

## Определение зависимости структуры Zn-Al слоистых двойных гидроксидов, как матрицы для интеркалирования функциональных анионов, от условий синтеза

В. Л. Коваленко, А. Ю. Борисенко, В. А. Коток, Р. К. Нафеев,  
В. В. Вербицкий, О. С. Мельник

*Подвійно-шарові гідроксиди, особливо Zn-Al, є цінними матрицями для інтеркалювання різними функціональними аніонами: барвниками, лікарськими засобами, харчовими добавками тощо. Для цілеспрямованої розробки та оптимізації технології синтезу Zn-Al гідроксидів, інтеркальованих функціональними аніонами, був досліджений фазовий склад та кристалічна структура зразків Zn-Al-нітратного подвійно-шарового гідроксиду (Zn:Al=4:1), синтезованих при швидкостях подачі розчинів 0,8 і 1,6 л/год, рН=7, 8, 9, 10 і t=10, 20, 30, 40, 50 і 60 °С. Методом рентгенофазового аналізу показано, що всі зразки, синтезовані при різних температурах, рН та швидкостях подачі розчину, є Zn-Al ПШГ із кристалічною решіткою  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> середньої кристалічності, із домішкою оксидної фази з решіткою ZnO. На залежності розміру кристаліту зразка від температури синтезу було виокремлено три ділянки: 10–20 °С, 30–50 °С і 60 °С, в межах яких підвищення температури призводить до підвищення кристалічності. Висловлено гіпотезу щодо зміни механізму або кінетики формування ПШГ при температурах 30 °С і 60 °С. Підвищення рН синтезу і швидкості подачі розчинів призводить до збільшення кристалічності.*

*Проведено ретроспективний порівняльний аналіз фазового складу та кристалічної структури зразків Zn-Al-нітратних і Zn-Al-триполіфосфатних (Тартразин або Orange Yellow S) ПШГ. Виявлено, що при використанні великих та багатозарядних функціональних аніонів відбувається суттєва адсорбція на зародках осаду та ускладнена інтеркаляція. В результаті формується низька кристалічність (Тартразин-аніон) або відбувається розпад значної частки ПШГ до оксиду (триполіфосфат- та Orange Yellow S аніони).*

*Ключові слова: Zn-Al подвійно-шаровий гідроксид, кристалічність, інтеркалювання, нітрат, рентгенофазовий аналіз.*

### 1. Введение

С древнейших времен человечество широко используют декоративные косметические средства. В состав этих средств входят различные компоненты, но обязательным и самым важным из них являются пигменты [1, 2]. Данные пигменты могут быть получены как из природных источников, так и синтетическим путем. Наиболее распространенными минеральными пигментами являются солевые и оксидные вещества, например кобальт-хромовые оксидные пигменты [3], а также шпинельные [4, 5] и пигменты со структурой различных силикатов [6, 7]. Неорганические пигменты обладают высокой цветовой стойкостью, но имеют узкую

гамму цветов. Органические пигменты характеризуются широким набором цветов, однако имеют низкую стабильность к солнечному свету.

Органо-неорганические гибридные материалы совмещают достоинства как органических, так и неорганических пигментов. Среди пигментов подобного типа наиболее перспективны слоистые двойные гидроксиды (СДГ) [8], интеркалированные красителями анионного типа [9, 10].

Сочетание в составе СДГ различных катионов металлов и анионных красителей различного цвета, позволит значительно расширить цветовую палитру пигментов косметического назначения. Например, используются Zn-Al и Кислотный Желтый 17 [11], Mg-Al и о-Метиленовый красный [12], Ni-Fe и о-Метиленовый Красный [13], Zn-Al и Мордант Желтый 3 [14, 15], Zn-Al и Кислотный Желтый 3 [16], Zn-Al и бианион Кислотный Зеленый 28 [17].

Некоторые авторы описывают пигменты, полученные интеркаляцией, как наноконкомпозиты. Однако известно, что композитные материалы (органически-органические [18] или неорганически-неорганические [19]) состоят из матрицы и наполнителя, между которыми всегда существует граница раздела. Однако интеркалированные СДГ пигменты в основном являются монофазными веществами, поэтому описание их в качестве наноконкомпозитов некорректно.

Также СДГ применяли для очистки сточных вод от анионных красителей путем ионного обмена с получением краситель-интеркалированных СДГ. В частности, Эванс Блу извлекали с помощью Zn-Al СДГ [20], красители типа Оранжевый – с помощью Zn-Al СДГ [21]. Различные азокрасители [22], в том числе Remazol Brilliant Violet [23], извлекали при использовании Ni-Al СДГ, голубые красители (в т.ч. Maya Blue) [24] – с помощью Zn-Al СДГ, Метил Оранжевый [25] – с помощью Zn-Al СДГ. Амарант [26] удаляли из сточных вод с помощью Mg-Al СДГ, Кислотный Желтый 42 [27] – применяя Mg-Al СДГ, Конго Красный [28] – с помощью Ni-Al СДГ, а Индигокармин [29] – при использовании Mg-Fe СДГ.

Перспективным является использование СДГ в качестве наноконтейнера для специальных функциональных анионов, например лекарственных средств [30, 31], анионов-красителей [32], анионов для сенсоров [33] (подобно иным ионообменным веществам [34]), ингибиторов коррозии [35], биологически активных добавок [36], пищевых добавок [37, 38] и др.

Приведенные данные указывают на перспективность изучения характеристик СДГ с целью дальнейшего синтеза на их основе функциональных материалов различного назначения.

## **2. Анализ литературных данных и постановка проблемы**

Для гидроксидов двухвалентных металлов (кроме щелочноземельных) характерен полиморфизм и описаны две модификации.  $\beta$ -модификация (химическая формула  $Me(OH)_2$ , структура брусита) и  $\alpha$ -модификация (химическая формула  $3Me(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , структура гидротальцита). Для гидроксида никеля описаны структуры, промежуточные между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формой [39]. В статье [40] описано формирование  $Ni(OH)_2$  со смешанной слоистой ( $\alpha+\beta$ )-структурой.

Слоистый двойной гидроксид (СДГ) является  $\alpha$ -модификацией гидроксида металла-«хозяина», в кристаллической решетке которого часть катионов метал-

ла-«хозяина» замещены на катионы металла-«гостя»: например,  $Zn^{2+}$  («хозяин») замещен на  $Al^{3+}$  («гость»). Из-за этого в кристаллической решетке формируется избыточный положительный заряд, который может быть компенсирован интеркаляцией в межслоевое пространство дополнительных анионов. В качестве таких анионов могут выступать анионы солей-прекурсоров. Но наиболее часто в структуры СДГ целенаправленно интеркалируют анионы со специальными функциональными свойствами. В состав СДГ могут вводиться стабилизирующие [41] или активирующие анионы [42, 43].

Таким образом, структура СДГ включает следующие основные составляющие [44]: катионы металла-«хозяина», катионы металла-«гостя» и интеркалированные анионы. При целенаправленном выборе всех трех компонентов появляется возможность конструирования СДГ с требуемыми характеристиками.

