

УДК 549.057:66.046.8:544.171.44

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ВАЛЛЕРИИТОВ) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. Р. В. Борисов^{1,2, *}, М. Н. Лихацкий¹, С. А. Воробьев^{1,2},
А. М. Жижаяев¹, Е. В. Томашевич¹

¹Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50/24

²Сибирский федеральный университет, Россия, 660041 Красноярск, Свободный пр., 79

*e-mail: roma_boris@list.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе рассмотрены процессы формирования в гидротермальных условиях слоистых материалов, аналогов природного минерала валлериита $\text{CuFeS}_2 \cdot 1.53[(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2]$, образованных чередующимися двумерными сульфидными и гидроксидными слоями. Синтетические материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, лазерной дифракции. Выявлено, что образование фазы валлериита при 160°C в автоклаве протекает через стадию формирования и последующего расщепления промежуточных продуктов: эрдита ($\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хейкокита ($\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$) и халькопирита (CuFeS_2). Установлено, что образование однофазных образцов валлериита происходит при продолжительности гидротермальной обработки от 25–70 ч, а отклонение как в большую, так и в меньшую сторону приводит к загрязнению продукта примесными фазами. Показано, что природа аниона исходных веществ (SO_4^{2-} , NO_3^-) практически не влияет на характеристики продукта. Установлено, что применение тиомочевины в качестве источника серы вместо сульфида натрия позволяет получать фазу валлериита, незначительно загрязненную сферическими частицами карбоната магния. Показано, что в гидротермальных условиях равновесие в реакции формирования материала может быть достигнуто при использовании фазового халькопирита в качестве прекурсорной формы 2D-слоев валлериита.

Ключевые слова: валлериит, слоистые наноматериалы, гидротермальный синтез, брусит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, формирование фаз

DOI: 10.31857/S0002337X24050022, EDN: MXFFDN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время двумерные материалы привлекают внимание исследователей благодаря своим многочисленным уникальным физико-химическим свойствам, которые связаны с толщиной в несколько нанометров и анизотропией [1–4]. Первым и наиболее изученным двумерным материалом принято считать графен, который обладает необычными оптическими, тепловыми, механическими и другими свойствами

[3–6]. Помимо графена как наиболее известного представителя 2D-материалов существует значительное количество материалов, образованных квазиатомными слоями, например природные минералы (молибденит MoS_2 , глины, брусит и т. д.) [7–10]. Также известно значительное количество синтетических двумерных материалов, таких как дихалькогениды переходных металлов, MXenes, двойные слоистые гидроксиды [10–16]. Отдельным классом природных слоистых

стых материалов можно выделить минералы группы валлериита [17, 18], которые имеют упорядоченную структуру и состоят из чередующихся двумерных слоев сульфидов металлов и гидроксидов с бруситоподобной структурой. Сульфидный слой в валлериите подобен минералу халькопириту CuFeS_2 , а гидроксидный – бруситу [17–19].

Первые исследования свойств и структуры слоистых сульфидно-гидроксидных минералов проводились на образцах, “выращенных природой” в течение миллионов лет и обнаруженных в Норильском регионе, Южной Африке, Австралии и других местах [20, 21]. В природных образцах валлериитов железо и медь могут быть частично или полностью замещены на такие элементы, как никель, хром, ванадий, селен и другие, что приводит к образованию соответствующих минералов, сходных по структуре с валлериитом, но имеющих отличный элементный состав, например: хромистый валлериит, селенистый валлериит, юшкинит, хаапалаит, точилинит [22, 23].

Изучение свойств и потенциальных областей применения природных минералов осложнено тем, что они находятся в сростках с примесными минералами, такими как серпентины, пирит, магнетит, и выделить мономинеральную фракцию не представляется возможным [24–26]. Поэтому с 1970 г. были сделаны немногочисленные попытки [18, 27–32] синтезировать беспримесные аналоги природных минералов в лабораторных условиях. Материалы получались неоднородными, условия экспериментов были методологически сложны (высокие давления и температуры, ввод газообразных реагентов), а время гидротермальной обработки составляло в некоторых случаях десятки дней. Как правило, синтезированные материалы представляли собой смесь валлериита (с выходом менее 50%) с пиритом, халькопиритом, магнетитом, бруситом и другими побочными продуктами [29–32]. По этой причине материалы группы валлериита рассматривались только в геологическом аспекте, а не как новая группа слоистых материалов с точки зрения материаловедения. В 2021 г. нами была предложена [33] простая

гидротермальная методика получения валлериита, которая позволила синтезировать однофазные материалы, а также допировать взятый за основу валлериит металлами переходных и редкоземельных элементов [33]. Такие материалы показали уникальные оптические, электрические, магнитные свойства, зависящие от строения и состава слоев [33–35]. Возможность целенаправленного варьирования строения синтетических сульфидно-гидроксидных материалов открывает широкие возможности их использования в спинтронике, фотокатализе, источниках тока и других областях [18, 33–41]. Однако ряд вопросов, связанных с процессами формирования слоистых материалов, идентификацией промежуточных продуктов, альтернативными путями синтеза минералов валлериитов с высокими выходами, остался открытым.

Цель настоящей работы – изучить возможности получения с высоким выходом слоистых сульфидно-гидроксидных материалов, аналогов природного минерала валлериита, с использованием исходных реагентов различного состава в гидротермальных условиях (160°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы квалификации не ниже “х.ч.”: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, аммиак водный ОСЧ 23–5, аргон газообразный сорт высший, дистиллированная вода, подготовленная с использованием системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore).

Синтез материалов с использованием сульфида натрия проводили по ранее разработанной методике [33] в титановых автоклавах, конструкция которых описана в работах [33, 42, 43]. Навески сульфата железа и меди (по 2 ммоль) растворяли в минимальном количестве деионизованной воды, раствор переносили во фторопластовую пробирку, в которую добавляли свежеприготовленный раствор сульфида натрия, полученный растворением навески (15 ммоль) в 5–8 мл

деионизованной воды. Фиксировали образование черного осадка, характерного для сульфидов указанных металлов. Затем получали белый гелеобразный осадок гидроксида магния (2 ммоль) и алюминия (0.5 ммоль), осаждая 25 %-ным раствором гидроксида аммония до pH 10–11, который переносили во фторопластовую пробирку. Вкладыш из фторопласта помещали в кожух из нержавеющей стали, воздушную фазу замещали аргоном и автоклав герметизировали. Реакционную смесь нагревали в автоклаве до 160 °С при постоянном перемешивании. Время термостатирования составляло от 1 до 110 ч, после чего автоклав охлаждали, осадок черного цвета отделяли и 5-кратно промывали деионизованной водой с использованием ультрацентрифуги CR4000 (Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Осадки сушили при температуре 30 °С на воздухе в течение 3 суток и перетирали в агатовой ступке. Полученные материалы исследовали физико-химическими методами.

