеры (2-4 нм) и равномерно распределены по матрице, однако, иногда встречаются и более крупные частицы с размером до 22 нм (статистическая обработка выборки дала средний размер ~3.5 нм). На рис. 18 заметно, что частицы кобальта покрыты слоем менее контрастного вещества (обозначено стрелками) толщиной 2-2.5 нм, имеющего межплоскостное расстояние ~3.3 Å. Это может быть отнесено к графитоподобным отложениям (d_{002} для графита равно 3.35 Å). Такие же отложения встречаются и в объеме рентгеноаморфной матрицы (вставка на рис. 18).

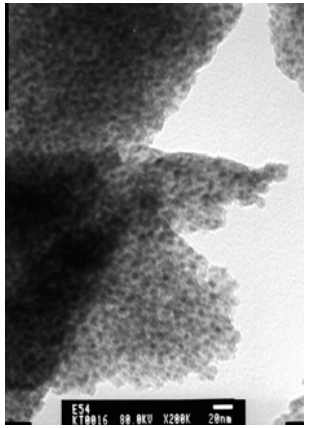


Рис. 17. Снимок ВРЭМ продукта термолиза в вакууме Ni,Al-Ni(*edta*) (400°C).

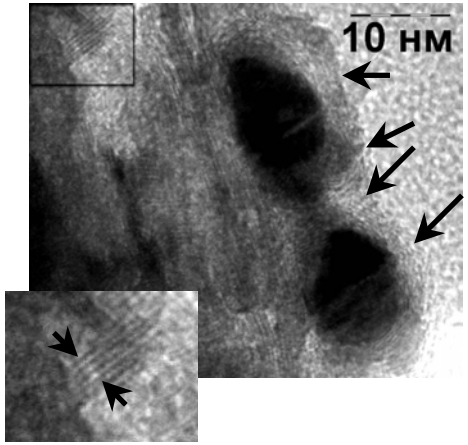


Рис. 18. Снимок ВРЭМ продукта термолиза в вакууме Co,Al-Co(*edta*) (400°C) (стрелками обозначены графитоподобные выделения на поверхности частиц).

В пятой главе на основании результатов проведенных исследований обсуждаются схемы термического разложения каждой из рассмотренных выше систем Li,Al-M(*edta*) и M,Al-M(*edta*), а также природа стабилизации металлических наночастиц.

Так, термическое разложение соединения M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co) в вакууме можно представить в виде следующей схемы. В области температур 50-200°C происходит удаление межслоевой воды и переориентация $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве, при этом происходит уменьшение межслоевого расстояния СДГ. Выше 250°C начинается дегидратация металл-гидроксидных слоев с образованием рентгеноаморфной фазы при 325°C в случае M = Ni и при 300°C в случае M = Co. Деструкция комплексов $[M(edta)]^{2-}$ начинаются при температуре 300-325°C. Появление фазы металла, а также его оксида, для обеих систем на рентгенограммах наблюдается при температурах 340-350°C. Предполагается, что образование оксидной фазы происходит в результате дегидратации металл-гидроксидных слоев, далее она постепенно восстанавливается до металлической фазы газообразными и/или твердыми продуктами пиролиза *edta*.

Таким образом, при термолизе Ni,Al-Ni(*edta*) при 325-350°C образуются мелкие изотропные частицы никеля, а повышение температуры разложения выше 350°C по данным ФМР приводит к появлению анизотропных частиц, чего не наблюдалось при термолизе Li,Al-Ni(*edta*). Образование анизотропных частиц, по-видимому, происходит в результате восстановления катионов никеля металл-оксидных слоев. Для проверки этого предположения был синтезирован Ni,Al-СДГ, содержащий фталат-ион $-(C_6H_4(COO)_2)$ в межслоевом пространстве. Термолиз этого соединения в вакууме при 500°C привел к

образованию продукта, содержащего частицы никеля, которые согласно данным ФМР оказались преимущественно анизотропными. Это доказывает возможность восстановления слоевых катионов никеля органическим фрагментом лиганда и образования анизотропных по форме частиц.

Для Co,Al-Co(*edta*) образование ферромагнитной фазы, а также фазы оксида кобальта, начинается при температуре разложения 350°C. Образующиеся частицы металла обладают преимущественно сферической формой и размерами 2-4 нм, анизотропных частиц в данном случае обнаружено не было. Образование частиц кобальта при термолизе Co,Al-Co(*edta*) происходит при более низкой темпеартуре, чем при разложении Li,Al-Co(*edta*). Это связано, по-видимому, с восстановлением «слоевых» катионов кобальта продуктами пиролиза *edta*. Также наблюдаются заметные различия и в морфологии частиц: в результате термолиза Li,Al-Co(*edta*) образуются достаточно крупные, анизотропные частицы кобальта с размерами (20-200 нм) [2].