Разработка функционального материала на основе интеркалированного СДГ состоит из этапов выбора типа СДГ (катиона металла-«хозяина» и катиона металла-«гостя»), выбор интеркалируемого аниона, а так же выбора метода и условий синтеза.

Для синтеза материалов на основе СДГ в качестве катиона металла-«хозяина» наиболее перспективным использованием является  $Zn^{2+}$ . При синтезе пигментов на основе СДГ преимуществом гидроксида  $Zn$  является белый цвет, поэтому  $Zn$  СДГ является хорошей основой для четкого проявления цвета интеркалированного красителя. Для использования в косметических средствах, в качестве пищевой добавки или лекарственного средства, СДГ как основа должен быть безопасным для здоровья («health-friendly»). В обзорной статье [45] показана минимальная токсичность  $Zn-Al$  СДГ.

В качестве катиона металла-«гостя» чаще всего используется  $Al^{3+}$ . Это обусловлено высокими структурообразующими и стабилизирующими свойствами по отношению в  $\alpha$ -модификации СДГ.

Выбор функционального составляющего для получения материалов на основе СДГ базируется на природе вещества. Для интеркалирования в межслоевое пространство СДГ краситель должен иметь анионную природу.

Метод и условия проведения синтеза непосредственно определяют микро- и макроструктуру частиц СДГ. Получение гидроксидов может проводиться химическим осаждением методом прямого синтеза (добавления щелочного раствора к раствору соли металла) [46, 47], обратного синтеза (добавления раствора соли металла к раствору щелочи) [48, 49], золь-гель методом [50]. Также для синтеза может применяться двухступенчатый высокотемпературный синтез [51], гомогенное осаждение [52]. Для получения применяются электрохимические методы: катодный темплатный синтез [53, 54] и синтез в щелевом диафрагменном электролизере [55]. Однако не все из перечисленных методов могут применяться для синтеза СДГ, интеркалированного функциональными анионами. Для получения подобных материалов принципиально можно выделить два типа методов. Первый из них – двухступенчатый тип. Он включает:

- 1) синтез СДГ с неорганическими анионами (в основном анионами солей прекурсора) методами обратного осаждения [11, 16, 17], осаждения при постоянном рН [9, 26], гомогенного осаждения [22] и др.;

2) интеркаляция функционального аниона путем ионного ионного обмена.

Одним из вариантов двухступенчатого типа является метод восстановления СДГ из СДО (слоистого двойного оксида, полученного прокаливанием СДГ) в присутствии функционального аниона, например аниона-красителя [12]. Недостатками двухступенчатого методов является длительность ионного обмена, а также необходимость синтеза СДГ с такими анионами, которые будут легко обмениваться на функциональные анионы. Однако такие методы технологически слабо применимы в производстве из-за сложности, высокой длительности и дороговизны.

Второй – одноступенчатый тип получения. В этом случае образование краситель-интеркалированного СДГ происходит непосредственно во время синтеза. С этой целью используется метод соосаждения обратным синтезом или синтезом при постоянном рН [56, 57]. Непосредственный синтез является наиболее перспективным.

Следует отметить, что как количество функционального интеркалированного вещества, так и свойства интеркалированного СДГ будут в первую очередь определяться характеристиками матрицы – СДГ. Такой матрицей являются СДГ, интеркалированные анионами солей прекурсоров. Однако характеристики подобных СДГ, как матриц, изучались в основном для гидроксидов, имеющих в составе каталитически, фотокаталитически и электрохимически активных катионов (например Ni-Al-нитратных СДГ – [46]). Характеристики Zn-Al-NO<sub>3</sub> СДГ, полученных разными методами и при различных условиях, практически не изучены в связи с тем, что данный СДГ не является ценным функциональным материалом. В то же время, в работах [56, 58] для интеркалированного Zn-Al СДГ, а в работе [59] для Zn-Co СДГ, обнаружено явление частичного распада гидроксидной фазы до оксидной, что может снизить количество интеркалируемого аниона. Получение информации о влиянии условий получения на характеристики Zn-Al-нитратного СДГ позволит осознанно выбирать метод и условия синтеза СДГ, интеркалируемого различными функциональными анионами.

### **3. Цель и задачи исследования**

Целью работы является исследование влияния условий синтеза на структурные характеристики Zn-Al нитратного слоистого двойного гидроксида, как матрицы для процесса интеркалирования функциональных ионов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать фазовый состав и кристаллическую структуру образцов Zn-Al-нитратного слоистого двойного гидроксида, синтезированного при различных температурах;
- исследовать фазовый состав и кристаллическую структуру образцов Zn-Al-нитратного слоистого двойного гидроксида, синтезированного при различных рН;
- исследовать фазовый состав и кристаллическую структуру образцов Zn-Al-нитратного слоистого двойного гидроксида, синтезированного при различных скоростях подачи раствора;

– провести ретроспективный сравнительный анализ фазового состава и кристаллической структуры образцов Zn-Al-нитратных СДГ, и Zn-Al СДГ, интеркалированных различными функциональными анионами при условии получения при одинаковых условиях (по данным опубликованных ранее работ).

## 4. Материалы и методы исследования

### 4. 1. Метод получения образцов

Для синтеза использовали кристаллогидраты нитратов цинка и алюминия квалификации (ч.), NaOH применялась в гранулированном виде с более высокой квалификацией хч.

Для синтеза образцов Zn-Al-нитратного СДГ был использован химический метод добавления с поддержанием постоянного рН, описанный в [55, 57]. СДГ синтезировали при отдельной подаче с помощью перистальтических насосов двух растворов (первый –  $Zn(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$  (с молярным отношением Zn:Al=4:1), и второй – NaOH, каждый объемом по 500 мл) с одинаковой скоростью в стакан объемом 2 л, содержащий 100 мл исходного раствора. Переменные условия синтеза:

- рН – 7, 8, 9, 10;
- $t$  – 10, 20, 30, 40, 50 и 60 °С
- скорость подачи растворов 0,8 и 1,6 л/час

Маркировка образцов: **Zn-Al-0.8-8-10**, где **Zn-Al** – тип СДГ, **0.8** – скорость подачи растворов (л/час), **8** – рН синтеза, **10** – температура синтеза (°С). При проведении синтеза количество щелочи рассчитывали как на образование СДГ, так и на поддержание необходимого рН. Исходный готовили с рН, соответствующий рН синтеза. Синтез проводили при непрерывном перемешивании, которое продолжалось при поддержании температуры синтеза в течении 60 минут после окончания добавления растворов. Данная выдержка необходима для протекания процесса кристаллизации [58, 59]. После этого осадок СДГ отфильтровывался от маточного раствора под вакуумом. Из-за закрытоячейистой композитной структуры СДГ для эффективной промывки от растворимых солей применяется двухступенчатая процедура: первая сушка при 70 °С длительностью 24 часа, измельчение, замачивание в дистиллированной воде, фильтрование и вторая сушка при тех же условиях. Перед изучением характеристик образцы СДГ дополнительно размалывались в агатовой ступке и просеивались через сито 71 мкм.