В некоторых экспериментах заменяли сульфаты соответствующих элементов (кроме $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) на нитраты. Процедура синтеза в этих случаях была аналогична.

Синтез халькопирита проводили по указанной выше методике без добавления осадков гидроксидов. Продолжительность термостатирования составляла 18 ч. Осадок промывали и сушили, а затем исследовали физико-химическими методами. Далее осадок подвергали гидротермальной обработке в присутствии сульфида натрия, гидроксидов меди и алюминия по указанной выше методике.

При синтезе материалов с использованием тиомочевины в качестве источника серы процедура несколько менялась. Во фторопластовую пробирку помещали навески сульфата железа и меди (по 2 ммоль), тиомочевины (15 ммоль), сульфата магния (2 ммоль), сульфата алюминия (0.1 ммоль), гидроксида натрия или лития (50 ммоль), добавляли 20 мл деионизованной воды. Воздух в пробирке замещали аргоном, автоклав герметизировали. Дальнейшая процедура соответствовала вышеуказанной методике.

Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне углов 2θ от 5° до 90° с шагом 0.02° на дифрактометре X'Pert Pro (Panalytical, Нидерланды) с использованием медного излучения ($\lambda = 0.15418$ нм).

Морфологические особенности частиц изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 150 (Bruker, Германия) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (JEOL, Япония). В случае СЭМ-исследований использовали столик из алюминия, что накладывало дополнительный сигнал при рентгеноспектральном анализе, который учитывали при оценке количества алюминия в образце.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры были получены на спектрометре SPECS (Германия), укомплектованном полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD-9, при возбуждении монохроматизированным излучением $\text{Al } K_{\alpha}$ анода рентгеновской трубки (1486.7 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для узких сканов. Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS.

Распределение частиц по размерам определяли методом лазерного рассеяния. Для этого влажные образцы редиспергировали в 10 мл деионизованной воды и вносили в кюветное отделение прибора Bettersizer S3 Plus, содержащего около 500 мл дистиллированной воды. Скорость циркулирования среды в ячейке 200 мл/с, мощность УЗ 40 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение валлериитов с использованием сульфида натрия: влияние продолжительности гидротермальной обработки. Установлено, что продолжительность гидротермальной обработки существенно влияет на состав конечных продуктов. В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов, синтезированных при различном времени гидротермальной обработки. Так, за 1 ч, согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1а), основными образующимися фазами являются эрдит, хейкокит, халькопирит

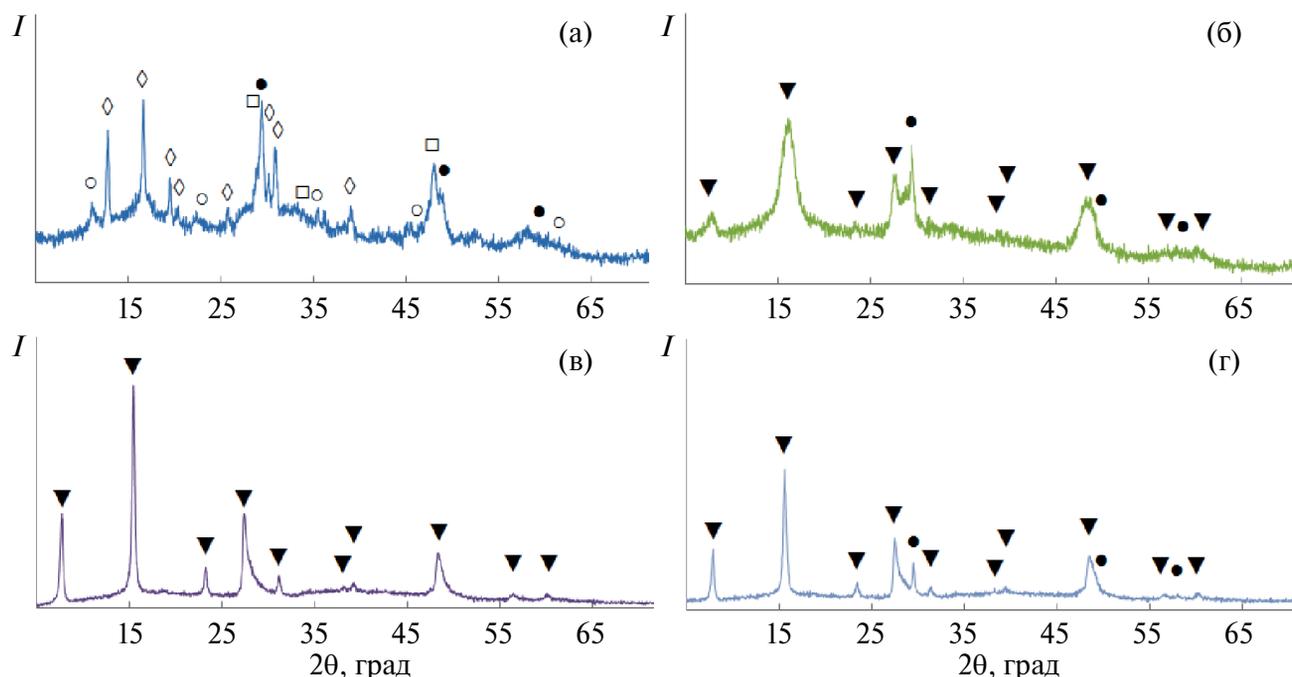


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм некоторых образцов (табл. 1): а – 1; б – 2; в – 5; г – 7: □ – хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (PDF #71–0367), ▼ – валлериит $\text{CuFeS}_2 \cdot 1.53[(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2]$ (PDF #29–0554), ◇ – эрдит $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF #33–1254), ○ – $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF #35–0965), • – халькопирит CuFeS_2 (PDF #83–0983).