Более детальные исследования, проведенные в этой работе, выявили и некоторые особенности термолиза Li,Al-M(*edta*) в низкотемпературной области. В частности, на основании данных РФА сделано предположение о переориентации комплексонат-ионов $[M(edta)]^{2-}$ на этапе удаления межслоевых молекул воды (до 200°C). При дальнейшем нагревании происходит дегидратация металл-гидроксидных слоев с сохранением упорядоченности перпендикулярно образующимся металл-оксидным слоям, что может объясняться вхождением атомов кислорода анионов $[M(edta)]^{2-}$ в координационное окружение атомов металлов металл-оксидных слоев *(grafting)*. Также было показано, что термолиз Li,Al-Cu(*edta*) приводит к образованию медных частиц линзовидной формы в толще рентгеноаморфной матрицы, это еще раз подтверждает возможность использования СДГ для получения частиц пластинчатой морфологии.

Следует отметить, что несмотря на ультравысокую дисперсность, металлическая компонента во всех исследованных системах обладает высокой стабильностью по отношению к кислороду воздуха. Следует выделить два компонента, способных изолировать частицы от окружающей среды. Первый – это графитоподобный или полимерный продукт, покрывающий непосредственно поверхность металлических частиц. Второй – рентгеноаморфный алюминатный остаток, который выступает в роли матрицы, в объеме которой диспергированы частицы. Наличие графитоподобной оболочки было экспериментально доказано выше методами ЭПР-спектроскопии и ВРЭМ. Помимо этого, при удалении металла и алюмината лития кислотой из композита, полученного при прокаливании в вакууме при 500°C Li,Al-Ni(*edta*), на рентгенограмме твердого остатка был обнаружен рефлекс небольшой интенсивности и широкое гало под ним с d/n = 3.34 Å, отнесенные к графиту. Для выявления стабилизирующего влияния углеродной оболочки полученные композиты обрабатывались водой и водными растворами солей лития. Было показано, что при обработке композитов, полученных при прокаливании Li,Al-M(*edta*) (M = Ni,Co), рентгеноаморфный алюминат восстанавливает свою структуру до Li,Al-СДГ, в то время как

основная часть металла остается в неокисленном состоянии. При обработке разложенных M,Al-M(*edta*) водой было показано, что она приводит к образованию кристаллического тригидроксида алюминия, а значительная часть металлических частиц сохраняет свои свойства.

Возможным путем образования графита на поверхности металлических частиц при таких низких температурах является разложение промежуточных продуктов – карбидов металлов (Ni, Co), которые при 400°C являются метастабильными. Возможность их образования была продемонстрирована при исследовании термолиза солей $Na_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co). Не исключено также, что образование графеновых кластеров может происходить в результате каталитических процессов с участием газообразных продуктов пиролиза на поверхности алюминий-кислородных фрагментов.

Цитированная литература.

[1] В. П. Исупов, К. А. Тарасов, Л. Э. Чупахина и др.// ДАН. – 1994. – Т. 336, № 2. – С. 209–211.
[2] К.А Тарасов. Двойные гидроксиды алюминия и лития с комплексами ЭДТА переходных металлов как прекурсоры для синтеза нанофазных металлсодержащих систем. – Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Новосибирск. – ИХТТМ СО РАН. – 2001.
[3] А.В Лукашин. Синтез и свойства наноструктур на основе слоистых двойных гидроксидов. – Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Москва. – МГУ. – 2001.
[4] A.Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa et al. // Cat. Lett. – 2001. – V. 77, No.1–3. – P. 75-86.
[5] Н. П. Томилов, В. С. Ивашина, А. С. Бергер // Изв. СО АН СССР. – 1984. – Сер.хим.наук. – № 2. – С. 48–53.
[6] T. Stanimirova et al. // J. Mater. Sci. – 1999. – V. 34. – P. 4153–4161.
[7] Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд. иностр. лит. – 1963. – 590 с.

Полученные результаты и выводы.