### 4. 3. Методы изучения характеристик образцов СДГ

*Изучение характеристик синтезированных образцов пигментов.*

Кристаллическую структуру образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-3 (Россия) (Co-K $\alpha$  излучение, интервал углов 10–90° 2 $\theta$ , скорость сканирования 0.1°/с). Фазовый состав определяли с использованием международных баз данных. Для образцов СДГ по дифрактограммам был рассчитан размер кристаллита (размер области когерентного рассеяния) для плоскости (001).

Для контроля проведен рентгенофазовый анализ порошка ZnO, дифрактограмма приведена на рис. 1.

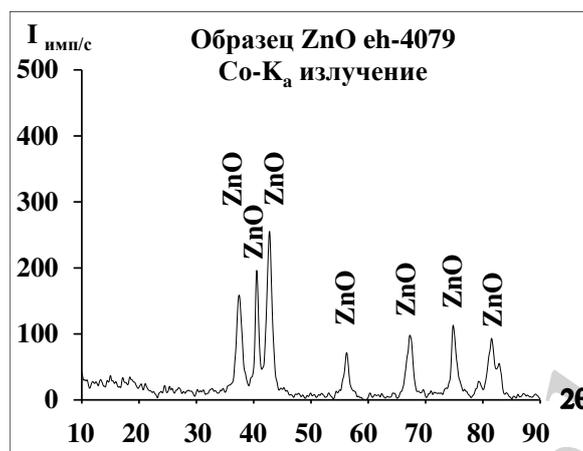


Рис. 1. Дифрактограмма образца ZnO

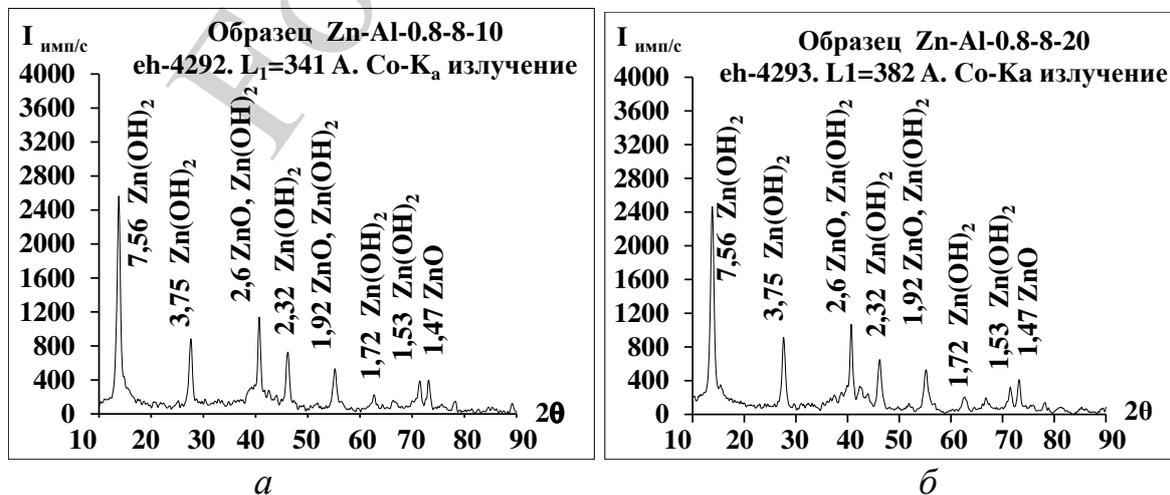
Следует отметить, что наиболее характерным признаком оксида цинка на дифрактограмме является тройной пик при  $2\Theta=37,4^\circ$  (100),  $40,6^\circ$  (002) и  $42,8^\circ$  (101).

## 5. Результаты изучения структурных характеристик образцов Zn-Al-нитратного слоистого двойного гидроксида

### 5. 1. Результаты изучения влияния температуры синтеза

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 2.

На дифрактограммах образцов, полученных при различных температурах (рис. 2, *a–e*), наблюдаются пики решетки  $Zn(OH)_2$ , соответствующей Zn-Al СДГ. Так, для всех образцов на дифрактограмме наблюдается пик при  $2\Theta=41^\circ$ , соответствующий как ZnO, так и СДГ (с решеткой  $Zn(OH)_2$ ). Четкой зависимости кристалличности СДГ (размера кристаллита) от температуры синтеза не выявлено, наименьшая кристалличность характерна для образцов, полученных при  $30^\circ\text{C}$  и  $60^\circ\text{C}$ .