и двойные слоистые гидроксиды (преимущественно $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$). Для материала характерна высокая доля аморфных фаз, вероятно, обусловленная гидроксидами магния и алюминия. Следует отметить, что промежуточный продукт эрдит является перспективным слоистым материалом и может найти широкое применение в источниках тока [44, 45]. После гидротермальной об-

работки в течение 2 ч отмечено образование фаз валлериита и халькопирита (рис. 1б). Рефлексы валлериита существенно уширены, что может быть обусловлено малостью размеров частиц и (или) неоднородностью состава. Для материала характерна значительная доля аморфных фаз, предположительно гидроксидов магния и алюминия. Дальнейшее увеличение времени гидротермальной

Таблица 1. Условия гидротермального синтеза с использованием сульфида натрия ($t = 160^\circ\text{C}$) и результаты рентгенофазового анализа образцов

№	Продолжительность гидротермальной обработки, ч	Количество прекурсоров, ммоль					Фазовый состав
		Fe	Cu	Mg	Al	Na_2S	
1	1	2.0	2.0	2.0	0.5	15	Эрдит ($\text{NaFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), халькопирит, хейкокит, гидроксиды Mg и Al (в т.ч. аморфные)
2	2						Валлериит, халькопирит, аморфные фазы
3	4						Валлериит, халькопирит
4	8						Валлериит, халькопирит
5	25						Валлериит (~100%)
6	70						Валлериит (~100%)
7	90						Валлериит, халькопирит
8	110						Валлериит, халькопирит, борнит

обработки (4 ч, 8 ч) приводит к росту кристалличности фаз, однако наряду с фазой валлериита присутствует и халькопирит.

При продолжительности гидротермальной обработки от 25 до 70 ч получаются материалы, представленные одной фазой валлериита (рис. 1в). Примесные фазы халькопирита или брусита в таких условиях при указанном выше исходном соотношении прекурсоров не обнаружены. Дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки, по всей видимости, приводит к “вымыванию” гидроксидных и коалесценции сульфидных слоев с образованием кристаллических фаз халькопирита и борнита (рис. 1г). Для рефлексов указанных фаз не характерно уширение, что может указывать на размеры кристаллитов более 100 нм.

Результаты измерения лазерного рассеяния указывают, что с ростом времени гидротермальной обработки от 1 до 70 ч прослеживается тенденция к увеличению размеров частиц (рис. 2). К сожалению, для частиц пластинчатой формы данный метод позволяет лишь оценить размер в ряду образцов.

Методом электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом установлено, что распределение элементов в материале после гидротермальной обработки в течение 1 ч крайне неравномерно (рис. 3). Присутствуют области с одновременным

преобладанием легких цветных металлов и кислорода, что может быть связано с присутствием как аморфных гидроксидов магния и алюминия, так и двойного слоистого гидроксида $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4.5H_2O$ [46]. Согласно рентгеноспектральному анализу в данном образце отчетливо наблюдается присутствие натрия, распределение которого коррелирует с серой и железом, что отвечает фазе эрдита. После 4–8 ч гидротермальной обработки (табл. 1, образцы 3, 4) содержание Fe, Cu, S, Mg в материале достаточно постоянно, так как отдельные частицы халькопирита и валлериита достаточно сложно отличить ввиду близкого соотношения меди, железа и серы.

Электронно-микроскопические исследования материала (рис. 4), который представлен одной фазой валлериита (табл. 1, образец 6), показали, что распределение металлов однородное и их мольное соотношение соответствует введенному в синтез количеству. Частицы, согласно ПЭМ (рис. 5), имеют форму чешуек с латеральным размером 50–200 нм и толщиной порядка 20–40 атомных слоев. Плоская форма частиц отчетливо проявлялась при повороте столика на 30° [33]. По снимкам высокого разрешения было установлено, что межплоскостное расстояние в направлении [006] составило 1.1 нм.

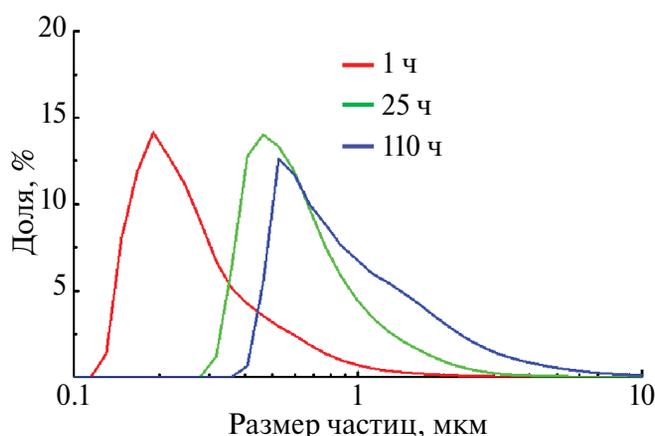


Рис. 2. Распределение частиц по размерам по результатам лазерной дифракции для образцов (табл. 1) с различным временем гидротермальной обработки.

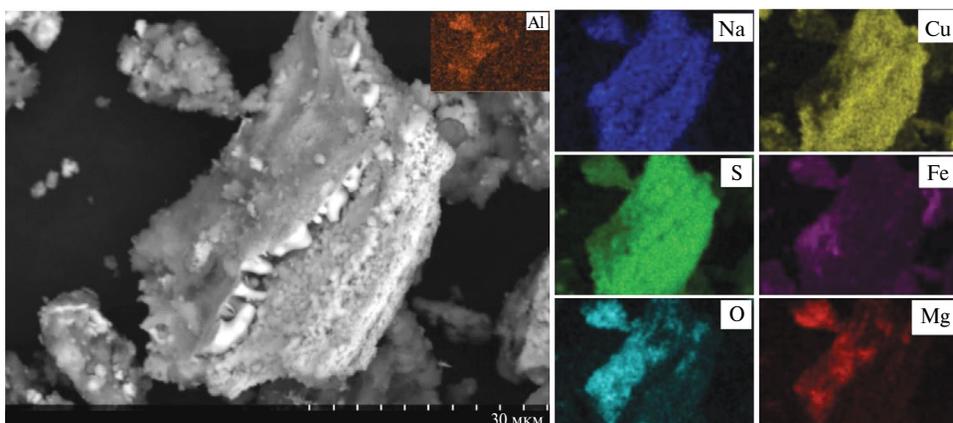


Рис. 3. СЭМ-изображение и карта распределения элементов образца 1 (табл. 1).