1. Разработана методика синтеза M,Al-СДГ (M = Ni, Co), с отношением металлов в слое 0.6-1, содержащих $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве. Методика основана на взаимодействии гидроалюмокарбоната натрия $NaAl(OH)_2CO_3$ с водными растворами солей MX_2 (X = Cl, NO_3) с образованием M,Al-СДГ, интеркалированных хлорид- или нитрат-ионами, и последующем анионном обмене однозарядного иона на двухзарядный $[M(edta)]^{2-}$.
2. Впервые синтезированы и охарактеризованы M,Al-СДГ (M = Ni, Co), с атомным отношением в слое M/Al = 0.6-1, с хлорид, нитрат- или $[M(edta)]^{2-}$-ионами (M = Ni, Co, Cu) в межслоевом пространстве.
3. При исследовании термолиза Li,Al-СДГ, содержащих $[M(edta)]^{2-}$, на основании данных РФА предложена модель низкотемпературных структурных перестроек, включающая на этапе удаления межслоевых молекул воды разворот анионов $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве, далее при дегидратации литий-алюминий-гидроксидных слоев происходит вхождение атомов кислорода анионов $[M(edta)]^{2-}$ в координационное окружение лития и алюминия металл-оксидных слоев при сохранении слоистого характера продукта (*grafting*).
4. Показано, что при термолизе Li,Al-Cu(*edta*) образующиеся в объеме частицы меди имеют форму линз.
5. Впервые исследовано термическое разложение M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co). Предложена схема разложения M,Al-M(*edta*) и образования НРМЧ, согласно которой до 200°C удаляется межслоевая вода, далее в интервале 200-300°C происходит дегидратация металл-гидроксидных слоев, выше 300°C происходит деструкция органического комплекса. Образование суперпарамагнитных частиц никеля и кобальта, а также их оксидов, наблюдается выше 325°C для Ni,Al-Ni(*edta*) и 350°C для Co,Al-Co(*edta*).
6. Показана возможность изменения размеров и морфологии наночастиц металла, образующихся при термолизе, за счет введения в состав металл-гидроксидных слоев СДГ катионов переходных металлов, способных к восстановлению (на примере систем M,Al-M(*edta*) (M = Ni, Co).
7. Показано, что при термолизе M,Al-СДГ (M = Ni, Co), содержащих хлорид-ионы в межслоевом пространстве, до 200°C удаляется межслоевая вода, выше 200°C начинается дегидратация металл-гидроксидных слоев, приводящая при 300-350°C к образованию рентгеноаморфного продукта. Выше 500°C происходит удаление хлорид-иона, предположительно, в виде HCl в газовую фазу с образованием в качестве конечных кристаллических продуктов алюмината и оксида никеля в случае Ni,Al-СДГ и алюмината кобальта в случае Co,Al-СДГ.
8. Исследовано термическое разложение $Na_2M(edta)\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) в вакууме. Показано, что термическая стабильность комплексонат-ионов убывает в ряду: $Na_2[Ni(edta)]$ (325°C) > $Na_2[Co(edta)]$ (315°C) > $Na_2[Cu(edta)]$ (240°C). В случае M = Co промежуточным продуктом термолиза является карбид кобальта Co_2C.
9. Показано, что при термолизе Li,Al- и M,Al-СДГ, содержащих $[M(edta)]^{2-}$ в межслоевом пространстве, на поверхности наночастиц переходных металлов образуются графитоподобные отложения, стабилизирующие частицы. Одним из возможных путей их образования является карбидный цикл (образование и разложение карбидов).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Темплатный синтез суперпарамагнитных частиц никеля при термическом разложении $[LiAl_2(OH)_6]_2[Niedta]\cdot 4H_2O$ / В. П. Исупов, К. А. Тарасов, Л. Э. Чупахина, Р. П. Митрофанова, Е. В. Старикова, М. М. Юликов, О. Н. Мартьянов, В. Ф. Юданов, А. Е. Ермаков, О. Б. Андреева // ДАН. – 2003. – 391, №4. – С. 492–495.
2. Исследование образования наночастиц никеля и кобальта при термическом разложении Ni,Al- и Co,Al-слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексы $[Ni(edta)]^{2-}$ и $[Co(edta)]^{2-}$ / Е. В. Старикова, В. П. Исупов,