*a*

*б*

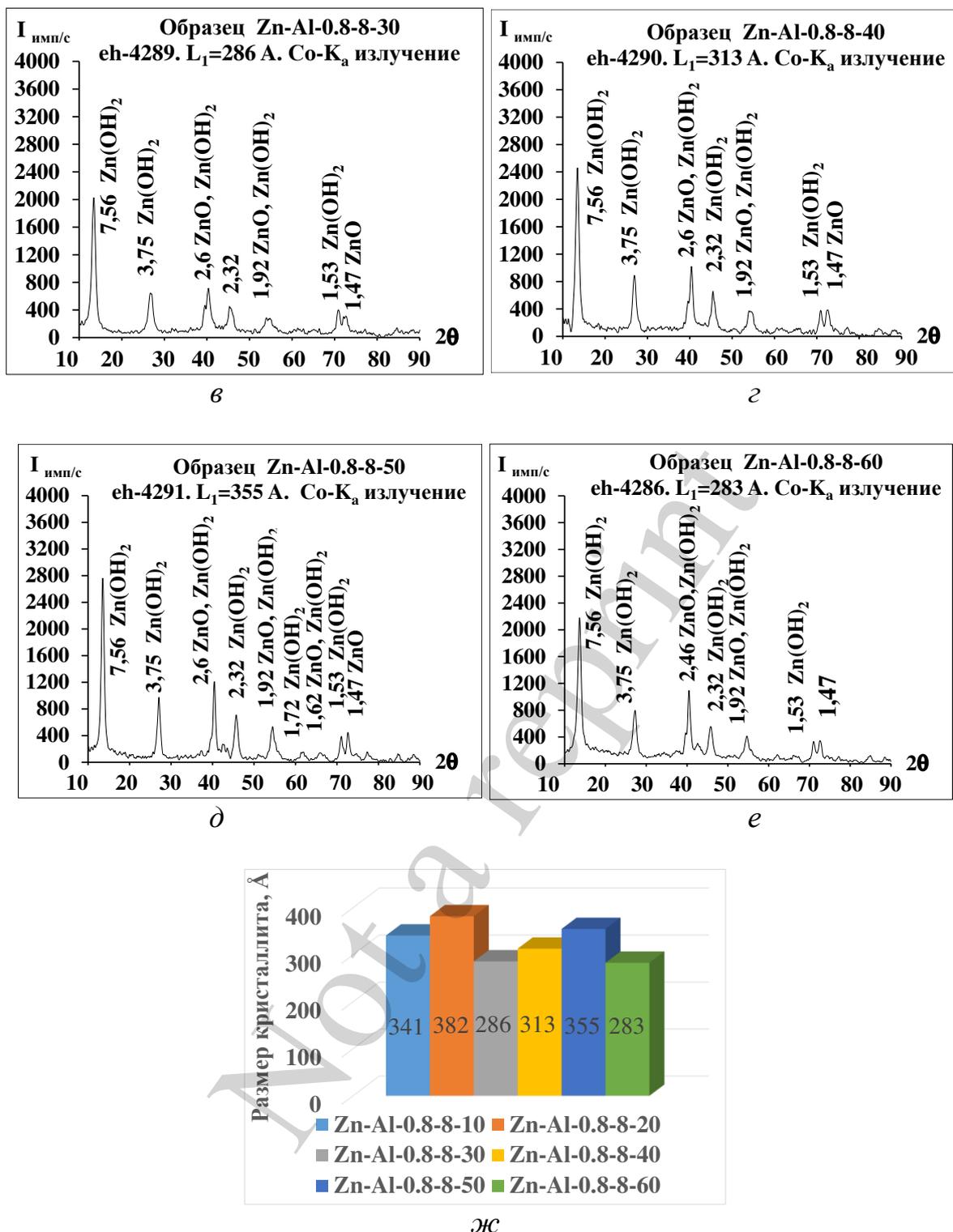


Рис. 2. Результаты РФА для образцов, полученных при разных температурах. Дифрактограммы: *a* – Zn-Al-0.8-8-10, *б* – Zn-Al-0.8-8-20, *в* – Zn-Al-0.8-8-30, *г* – Zn-Al-0.8-8-40, *д* – Zn-Al-0.8-8-40, *е* – Zn-Al-0.8-8-60. *ж* – размеры кристаллита для плоскости (001), рассчитанные по дифрактограммам

## 5. 2. Результаты изучения влияния рН синтеза

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 3.

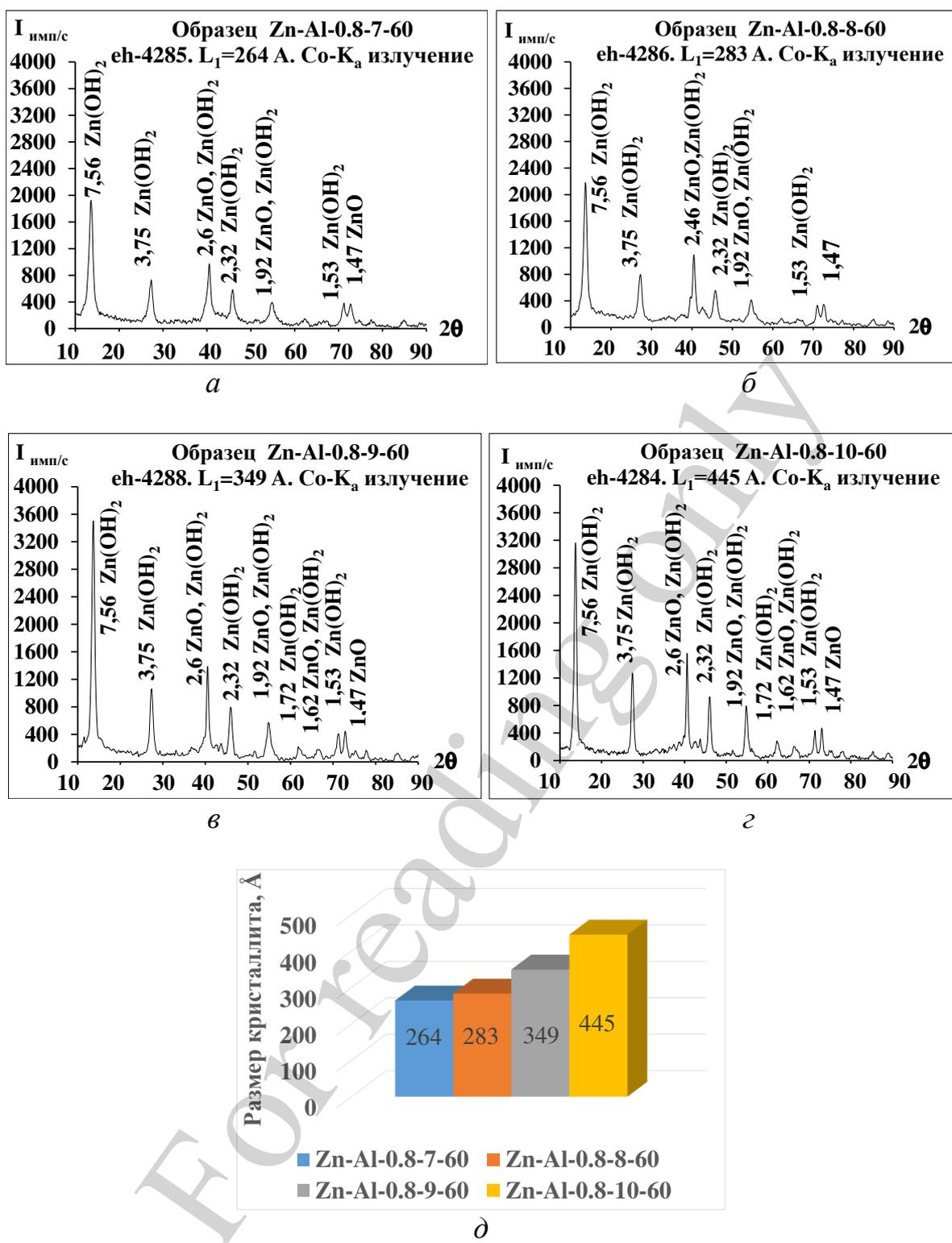


Рис. 3. Результаты РФА для образцов, полученных при разных рН. Дифрактограммы: *a* – Zn-Al-0.8-7-60, *б* – Zn-Al-0.8-8-60, *в* – Zn-Al-0.8-9-60, *з* – Zn-Al-0.8-10-60, *д* – размеры кристаллита для плоскости (001), рассчитанные по дифрактограммам

На дифрактограммах образцов, полученных при различных рН, выявлены четко выраженные пики кристаллической решетки  $Zn(OH)_2$ , которые соответствуют Zn-Al СДГ. На дифрактограммах так же присутствуют пики при  $2\theta=41^\circ$

и  $56^\circ$ , которые присущи одновременно оксидной фазе типа ZnO и гидроксидной фазе СДГ. При этом следует отметить, что пик при  $2\Theta=41^\circ$  является одиночным. Выявлено, что с ростом pH синтеза размер кристаллита монотонно возрастает, что указывает на повышение кристалличности.

### 5. 3. Результаты изучения влияния скорости подачи растворов

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 4.