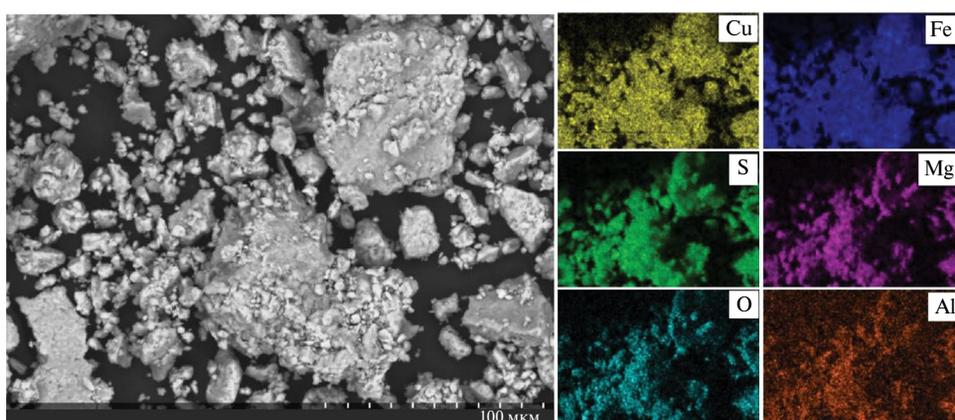


Рис. 4. СЭМ-изображение и карта распределения элементов образца 6 (табл. 1).

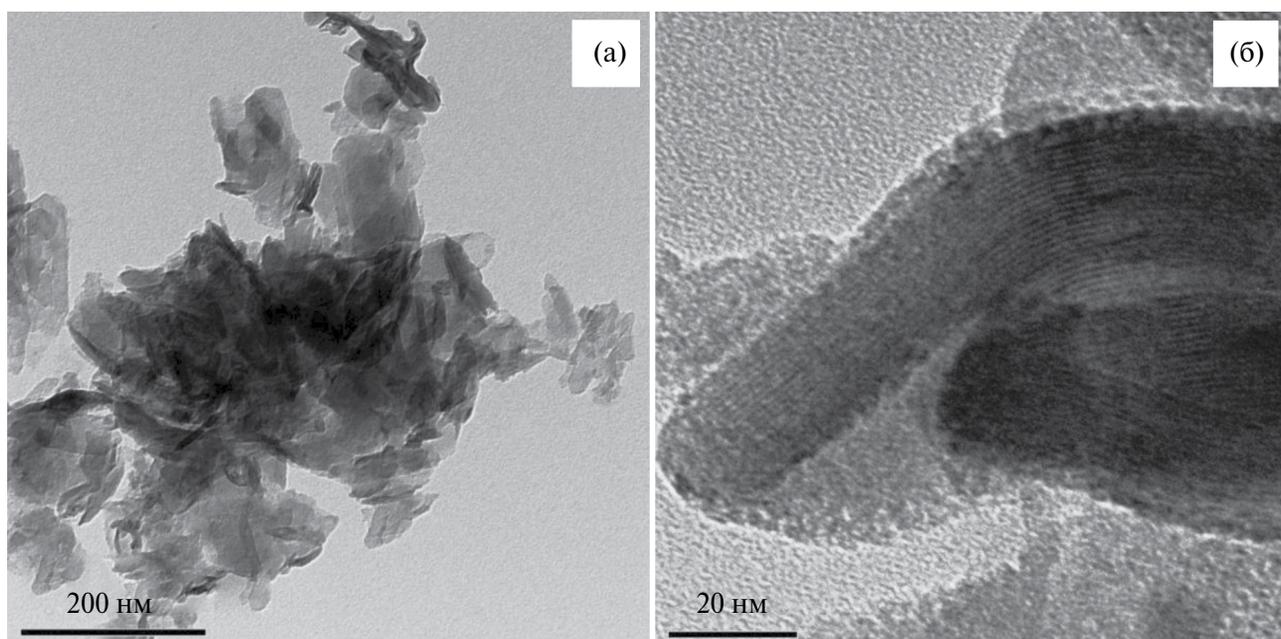


Рис. 5. ПЭМ-изображения с различным увеличением, образец 6.

Исследования методом РФЭ-спектроскопии (рис. 6) показали ряд отличий в материалах, полученных при различном времени гидротермальной обработки. С увеличением времени синтеза существенно снижается поверхностная концентрация алюминия, что, вероятно, связано с формированием гидроксидных слоев валлериита по структурному типу двойного слоистого гидроксида $(Mg, Al)(OH)_2$ (табл. 2) [46, 47]. Поверхностное соотношение меди и железа, которое при малых временах гидротермальной обработки составляет 1 : 1, постепенно смещается в сторону меди. Поверхностные атомные соотношения элементов, рассчитанные по обзорным РФЭ-спектрам, несколько отличаются от объемного состава: доля магния и алюминия в поверхностных слоях выше. Отличия могут быть обусловлены окислением поверхности при промывке и сушке образцов. Следует ожидать, что фаза переслоенного сульфидно-гидроксидного материала (валлериита) должна отличаться более высокой стойкостью к окислению по срав-

нению с сульфидными фазами, так как сульфидные слои защищены гидроксидными. Также при малых временах гидротермальной обработки следует ожидать более низкой устойчивости материалов к окислению ввиду малых размеров частиц и высокой удельной поверхности.