К. А. Тарасов, Л. Э. Чупахина, М. М. Юликов // Журн. структ. хим. Приложение. – 2004. – 45. – С. 116–121.
3. Механизм образования наноразмерных частиц кобальта в нанореакторе на основе супрамолекулярной системы $[LiAl_2(OH)_6]_2[Coedta]\cdot nH_2O$ / В. П. Исупов, Р. П. Митрофанова, Л. Э. Чупахина, Е. В. Старикова, К. А. Тарасов, М. М. Юликов // Журн. структ. хим. Приложение. – 2005. – 46. – С. 161–166.
4. Механизм образования наноразмерных частиц меди в нанореакторе на основе супрамолекулярной системы $[LiAl_2(OH)_6]_2[Cuedta]\cdot nH_2O$ / В. П. Исупов, Р. П. Митрофанова, Л. Э. Чупахина, Е. В. Старикова, Б. Б. Бохонов, М. М. Юликов // Журн. структ. хим. Приложение. – 2007. – Т. 48, № 2. – С.384–391.
5. Высокодисперсные ферромагнитные системы на основе суперпарамагнитных частиц никеля и Li-Al слоистых гидроксидов / В. П. Исупов, Л. Э. Чупахина, Р. П. Митрофанова, Е. В. Старикова, В. В. Болдырев, И. С. Аборнев, О. Н. Мартьянов, В. Ф. Юданов // ДАН. – 2007. – Т. 413, № 5. – С. 643–646.
6. Synthesis of layered double hydroxides / E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, L. E. Chupakhina, R. P. Mitrofanova // KORUS-2002 : Proc. of 6th Russian-Korean Intern. Symp. on Sci. and Technol. (Novosibirsk, June 24–30, 2002). – Novosibirsk, 2002. – V. 2. – P. 313–315.
7. Layered Double Hydroxydes as the Matrixes for the Synthesis of Supramolecular Compounds / E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, L. E. Chupakhina, R. P. Mitrofanova // Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Archtecture : proc. of the 2d Intern. Symp. (Kazan, 27–31 Aug., 2002). – Novosibirsk, 2002. – P. 115.
8. Получение алюминийсодержащих слоистых двойных гидроксидов из гидроалюмо-карбоната натрия (даусонита) / Е. В. Старикова, К. А. Тарасов, В. П. Исупов, Л. Э. Чупахина, Р. П. Митрофанова // Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации : тез. 1-ой Междунар. шк.-конф. мол. уч. по катализу (Новосибирск, 2–6 декабря 2002). – Новосибирск, 2002. – С. 98–99.
9. Layered double hydroxides as templates for synthesis of metallic nanoparticles / E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, L. E. Chupakhina, M. M. Yulikov // ISIC-9 : abstr. of IX Intern. Seminar on Inclusion Compounds (Novosibirsk, June 23–27, 2003). – Novosibirsk, 2003. – P. 99.
10. Preparation of metallic nanoparticles via thermal decomposition of Ni,Al- and Co,Al-layered double hydroxides pillared with complexes $[Ni(edta)]^{2-}$ and $[Co(edta)]^{2-}$ / E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, L. E. Chupakhina, M. M. Yulikov // Nanoscience and Technology : proc. X APAM Topical seminar (Novosibirsk, 2–6 June, 2003). Novosibirsk, 2003. – P. 145–146.
11. Исследование образования суперпарамагнитных наночастиц при термическом разложении слоистых двойных гидроксидов $[M_{0.7}Al(OH)_{3.6}][M(edta)]_{0.4}\cdot mH_2O$ (M = Ni, Co) / Е. В. Старикова, В. П. Исупов, К. А. Тарасов, М. М. Юликов // Термодинамика и материаловедение : тез. докл. 3го семинара СО РАН – УрО РАН. (Новосибирск, 3–5 ноября 2003). – Новосибирск, 2003. – С. 105.
12. Темплатный синтез наночастиц переходных металлов при термическом разложении слоистых двойных гидроксидов M(I)Al-[M(II)EDTA] (M(I)-Li, Ni; M(II)-Ni, Co, Cu) / В. П. Исупов, Р. П. Митрофанова, К. А. Тарасов, Л. Э. Чупахина, М. Р. Шарафутдинов, Ю. М. Каменецкий, Е. В. Старикова, М. М. Юликов // РСНЭ-2003 : тез. докл. IV Нац. конф. (Москва, 17–22 ноября 2003). – Москва, 2003. – С. 241.
13. Template synthesis of nickel and cobalt nanoparticles in nanoreactors on the base of layered double hydroxides / E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov // Nanoparticles, Nanostrustures and Nanocomposites : abstr. of Topical Meeting of the Europ. Ceram. Soc. (Saint-Petersburg, 5–7 July, 2004). – Saint-Peterburg, 2004. – P. 72.
14. Preparation of metallic nanoparticles by thermal decomposition of $Na_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) / O. V. Sadovsky, E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov // там же. – P.70–71.
15. Mechanism of formation of metallic nanoparticles in nanoreactors based on Li-Al layered double hydroxides pillared with transition metal complexes / V. P. Isupov, R. P. Mitrofanova, E. V. Starikova, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov // там же. – P. 47–48.
16. Formation of nickel and cobalt nanoparticles in templating matrices of layered double hydroxides / E. V. Starikova, K. A. Tarasov, V. P. Isupov, L. E. Chupakhina, M. M. Yulikov // SSC-2004: abstr. of Intern. Conf. of Solid State Chemistry (Prague, Czech Republik, 13–17 Sept., 2004). – Prague, 2004. – P. 166.
17. Thermal decomposition of $Na_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) / E. V. Starikova, O. V. Sadovsky, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov // там же. – P. 167.
18. Supramolecular compounds on the base of layered double hydroxydes as precursors for nanocomposites / E. V. Starikova, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov // Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Archtecture : progr. abstr. of the 3d Intern. Symp. (Kazan, 20-24 Sept., 2004). – Kazan, 2004. – P. 152.
19. Pyrolysis of $Na_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) / E. V. Starikova, O. V. Sadovsky, V. P. Isupov, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov // там же. – P. 153.
20. Superparamagnetic resonance of metal nanoparticles formed in the process of thermal decomposition of layered double hydroxides / M. M. Yulikov, P. A. Purtov, O. N. Martyanov, V. F. Yudanov, E. V. Starikova, R. P. Mitrofanova, L. E. Chupakhina, K. A. Tarasov, V. P. Isupov // Modern Development of Magnetic Resonance : abstr. of the Internat. Conf. (Kazan, 2004). – Kazan, 2004. – P. 311-312.
21. Механизм образования наноразмерных частиц переходных металлов в нанореакторах на основе слоистых двойных гидроксидов / В. П. Исупов, Е. В. Старикова, К. А. Тарасов, Р. П. Митрофанова, Н. В. Бауск, М. М. Юликов // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004 : тез. докл.