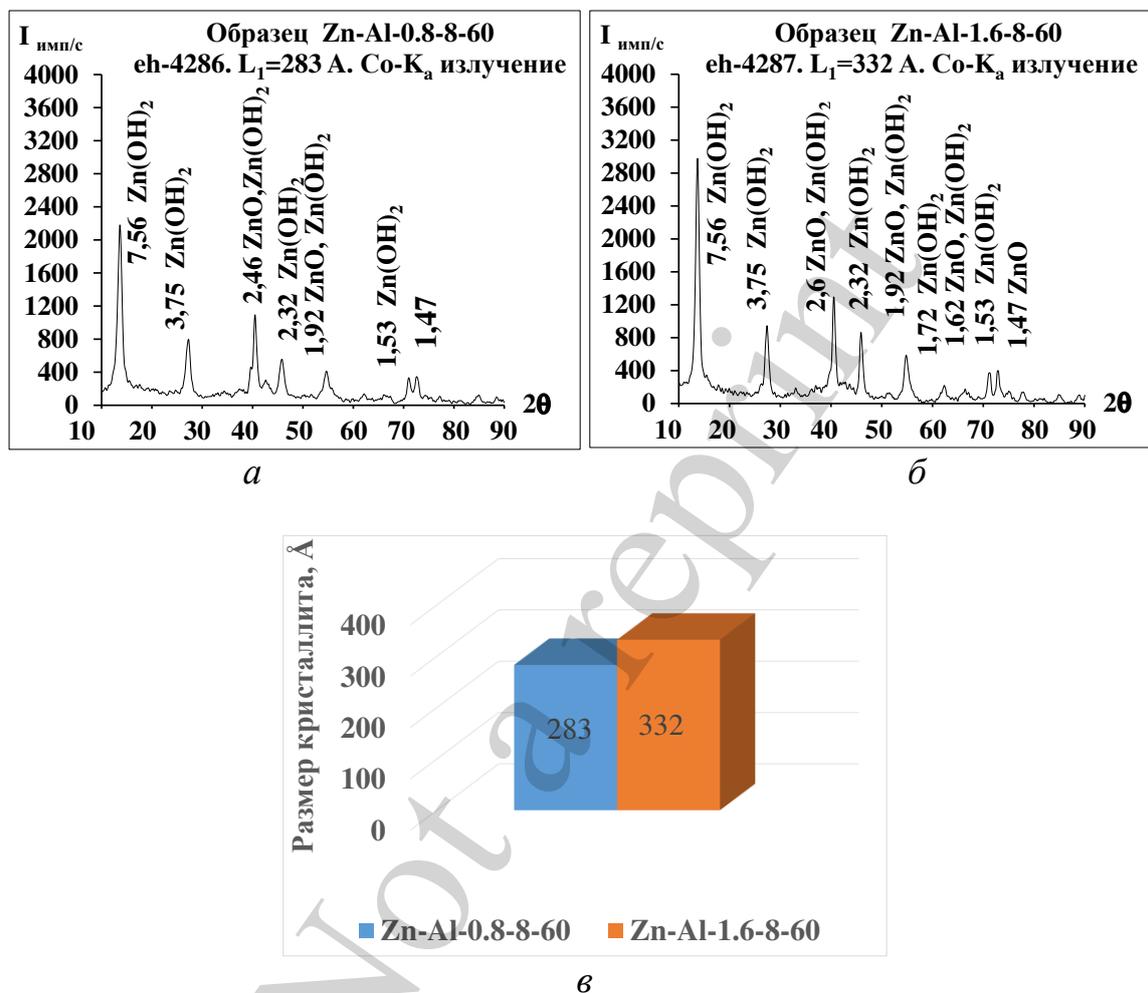


Рис. 4. Результаты РФА для образцов, полученных при разных скоростях подачи растворов. Дифрактограммы: *a* – Zn-Al-0.8-8-60, *б* – Zn-Al-1.6-8-60, *в* – размеры кристаллита для образцов, рассчитанные по дифрактограммам

При увеличении скорости потока раствора в два раза – с 0,8 г/час (рис. 4, *a*) до 1,6 л/час (рис. 4, *б*) – фазовый состав образца не изменяется, основным компонентом является фаза Zn-Al СДГ с решеткой Zn(OH)<sub>2</sub>. Так же на дифрактограммах есть признаки наличия оксидно-цинковой фазы. При этом увеличение скорости подачи растворов приводит к увеличению кристалличности – размер кристаллита возрастает с 283 Å до 332 Å.

## 6. Обсуждение результатов изучения характеристик образцов Zn-Al слоистого тройного гидроксидов

При обсуждении результатов влияния параметров синтеза на структуру СДГ необходимо отметить, что образование гидроксидов двухвалентных металлов протекает по сложному механизму [60]. При образовании гидроксида цинка (как гидроксида-«гостя», формирующего кристаллическую решетку СДГ) скорость нуклеации (образования зародышей кристаллов) существенно выше, чем скорость роста кристаллов. В результате частицы СДГ формируются по двухступенчатому механизму [60]:

– 1-я ступень (имеющая высокую скорость) – образование зародышей, слипание с формированием первичной аморфной частицы;

– 2-я ступень (имеющая низкую скорость) – кристаллизация (старение) первичной аморфной частицы. Скорость процесса кристаллизации определяется составом маточного раствора, длительностью процесса и особенно температурой.

Следует указать на то, что в гидроксиде цинка высокая доля ковалентности связи Zn-OH, что приводит к частичной дегидратации гидроксида до оксида уже при невысоких температурах.

Для анализа фазового состава образцов Zn-Al СДГ в качестве контрольного образца использовали образец оксида цинка. Анализ дифрактограммы данного образца (рис. 1) выявил, что в качестве характеристических пиков именно оксида цинка необходимо использовать комплекс из трех пиков при  $2\Theta=37,4^\circ$  (плоскость 100),  $40,6^\circ$  (плоскость 002) и  $42,8^\circ$  (плоскость 101).

*Влияние температуры синтеза.* Анализ результатов рентгенофазового анализа (рис. 2) показал, что основная фаза всех образцов, синтезированных при температурах 10–60 °С, имеют кристаллическую решетку  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> с характеристическим пиком при  $2\Theta=14^\circ$ . Таким образом показано, что образцы являются именно Zn-Al-нитратным СДГ. На дифрактограммах всех образцов выявлен пик при  $2\Theta=40,6^\circ$ , который соответствует как ZnO, так и Zn(OH)<sub>2</sub>. Однако из трех характеристических пиков ZnO (рис. 1) на дифрактограммах образцов СДГ (рис. 2) четко выражен только один пик. Наиболее вероятно он соответствует не оксиду цинка, а гидроксиду цинка. Однако более тщательный анализ выявил очень слабо выраженные пики оксида цинка при  $2\Theta=37,4^\circ$  и  $42,8^\circ$ . Это указывает на наличие в образцах очень незначительного количества рентгеноаморфной фазы оксида цинка.

Данные по размеру кристаллита для плоскости (001) показал, что все образцы имеют среднюю кристалличность. Теоретически при повышении температуры кристалличность образцов должна возрастать, т.к. при повышении температуры возрастает скорость кристаллизации осадка. Однако четко выраженной однозначной зависимости размера кристаллита от температуры не выявлено (рис. 2, ж). Следует отметить, что зависимость размера кристаллита от температуры можно разбить на три участка – первый) «10 °С – 20 °С» (образцы Zn-Al-0.8-8-10, Zn-Al-0.8-8-20); второй) «30 °С – 40 °С – 50 °С» (образцы Zn-Al-0.8-8-30, Zn-Al-0.8-8-40, Zn-Al-0.8-8-50); третий) «60 °С» (образец Zn-Al-0.8-8-60). На первом и втором участках проявляется теоретически предсказанное увеличение кристалличности при повышении температуры синтеза (рис. 2, ж).