Таблица 2. Поверхностные атомные соотношения основных металлов в образцах (табл. 1), рассчитанные из обзорных РФЭ-спектров (рис. 6а)

Образец	Поверхностное соотношение, ат. %			
	Fe	Cu	Mg	Al
1	13.2	13.0	46.9	26.9
2	13.9	13.0	54.8	18.3
4	14.5	13.4	58.1	14.0
5	13.0	16.7	53.6	16.7
6	11.6	17.7	59.5	11.2

РФЭ-спектры высокого разрешения линии $Cu2p$ практически идентичны для раз-

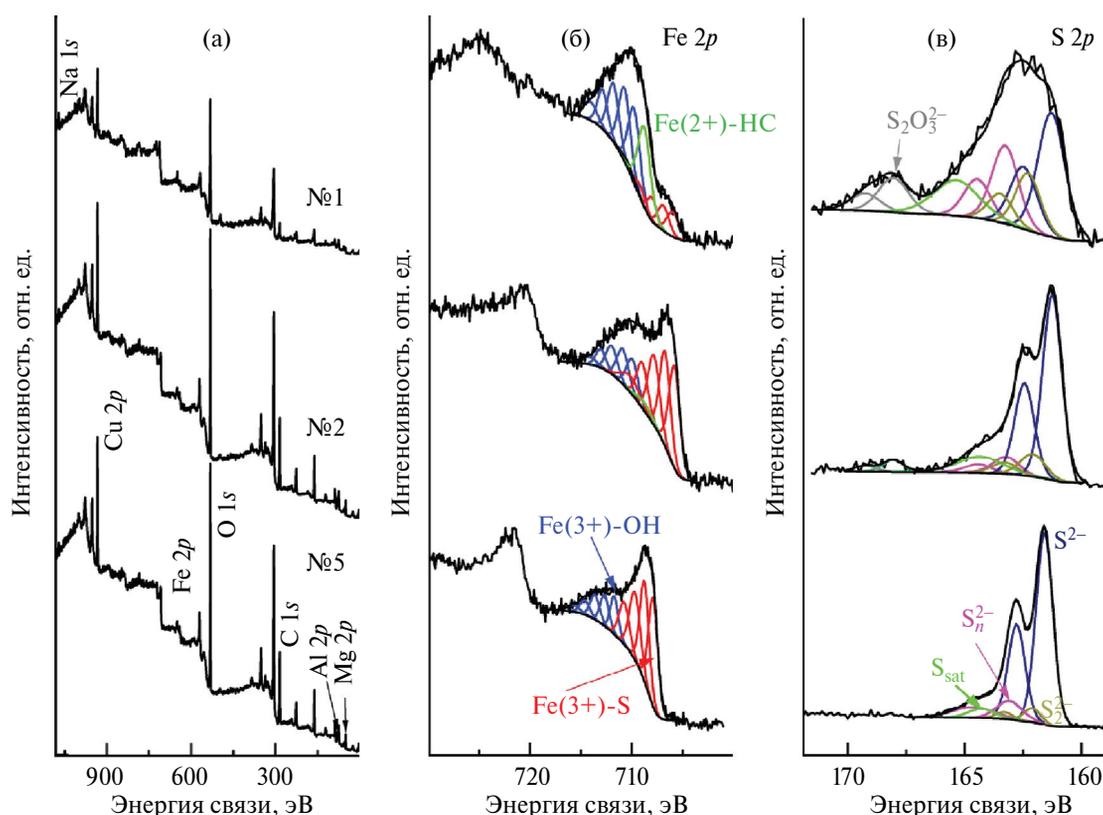


Рис. 6. РФЭ-спектры образцов с различным временем гидротермальной обработки (табл. 1): а – обзорные; б, в – высокого разрешения для линий $Fe2p$ и $S2p$; \diamond – гематит Fe_2O_3 (PDF #89–0599), \square – орикит $CuFeS_2 \cdot H_2O$ (PDF #37–0413), \bullet – халькопирит $CuFeS_2$ (PDF #83–0983), \blacktriangledown – валлериит $CuFeS_2 \cdot 1.53[(Mg, Al)(OH)_2]$ (PDF #29–0554).

личных времен гидротермальной обработки, основной пик $\text{Cu } 2p_{3/2}$ имеет энергию связи 932.5 эВ, что характерно для сульфидов меди [33]. Линии $\text{Fe } 2p$ в спектрах высокого разрешения (рис. 6б) могут быть аппроксимированы с использованием двух наборов мультиплетов из пяти линий с пиками самых низкоэнергетических компонент при 708 и 711–712 эВ, принадлежащими центрам Fe^{3+} , связанным с анионами S^{2-} и OH^- соответственно [33, 34]. В материале, полученном в течение 1 ч гидротермальной обработки, доминирует железо, связанное с гидроксидными группами, на которое приходится около 60 ат. % всего железа. Характерным отличием такого образца является наличие низкоспинового железа $\text{Fe}(2+)\text{-S}$, которое может присутствовать в аморфных не идентифицированных железосульфидных фазах. С увеличением времени гидротермальной обработки (рис. 6б) прослеживается рост доли железа, связанного с серой, который сопровождается снижением доли железа, связанного с гидроксидными группами. Данный факт обусловлен формированием на начальных этапах гидроксида железа, который затем вытесняется гидроксидом алюминия при его вхождении в структуру [33–37].

Спектры высокого разрешения линий $2p$ серы (рис. 6в) показывают снижение количества полисульфидной серы с ростом времени гидротермальной обработки. Это может быть связано с уменьшением удельной поверхности материала и, следовательно, сокращением количества сорбированной на поверхности окисленной серы. В образце

с малым временем гидротермальной обработки (№1 в табл. 1) обнаружена сера в виде тиосульфат-иона.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что замена сульфатных исходных соединений на нитратные также приводит к формированию валлериита. Существенных различий в фазовой чистоте и в составе поверхностных продуктов, по данным РФЭ-спектроскопии, по сравнению с “сульфатной” методикой не выявлено.

Получение валлериитов модификацией халькопирита. Ранее [27, 29] были сделаны попытки получить валлериит в гидротермальных условиях при высоких давлениях (до 1000 бар) и температурах до 700°C, используя в качестве прекурсора природный халькопирит. Несмотря на значительную продолжительность гидротермальной обработки (до 19 дней), образование валлериита сопровождалось формированием побочных фаз: пирротина, ковеллина, бемита, халькопирита и брусита [27].

В настоящей работе предложен простой способ модификации дисперсных частиц халькопирита при умеренных температурах и давлениях. После гидротермальной обработки в течение 18 ч раствора сульфатов железа и меди в присутствии сульфида натрия по указанной в экспериментальной части методике получается черный осадок. Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 7а), материал представлял собой смесь фаз халькопирита, орикита ($\text{CuFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и незначительного количества магнетита, который, по всей видимости, образуется вследствие окисления сульфидных фаз при сушке материала.