Всеросс. конф. и IV семинара СО РАН–УрО РАН (Екатеринбург, 2004). – Екатеринбург, 2004. – С. 170.
22. Садовский, О. В. Механизм формирования наноразмерных частиц переходных металлов при термолизе комплексонатов металлов $Na_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ / О. В. Садовский, Е. В. Старикова // Физика и химия высокоэнергетических систем : материалы I Всеросс. конф. мол. ученых (Томск, 26–29 апреля 2005). – Томск, 2005. – С. 124–125.
23. Старикова, Е.В. Механизм формирования наночастиц никеля и кобальта в нанореакторах на основе слоистых двойных гидроксидов // там же. – С. 126–127.
24. Механизм образования наночастиц никеля и кобальта при термолизе слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексы $[M(EDTA)]^{2-}$ (M = Ni, Co) / Е. В. Старикова, В. П. Исупов, М. М. Юликов, К. А. Тарасов, Л. Э. Чупахина, Р. П. Митрофанова // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем : матер. VII Всеросс. конф. (Ершово, Московская обл., 22–24 ноября 2005). – Ершово, Московская обл., 2005. – С. 125–126.
25. Старикова, Е. В. Разработка научных основ получения композитов, содержащих наноразмерные частицы переходных металлов, в нанореакторах на основе слоистых двойных гидроксидов / Е. В. Старикова, Н. Ю. Шестакова // Индустрия наносистем и материалы : матер. Всеросс. конф. инновац. проектов асп. и студ. (Зеленоград, 16–17 ноября 2005). – Зеленоград. – 2005. – С. 192–196.
26. Старикова, Е. В. Термическое разложение натриевых солей комплексонатов металлов $Na_2[M(edta)]\cdot nH_2O$ (M = Ni, Co, Cu) / Е. В. Старикова, О. В. Садовский, В. П. Исупов // Актуальные проблемы современной науки. Естественные науки. Физическая химия : труды 1-го Междунар. форума (Самара, 12–15 сентября 2005). – Самара, 2005. – С. 126–129.
27. Mechanism of formation of metallic nanoparticles during thermolysis of supramolecular systems on the base of layered double hydroxides pillared with complexes $[M(edta)]^{2-}$ (M = Ni, Co) / E. V. Starikova, O. V. Sadovsky, K. A. Tarasov, M. M. Yulikov, R. P. Mitrofanova, L. E. Chupakhina, V. P. Isupov // ISIC-10 : progr. abstr. of Xth Internat. Sem. on Inclusion Compounds (Kazan, Sept. 18–22, 2005). – Kazan, 2005. – P. 146.
28. Механизм образования наночастиц при термическом разложении слоистых двойных гидроксидов, содержащих $[M(edta)]^{2-}$ (M = Ni, Co, Cu) / Е. В. Старикова, В. П. Исупов, М. М. Юликов, К. А. Тарасов, Л. Э. Чупахина, Р. П. Митрофанова // Современная химическая физика : матер. XVIII симп. (Туапсе, 22 сентября–3 октября 2006). – Туапсе, 2006. – С. 235.