Была высказана гипотеза, что при температурах 30 °С и 60 °С происходит изменение механизма образования зародышей или формирования первичных аморфных частиц.

*Влияние pH синтеза.* Анализ результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных при различной щелочности (рис. 3) показал, что фазовый состав образцов аналогична предыдущей серии (полученных при различных температурах). Эти образцы так же являются Zn-Al-нитратным СДГ, с незначительной примесью оксидной фазы.

Данные по размеру кристаллита для плоскости (001) (рис. 3, д) показал, что все образцы имеют среднюю кристалличность. Выявлено, что при повышении pH кристалличность (размер кристаллита для плоскости (001)). Этот факт объясняется увеличением скорости кристаллизации первичной аморфной частицы при наличии в маточном растворе избытка одного из ионов, составляющих осадок. При этом, рост pH с 7 до 8 (на единицу) увеличивал размер кристаллита на 7,2 %, в тоже время рост pH с 9 до 10 увеличивает размер кристаллита уже на 21,6 %. Данный факт обусловлен логарифмическим характером величины pH.

*Влияние скорости подачи растворов.* Результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) показал, что увеличение скорости подачи раствора не изменяет кристаллическую структуру и фазовый состав образцов: Zn-Al-нитратный СДГ, с примесью оксидной фазы.

Данные по размеру кристаллита для плоскости (001) (рис. 4, в) позволили выявить рост кристалличности при повышении скорости подачи растворов. Ускорение подачи раствора теоретически должен увеличивать скорость образования зародышей, что должно снижать кристалличность. Полученные данные противоречат теоретическим предположениям. Причины данного явления необходимо изучать дополнительно.

*Ретроспективный сравнительный анализ фазового состава и кристаллической структуры образцов Zn-Al-нитратных СДГ, и Zn-Al СДГ, интеркалированных различными функциональными анионами.* Для анализа фазового состава и кристаллической структуры были выбраны Zn-Al СДГ (с молярным соотношением Zn:Al=4:1), синтезированные при pH=8 и температуре 60 °С. В данном исследовании для анализа был взят образец Zn-Al-0.8-8-60. В качестве функционально-интеркалированных Zn-Al СДГ были взяты следующие образцы: Zn-Al-триполифосфатный СДГ (умный противокоррозионный пигмент) [35], Zn-Al-Тартразин СДГ [56] и Zn-Al-Orange Yellow S СДГ [58] (цветовые пигменты). Сравнительный анализ показал, что нитрат-интеркалированный образец Zn-Al-0.8-8-60 является Zn-Al СДГ средней кристалличности с небольшой примесью оксидной фазы. В тоже время на дифрактограммах триполифосфат-интеркалированного образца [35] и образца, интеркалированного красителем Orange Yellow S [58] выявлены три характерных пика фазы оксида цинка (возможно Zn-Al слоистого двойного оксида). При этом пик СДГ является достаточно слабым. Это указывает, что данные образцы являются бифазными и содержат в виде основного компонента оксидную фазу. Тартразин-интеркалированный образец [56] имеет очень низкую кристалличность с нечетко выраженными пиками кристаллических решеток как ZnO, так и Zn(OH)<sub>2</sub>.

Наиболее вероятно, нитрат-анион, имеющий небольшой размер и малый заряд, быстро адсорбируется на образующихся зародышах и быстро интеркалируется в межслоевое пространство кристаллической решетки СДГ при старении. В то же время пятизарядный триполифосфат-анион, и двухзарядный анион-краситель Orange Yellow S большого размера активно сорбируются на поверхности зародышей, препятствуя их росту и агрегированию. На второй ступени при кристаллизации данные анионы, вероятно, гораздо медленнее интеркалируются в решетку СДГ, снижая их стабильность и усиливают склонность к распаду СДГ до оксидной составляющей. Наличие значительного количества оксидной фазы приводит к резкому снижению содержания функционального аниона в образце. Трехзарядный тартразин-анион, вероятно, также легко адсорбируется на поверхности зародышей. В то же время этот анион, вероятно, легче интеркалируется при кристаллизации, что приводит к формированию низкокристаллической структуры. Следует сделать вывод о значительном влиянии природы (в первую очередь заряда и размера) интеркалируемого аниона на фазовый состав и кристаллическую структуру интеркалированного -Zn-Al СДГ. Также необходимо указать, что для предотвращения распада СДГ до СДО рекомендовано снижать температуру синтеза.

Для более корректного прогнозирования условий синтеза Zn-Al СДГ, данное исследование необходимо дополнить определением технологических характеристик, в частности выхода и способности к фильтрованию, для образцов Zn-Al-нитратного СДГ, синтезированных при различных условиях.

## 7. Выводы

1. Исследован фазовый состав и кристаллическая структура образцов Zn-Al, нитратного слоистого двойного гидроксида, полученного методом синтеза при соотношении Zn:Al=4:1, скорости подачи раствора 0,8 л/час, pH=8 и температурах 10, 20, 30, 40, 50, 60 °С. Показано, что все образцы являются Zn-Al СДГ с кристаллической решеткой  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> средней кристалличности, с примесью оксидной фазы с решеткой ZnO. На зависимости размера кристаллита от температуры синтеза было выделено три участка: 10–20 °С, 30–50 °С и 60 °С, в пределах которых увеличение температуры приводит к увеличению кристалличности. Высказана гипотеза об изменении механизма или кинетики формирования СДГ при температурах 30 °С и 60 °С.

2. Исследован фазовый состав и кристаллическая структура образцов Zn-Al, нитратного слоистого двойного гидроксида, полученного методом синтеза при соотношении Zn:Al=4:1, скорости подачи раствора 0,8 л/час, t=60 °С и pH=7, 8, 9, 10. Показано, что образцы, синтезированные при различных pH, являются Zn-Al СДГ с кристаллической решеткой  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> средней кристалличности, с примесью оксидной фазы с решеткой ZnO. Повышение pH синтеза приводит к увеличению кристалличности.

3. Исследован фазовый состав и кристаллическая структура образцов Zn-Al, нитратного слоистого двойного гидроксида, полученного методом синтеза при соотношении Zn:Al=4:1, pH=8, t=60 °С и скоростях подачи растворов 0,8 и 1,6 л/час. Показано, что увеличение скорости подачи растворов не изменило фазо-

вый состав и тип кристаллической решетки образцов. При этом с увеличением скорости подачи растворов кристалличность Zn-Al-нитратного СДГ возрастает.