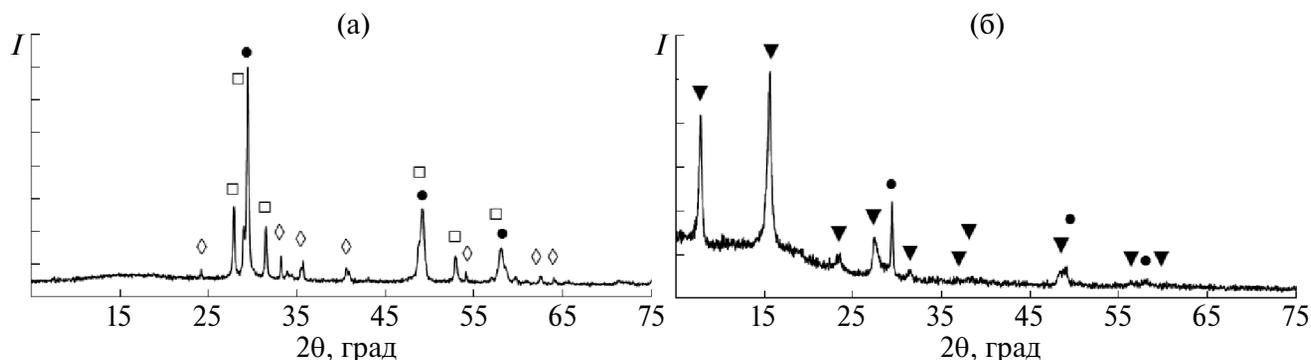


Рис. 7. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм: а – исходного халькопирита, б – продукта его гидротермальной обработки в среде сульфида натрия в присутствии гидроксидов Mg и Al.

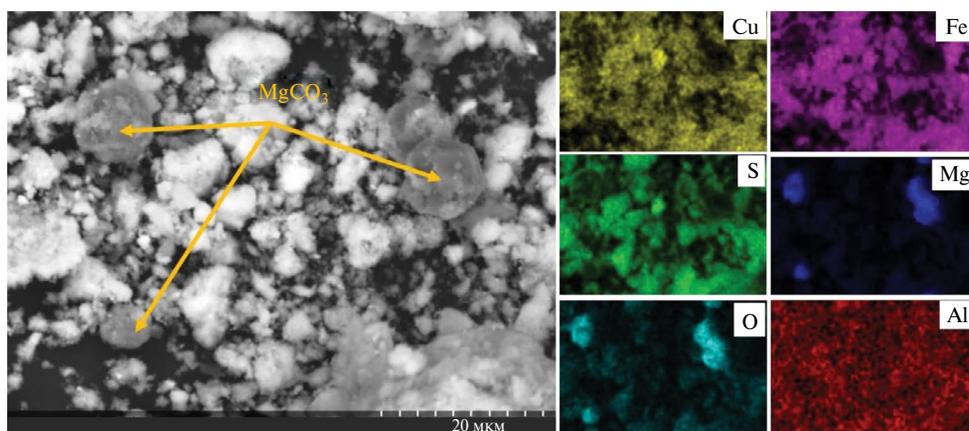
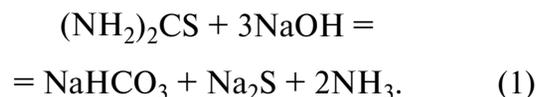


Рис. 8. СЭМ-изображение и карта распределения элементов образца 2 (табл. 3)

Дальнейшая гидротермальная обработка осадка в течение 40 ч с добавлением в автоклав свежесажженных гидроксидов магния и алюминия и насыщенного раствора сульфида натрия привела к образованию валлериита (~95%) с примесью халькопирита (рис. 7б). Полученные результаты указывают на подвижность равновесия между сульфидами металлов, гидроксидами и валлериитом в гидротермальных условиях, что открывает широкие возможности его направленной модификации.

Получение валлериитов с использованием тиомочевины. Преимуществом использования тиомочевины в качестве источника серы вместо сульфида натрия является возможность контроля стехиометрического соотношения элементов, а существенным недостатком – повышенные давления в автоклаве за счет газообразных продуктов раз-

ложения. В случае избытка щелочи разложение тиомочевины схематично может быть записано уравнением



Щелочную среду, необходимую для разложения тиомочевины, обеспечивали введением гидроксида натрия или лития (табл. 3) с учетом расхода щелочи для образования гидроксидов магния и алюминия. В результате гидротермальной обработки в течение 50 ч происходит образование черного осадка, который, согласно РФА, состоит из фаз валлериита (~80 %) (PDF #29–0554), халькопирита (PDF #83–0983) и магнезита (PDF #83–1761). Методом СЭМ с рентгеноспектральным анализом показано образование сферических частиц карбоната магния

Таблица 3. Условия гидротермального синтеза с использованием тиомочевины ($t = 160^\circ\text{C}$, $\tau = 50$ ч) и результаты рентгенофазового анализа образцов

Образец	Количество прекурсоров, ммоль							Примечания
	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	NaOH	
1	2	2	15	2	0.1	50	–	$\text{pH}_{\text{кон}} 11.7$, черный осадок; РФА: валлериит, магнезит, халькопирит
2	2	2	15	2	0.1	–	50	$\text{pH}_{\text{кон}} 11.8$, черный осадок; РФА: валлериит, магнезит, халькопирит

с размерами около 5–10 мкм (рис. 8). Несмотря на загрязнение осадков примесными фазами, данный способ позволяет получать синтетические валлерииты с удовлетворительным выходом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формирование фазы валлериита протекает через стадию образования промежуточных сульфидных соединений: эрдита, халькопирита и хейкокита. Образование фазы валлериита (~ 100 %) при 160°C происходит при продолжительности гидротермальной обработки от 25 до 70 ч. Увеличение продолжительности гидротермальной обработки приводит к появлению примесных фаз халькопирита и борнита.

Методом РФЭ-спектроскопии установлено, что первоначально алюминий находится в поверхностных слоях материала, а впоследствии его поверхностная концентрация снижается, что, по всей видимости, связано с замещением гидроксидного железа алюминием и сопровождается переходом железа в сульфидный слой. Формирование фазы валлериита происходит в случае использования как сульфатных солей, так и нитратных. В гидротермальных условиях равновесие между сульфидными минералами и гидроксидами подвижно, вследствие чего возможен переход халькопирита в валлериит.