4. Проведен ретроспективный сравнительный анализ фазового состава и кристаллической структуры образцов Zn-Al-нитратных СДГ, и Zn-Al СДГ, интеркалированных триполифосфат-, Тартразин- и Orange Yellow S анионами (по данным ранее опубликованных работ). Выявлено значительное влияние природы аниона на фазовый состав и кристаллическую структуру образцов. При использовании больших и многозарядных функциональных анионов происходит значительная адсорбция этих анионов на зародышах осадка и затрудненной интеркаляции. В результате это приводит либо к формированию низкокристаллической структуры (для Тартразин-интеркалированного образца) либо к распаду значительной части СДГ до оксидной составляющей (триполифосфат- и Orange Yellow S-интеркалированные образцы).

### Литература

1. Kesavan Pillai, S., Kleyi, P., de Beer, M., Mudaly, P. (2020). Layered double hydroxides: An advanced encapsulation and delivery system for cosmetic ingredients-an overview. *Applied Clay Science*, 199, 105868. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105868>
2. Viseras, C., Sánchez-Espejo, R., Palumbo, R., Liccardi, N., García-Villén, F., Borrego-Sánchez, A. et. al. (2022). Clays in cosmetics and personal-care products. *Clays and Clay Minerals*. doi: <https://doi.org/10.1007/s42860-021-00154-5>
3. Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2018). Blue-green ceramic pigments in the system CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CoO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on granulated blast-furnace slag. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 6, 120–124. doi: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-120-124>
4. Зайчук, А. В., Белый, Я. И. (2012). Коричневые керамические пигменты на основе мартеновского шлака. *Журнал прикладной химии*, 85 (10), 1595–1600.
5. Zaychuk, A., Iovleva, J. (2013). The Study of Ceramic Pigments of Spinel Type with the Use of Slag of Aluminothermal Production of Ferrotitanium. *Chemistry & Chemical Technology*, 7 (2), 217–225. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht07.02.217>
6. Зайчук, А. В., Белый, Я. И. (2013). Совершенствование составов и свойств серых керамических пигментов. *Стекло и керамика*, 6, 32–37.
7. Зайчук, А. В., Амелина, А. А. (2017). Получение уваровитовых керамических пигментов с применением гранулированного доменного шлака. *Стекло и керамика*, 3, 32–36. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28926823>
8. Khan, A. I., Ragavan, A., Fong, B., Markland, C., O'Brien, M., Dunbar, T. G. et. al. (2009). Recent Developments in the Use of Layered Double Hydroxides as Host Materials for the Storage and Triggered Release of Functional Anions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (23), 10196–10205. doi: <https://doi.org/10.1021/ie9012612>
9. Mandal, S., Tichit, D., Lerner, D. A., Marcotte, N. (2009). Azoic Dye Hosted in Layered Double Hydroxide: Physicochemical Characterization of the Interca-

lated Materials. *Langmuir*, 25 (18), 10980–10986. doi: <https://doi.org/10.1021/la901201s>

10. Mandal, S., Lerner, D. A., Marcotte, N., Tichit, D. (2009). Structural characterization of azoic dye hosted layered double hydroxides. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 224 (5-6), 282–286. doi: <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1150>

11. Wang, Q., Feng, Y., Feng, J., Li, D. (2011). Enhanced thermal- and photo-stability of acid yellow 17 by incorporation into layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (6), 1551–1555. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.04.020>

12. Liu, J. Q., Zhang, X. C., Hou, W. G., Dai, Y. Y., Xiao, H., Yan, S. S. (2009). Synthesis and Characterization of Methyl-Red/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposite. *Advanced Materials Research*, 79-82, 493–496. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.79-82.493>

13. Tian, Y., Wang, G., Li, F., Evans, D. G. (2007). Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni–Fe layered double hydroxide material. *Materials Letters*, 61 (8-9), 1662–1666. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.094>

14. Hwang, S.-H., Jung, S.-C., Yoon, S.-M., Kim, D.-K. (2008). Preparation and characterization of dye-intercalated Zn–Al-layered double hydroxide and its surface modification by silica coating. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (5-6), 1061–1065. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.11.002>

15. Tang, P., Deng, F., Feng, Y., Li, D. (2012). Mordant Yellow 3 Anions Intercalated Layered Double Hydroxides: Preparation, Thermo- and Photostability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (32), 10542–10545. doi: <https://doi.org/10.1021/ie300645b>

16. Tang, P., Feng, Y., Li, D. (2011). Fabrication and properties of Acid Yellow 49 dye-intercalated layered double hydroxides film on an alumina-coated aluminum substrate. *Dyes and Pigments*, 91 (2), 120–125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.03.012>

17. Tang, P., Feng, Y., Li, D. (2011). Improved thermal and photostability of an anthraquinone dye by intercalation in a zinc–aluminum layered double hydroxides host. *Dyes and Pigments*, 90 (3), 253–258. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.01.007>

18. Burmistr, M. V., Boiko, V. S., Lipko, E. O., Gerasimenko, K. O., Gomza, Y. P., Vesnin, R. L. et. al. (2014). Antifriction and Construction Materials Based on Modified Phenol-Formaldehyde Resins Reinforced with Mineral and Synthetic Fibrous Fillers. *Mechanics of Composite Materials*, 50 (2), 213–222. doi: <https://doi.org/10.1007/s11029-014-9408-0>

19. Kovalenko, V., Kotok, V. (2017). Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (5 (85)), 53–58. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.91205>

20. Shamim, M., Dana, K. (2017). Efficient removal of Evans blue dye by Zn–Al–NO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15 (6), 1275–1284. doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1478-9>

21. Mahjoubi, F. Z., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N. (2017). Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. *Journal of Taibah University for Science*, 11 (1), 90–100. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>
22. Pahalagedara, M. N., Samaraweera, M., Dharmarathna, S., Kuo, C.-H., Pahalagedara, L. R., Gascón, J. A., Suib, S. L. (2014). Removal of Azo Dyes: Intercalation into Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (31), 17801–17809. doi: <https://doi.org/10.1021/jp505260a>
23. Darmograi, G., Prelot, B., Layrac, G., Tichit, D., Martin-Gassin, G., Salles, F., Zajac, J. (2015). Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg–Al Layered Double Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (41), 23388–23397. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05510>
24. Marangoni, R., Bouhent, M., Taviot-Guého, C., Wypych, F., Leroux, F. (2009). Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (1), 120–127. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.001>
25. El Hassani, K., Beakou, B. H., Kalnina, D., Oukani, E., Anouar, A. (2017). Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. *Applied Clay Science*, 140, 124–131. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.010>
26. Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Bouhent, M., Benhamou, A., Barriga, C. (2017). A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 143, 142–150. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.019>
27. Santos, R. M. M. dos, Gonçalves, R. G. L., Constantino, V. R. L., Santilli, C. V., Borges, P. D., Tronto, J., Pinto, F. G. (2017). Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, 140, 132–139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.005>
28. Bharali, D., Deka, R. C. (2017). Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2), 2056–2067. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.012>
29. Ahmed, M. A., brick, A. A., Mohamed, A. A. (2017). An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route. *Chemosphere*, 174, 280–288. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.147>
30. Arizaga, G. G. C., Gardolinski, J. E. F. da C., Schreiner, W. H., Wypych, F. (2009). Intercalation of an oxalatoxonioate complex into layered double hydroxide and layered zinc hydroxide nitrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2), 352–358. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.025>
31. Andrade, K. N., Pérez, A. M. P., Arízaga, G. G. C. (2019). Passive and active targeting strategies in hybrid layered double hydroxides nanoparticles for tu-

mor bioimaging and therapy. *Applied Clay Science*, 181, 105214. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105214>