В случае использования в качестве источника серы тиомочевины вместо сульфида натрия возможно образование фазы валлериита, однако в осадке обнаружены примесные фазы карбоната магния в виде сферических частиц диаметром 10–20 мкм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН, Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Центра коллективного пользования СФУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00321, за исключением исследований методом сканиру-

ющей электронной микроскопии, которые были профинансированы в рамках проекта базового финансирования № FWES-2021–0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roy S., Zhang X., Puthirath A.B., Meiyazhagan A., Bhattacharyya S., Rahman M.M., Babu G., Susarla S., Saju S.K., Tran M.K. Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. P. 2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>
2. Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review // *JOM.* 2023. V. 75. P. 614–630. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>
3. Yang R., Fan Y., Zhang Y., Mei L., Zhu R., Qin J., Hu J., Chen Z., Ng Y.H., Voiry D. 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. P. 202218016. <https://doi.org/10.1002/anie.202218016>
4. Высоцкий В.В., Дмитриев А.С., Михайлова И.А., Чернышова К.Ф., Суворова О.В., Ревина А.А. Графеновые нанохлопья и гибридные нанокompозиты с наночастицами золота и серебра: оптические и тепловые свойства // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. Т. 69. № 1. P. 32–42
5. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects // *Science.* 2009. V. 324. P. 1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
6. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Перспективы применения графеновых наноматериалов: сорбенты, мембраны, газовые сенсоры (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2021. Т. 94. № 9. С. 1090–1103.
7. Klopogge J.T., Hartman H. Clays and the Origin of Life: The Experiments // *Life.* 2022. V. 12. P. 259. <https://doi.org/10.3390/life12020259>
8. Awad A.M., Shaikh S.M.R., Jalab R., Gulied M.H., Nasser M.S., Benamor A., Adham S. Adsorption of Organic Pollutants by Natural and Modified Clays: A Comprehensive Review // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 228. P. 115719.

9. Long M., Wang P., Fang H., Hu W. Progress, Challenges, and Opportunities for 2D Material Based Photodetectors // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. P. 1803807. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803807>
10. Hofmeister W., Von Platen H. Crystal Chemistry and Atomic Order in Brucite-related Double-layer Structures // *Crystallogr. Rev.* 1992. V. 3. P. 3–26. <https://doi.org/10.1080/08893119208032964>
11. Vahid Mohammadi A., Rosen J., Gogotsi Y. The World of Two-Dimensional Carbides and Nitrides (MXenes) // *Science.* 2021. V. 372. P. eabf1581. <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>
12. Jiang J., Bai S., Zou J., Liu S., Hsu J.P., Li N., Zhu G., Zhuang Z., Kang Q., Zhang Y. Improving Stability of MXenes // *Nano Res.* 2022. V. 15. P. 6551–6567. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4312-8>
13. Kamysbayev V., Filatov A.S., Hu H., Rui X., Lagunas F., Wang D., Klie R.F., Talapin D.V. Covalent Surface Modifications and Superconductivity of Two-Dimensional Metal Carbide MXenes // *Science.* 2020. V. 369. P. 979–983. <https://doi.org/10.1126/science.aba8311>
14. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications // *Catal. Today.* 1991. V. 11. P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
15. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, Properties, Synthesis and Recent Progress on Hydrogen Evolution Reaction // *Appl. Mater. Today.* 2016. V. 3. P. 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
16. Tedstone A.A., Lewis D.J., O'Brien P. Synthesis, Properties and Applications of Transition Metal-Doped Layered Transition Metal Dichalcogenides // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 1965–1974. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00430>
17. Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Volochaev M.V., Meira D.M. Valleriite, a Natural Two-Dimensional Composite: X-ray Absorption, Photoelectron, and Mössbauer Spectroscopy, and Magnetic Characterization // *ACS Omega.* 2021. V. 6. P. 7533–7543. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06052>
18. Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review // *Materials.* 2023. V. 16. P. 6381. <https://doi.org/10.3390/ma16196381>
19. Evans H.T., Allmann R. The Crystal Structure and Crystal Chemistry of Valleriite // *Z. Flur Krist.* 1968. V. 127. P. 73–93. <https://doi.org/10.1524/zkri.1968.127.16.73>
20. Nickel E.H., Hudson D.R. The Replacement of Chrome Spinel by Chromian Valleriite in Sulphide-Bearing Ultramafic Rocks in Western Australia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. V. 55. P. 265–277. <https://doi.org/10.1007/BF00371337>
21. Jambor J.L. Coalingite from the Muskox Intrusion, Northwest Territories // *Am. Mineral.* 1969. V. 54. P. 437–447.
22. Pekov I.V., Yapaskurt, V.O., Polekhovskiy Y.S., Viggasina M.F., Siidra O.I. Ekplexite (Nb,Mo)S₂(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, Kaskasite (Mo,Nb)S₂(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x} and Manganokaskasite (Mo,Nb)S₂(Mn_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, Three New Valleriite-Group Mineral Species From the Khibiny Alkaline Complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* 2014. V. 78. P. 663–679. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.14>
23. Soboleva S.V., Evstigneeva T.E., Boeva N.M., Bortnikov N.S. Crystal Structure of Yushkinite [(Mg_{0.60}Al_{0.30}V_{0.10})_{Σ1.0}(OH)₂][V_{0.875}S₂]: An Example of a Commensurate Combination of Brucite and Sulfide Layers // *Dokl. Earth Sci.* 2020. V. 491. P. 210–213. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20040182>
24. Organova N.I., Drits V.A., Dmitrik A.L. Structural Study of T. Part I. The Isometric Variety // *Soviet Phys. Crystallogr.* 1973. V. 17. P. 667–671.
25. Mikhlin Y., Likhatski M., Romanchenko A., Vorobyev S., Tomashevich Y., Fetisova O., Bayukov O., Knyazev Y., Nemtsev I., Karasev S., Karacharov A., Borisov R. Valleriite-containing ore From Kingash Deposit (Siberia, Russia): Mössbauer and X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization, Thermal and Interfacial Properties // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2022. V. 15. P. 303–317. <http://dx.doi.org/10.17516/1998-2836-0294>
26. Harris D.C., Vaughan D.J. Two Fibrous Iron Sulfides and Valleriite from Cupros, With New Data on Valleriite // *Am. Mineral.* 1972. V. 57. P. 1037–1053.
27. Iishi K., Kato T., Takeno S. Syntheses of Valleriite // *Am. Mineral.* 1970. V. 55. P. 2107–2110.

28. *Takeno S., Moh G.H.* Syntheses of Selenian Valleriite // *Mineral. Petrol.* 1994. V. 50. P. 209–218. <https://doi.org/10.1007/BF01164606>
29. *Hughes A.E., Kakos G.A., Turney T.W., Williams T.B.* Synthesis and Structure of Valleriite, a Layered Metal Hydroxide/Sulfide Composite // *J. Solid State Chem.* 1993. V. 104. P. 422–436. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1178>
30. *Chistyakova N.I., Gubaidulina T.V., Rusakov V.S.* Mössbauer Investigations of Natural and Synthetic Tochilinite and Valleriite // *Czech. J. Phys.* 2006. V. 56. P. E123–E131.
31. *Gubaidulina T.V., Chistyakova N.I., Rusakov V.S.* Mössbauer Study of Layered Iron Hydroxysulfides: Tochilinite and Valleriite // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2007. V. 71. P. 1269–1272. <https://doi.org/10.3103/S106287380709016X>
32. *Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., Gapochka A.M., Bychkov A.Y.* Mössbauer Investigations of Synthetic Valleriite // *Hyperfine Interact.* 2012. V. 208. P. 99–104. <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0474-6>
33. *Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A., Zharkov S.M., Krylov A.S., Krylova S.N., Nemtsev I.V.* Synthesis and Characterization of Nanoscale Composite Particles Formed by 2D Layers of Cu–Fe Sulfide and Mg-Based Hydroxide // *J. Mater. Chem. A.* 2022. V. 10. P. 9621–9634. <https://doi.org/10.1039/D2TA00877G>
34. *Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Likhatski M.N., Bajukov O.A., Knyazev Y.V., Zharkov S.M., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Ivaneeva A.D., Karacharov A.A., Karpov D.V., Velikanov D.A., Rautskii M.V., Smolyakov D.A., Tarasov A.S.* Facile Synthesis and Selected Characteristics of Two-Dimensional Material Composed of Iron Sulfide and Magnesium-Based Hydroxide Layers (Tochilinite) // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 11869–11881. <https://doi.org/10.1039/D3NJ00758H>
35. *Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O.Yu., Ivaneeva A.D., Karpov D.V., Tomashevich Ye.V., Karacharov A.A., Vorobyev S.A., Mazurova E.V., Mikhlin Yu.L.* Specificity of Thermal Stability and Reactivity of Two-Dimensional Layered Cu–Fe Sulfide – Mg-Based Hydroxide Compounds (Valleriites) // *ACS Omega.* 2023. V. 8. № 39. P. 36109–36117. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04274>
36. *Карачаров А.А., Лухацкий М.Н., Борисов Р.В., Томашевич Е.В., Воробьев, С.А. Жарков С.М.* Модификация поверхности синтетического валлериита наночастицами золота: роль специфической адсорбции и дзета-потенциала // *Коллоидный журн.* 2024. Т. 86. № 1. С. 40–51.
37. *Karacharov A.A., Borisov R.V., Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Teremova M.I., Gurevich Y.L.* The Study of Bacterial Leaching of Synthetic Valleriite-Containing Materials // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. V. 16. P. 300–311
38. *McCullom T.M., Hoehler T., Fike D.A., Houghton J.L., Bell A., Klein F., Moskowicz B., Solheid P.* Formation of Mixed-Layer Sulfide-Hydroxide Minerals from the Tochilinite-Valleriite Group During Experimental Serpentinization of Olivine // *Am. Mineral.* 2024. V. 109. № 1. P. 61–72. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8625>
39. *Bolney R., Grosch M., Winkler M., van Slagereen J., Weigand W., Robl C.* Facile Synthesis and Characterization of Pure Tochilinite-like Materials from Nanoparticulate FeS // *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 2022. V. 648. P.e202200219. <https://doi.org/10.1002/zaac.202200219>
40. *Zhou X., Wang L., Fan X., Wilfong B., Liou S.C., Wang Y., Zheng H., Feng Z., Wang C., Rodriguez E.E.* Isotope Effect Between H₂O and D₂O in Hydrothermal Synthesis // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 769–775. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04121>
41. *Meng X., Jing X., Cheng J., Tang H., Chen X., Zhou X., Li L.* Facile Phase Control of Solution-Processed Copper Iron Sulfide Nanocrystals for a Low-Cost Self-Powered NIR Photodetector with Fast Response // *ACS App. Nano Mater.* 2024. V. 7. № 7. P. 8175–8185. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00709>
42. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лухацкий М.Н., Жижжаев А.М., Кирик С.Д.* Гидротермальный синтез наноразмерных частиц Ir и Ir–Pd на углеродных нанотрубках // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2022. Т. 71. № 6. С. 1164–1172.
43. *Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижжаев А.М., Кирик С.Д., Михлин Ю.Л.* Характеристики наночастиц металлического иридия, синтезированных

- ных в гидротермальных условиях // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С.225–232. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020038>
44. Zhang J., Li T., Li B., Zhang S., Dou Y., Yuan Q., Wu Yu., Han J. Erdite NaFeS_2 as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 32. P.10666–10674. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02806>
45. Balaji K.R., Hardian R., Kumar V.D., Viswanatha R., Kumar S., Kumar S., Singh A., Santosh M.S., Szekely G. Composite Nanofiltration Membrane Comprising One-Dimensional Erdite, Two-Dimensional Reduced Graphene Oxide, and Silkworm Pupae Binder // Mater. Today Chem. 2021. V. 22. P. 100602. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100602>
46. Mascolo G., Marino O. A New Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminium Hydroxides // Mineral Mag. 1980. V.43. P.619–621. <https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.329.09>
47. Агафонов А.В., Шиббаева В.Д., Краев А.С., Сироткин Н.А., Тумов В.А., Хлюстова А.В. Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов Ni–Al на их диэлектрические свойства // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 4–9. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600967>
48. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Тумов В.А., Хлюстова А.В. Плазменно-растворный синтез слоистых двойных гидроксидов Zn–Al // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1177–1183. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2211001X>