32. Kovalenko, V., Kotok, V., Yeroshkina, A., Zaychuk, A. (2017). Synthesis and characterisation of dye-intercalated nickel-aluminium layered-double hydroxide as a cosmetic pigment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12 (89)), 27–33. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109814>

33. Cursino, A. C. T., Rives, V., Arizaga, G. G. C., Trujillano, R., Wypych, F. (2015). Rare earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer. *Materials Research Bulletin*, 70, 336–342. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.055>

34. Mironyak, M., Volnyanska, O., Labyak, O., Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). Development of a potentiometric sensor sensitive to polysorbate 20. *EUREKA: Physics and Engineering*, 4, 3–9. doi: <https://doi.org/10.21303/2461-4262.2019.00942>

35. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). “Smart” anti-corrosion pigment based on layered double hydroxide: construction and characterization. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (12 (100)), 23–30. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.176690>

36. Carbajal Arízaga, G. G., Sánchez Jiménez, C., Parra Saavedra, K. J., Macías Lamas, A. M., Puebla Pérez, A. M. (2016). Folate-intercalated layered double hydroxide as a vehicle for cyclophosphamide, a non-ionic anti-cancer drug. *Micro & Nano Letters*, 11 (7), 360–362. doi: <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0106>

37. Ghotbi, M. Y., Hussein, M. Z. bin, Yahaya, A. H., Rahman, M. Z. A. (2009). LDH-intercalated d-gluconate: Generation of a new food additive-inorganic nanohybrid compound. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70 (6), 948–954. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.05.007>

38. Hong, M.-M., Oh, J.-M., Choy, J.-H. (2008). Encapsulation of Flavor Molecules, 4-Hydroxy-3-Methoxy Benzoic Acid, into Layered Inorganic Nanoparticles for Controlled Release of Flavor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (10), 5018–5021. doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.1385>

39. Rajamathi, M., Vishnu Kamath, P., Seshadri, R. (2000). Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification. *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2), 503–506. doi: <https://doi.org/10.1039/a905651c>

40. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018). Comparative investigation of electrochemically synthesized ( $\alpha+\beta$ ) layered nickel hydroxide with mixture of  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (92)), 16–22. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125886>

41. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). Influence of the carbonate ion on characteristics of electrochemically synthesized layered ( $\alpha+\beta$ ) nickel hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (97)), 40–46. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.155738>

42. Solovov, V., Kovalenko, V., Nikolenko, N., Kotok, V., Vlasova, E. (2017). Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6 (85)), 16–22. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.90873>

43. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). Anionic carbonate activation of layered ( $\alpha+\beta$ ) nickel hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (99)), 44–52. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.169461>
44. Nalawade, P., Aware, B., Kadam, V. J., Hirlekar, R. S. (2009). Layered double hydroxides: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68, 267–272. URL: [https://www.researchgate.net/publication/229054139\\_Layered\\_double\\_hydroxides\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/229054139_Layered_double_hydroxides_A_review)
45. Delhoyo, C. (2007). Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*, 36 (1-3), 103–121. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.010>
46. Hu, M., Lei, L. (2006). Effects of particle size on the electrochemical performances of a layered double hydroxide,  $[\text{Ni}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3$ . *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (6), 847–852. doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0231-y>
47. Solovov, V. A., Nikolenko, N. V., Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Burkov, A. A., Kondrat'ev, D. A. et. al. (2018). Synthesis of Ni(II)-Ti(IV) Layered Double Hydroxides Using Coprecipitation At High Supersaturation Method. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13 (24), 9652–9656. URL: [http://www.arnpjournals.org/jeas/research\\_papers/rp\\_2018/jeas\\_1218\\_7500.pdf](http://www.arnpjournals.org/jeas/research_papers/rp_2018/jeas_1218_7500.pdf)
48. Kotok, V., Kovalenko, V., Vlasov, S. (2018). Investigation of Ni-Al hydroxide with silver addition as an active substance of alkaline batteries. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6 (93)), 6–11. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133465>
49. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). Investigation of characteristics of double Ni–Co and ternary Ni–Co–Al layered hydroxides for supercapacitor application. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6 (98)), 58–66. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.164792>
50. Xiao-yan, G., Jian-cheng, D. (2007). Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes. *Materials Letters*, 61 (3), 621–625. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.026>
51. Kovalenko, V. L., Kotok, V. A., Sykchin, A., Ananchenko, B. A., Chernyad'ev, A. V., Burkov, A. A. et. al. (2020).  $\text{Al}^{3+}$  Additive in the Nickel Hydroxide Obtained by High-Temperature Two-Step Synthesis: Activator or Poisoner for Chemical Power Source Application? *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (10), 100530. doi: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9a2a>
52. Saikia, H., Ganguli, J. N. (2012). Intercalation of Azo Dyes in Ni-Al Layered Double Hydroxides. *Asian Journal of Chemistry*, 24 (12), 5909–5913. URL: [https://www.researchgate.net/publication/282676099\\_Intercalation\\_of\\_Azo\\_Dyes\\_in\\_Ni-Al\\_Layered\\_Double\\_Hydroxides](https://www.researchgate.net/publication/282676099_Intercalation_of_Azo_Dyes_in_Ni-Al_Layered_Double_Hydroxides)
53. Kotok, V., Kovalenko, V. (2017). Electrochromism of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  films obtained by cathode template method with addition of Al, Zn, Co ions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12 (87)), 38–43. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103010>
54. Kotok, V., Kovalenko, V. (2018). A study of multilayered electrochromic platings based on nickel and cobalt hydroxides. *Eastern-European Journal of*

Enterprise Technologies, 1 (12 (91)), 29–35. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.121679>

55. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018). Influence of ultrasound and template on the properties of nickel hydroxide as an active substance of supercapacitors. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3 (12 (93)), 32–39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133548>

56. Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Tartrazine-intercalated Zn–Al layered double hydroxide as a pigment for gel nail polish: synthesis and characterisation. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3 (12 (105)), 29–37. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205607>

57. Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Bifunctional indigocarmin-intercalated Ni-Al layered double hydroxide: investigation of characteristics for pigment and supercapacitor application. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2 (12 (104)), 30–39. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.201282>

58. Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Determination of the applicability of Zn-Al layered double hydroxide, intercalated by food dye Orange Yellow S, as a cosmetic pigment. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5 (12 (107)), 81–89. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214847>

59. Kovalenko, V., Kotok, V. (2021). The determination of synthesis conditions and color properties of pigments based on layered double hydroxides with Co as a guest cation. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6 (6 (114)), 32–38. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.247160>

60. Вассерман, И. Н. (1980). Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия, 208.