

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

**Бутенко Элеонора Олеговна**

*кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии и инженерии, Приазовского государственного технического университета*

**Капустин Алексей Евгеньевич**

*доктор химических наук, заведующий кафедрой химической технологии и инженерии, Приазовского государственного технического университета*

## УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И ПОВЕРХНОСТЬЮ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

*Butenko Eleonora Olegovna*

*Ph.D., assistant professor of chemical technology and engineering,*

*Azov State Technical University*

*Kapustin Alexey Evgenovich*

*Doctor of Chemistry, Head of the Department of Chemical technology and engineering, Azov State Technical University*

### *REGULATION OF STRUCTURE AND THE SURFACE OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES*

*Аннотация:*

*Ключевые слова: Слоистые двойные гидроксиды, поверхность, межплоскостное расстояние, сорбция*

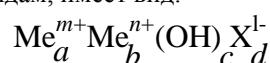
*Исследована структура слоистых двойных гидроксидов, их физико-химические и адсорбционные свойства. Установлена зависимость исследованных параметров от элементного состава, термической обработки и природы анионов в межплоскостном пространстве. Показано изменение межплоскостных расстояний в процессах сорбции катионов и анионов различной природы.*

*Summary: The structure of layered double hydroxides and their physico-chemical and adsorption properties were investigated. The dependence of the investigated parameters of the elemental composition, heat treatment, and the nature of the anions in the interplanar space. The change-spacings in the process of sorption of cations and anions of various nature.*

*Key words: Layered double hydroxides, surface, interlayered distance, sorption*

**Введение.** Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются одним из наиболее распространённых классом анионных сорбентов. СДГ обладают набором различных основных центров [1].

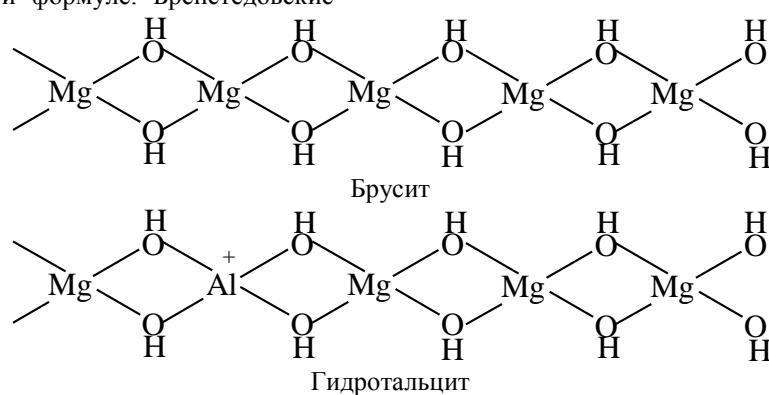
Самая общая формула, отвечающая слоистым двойным гидроксидам, имеет вид:



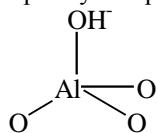
Изменение параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , степеней окисления металлов переменной валентности  $n$  и  $m$ , введение различных анионов, позволяют предположить бесконечное множество соединений, отвечающих приведённой формуле. Брёнстедовские

центры представляют собой гидроксилы гидратированных поверхностей, а сильные Люисовские центры находятся в парах  $\text{O}^{2-}\text{-M}^{n+}$ .

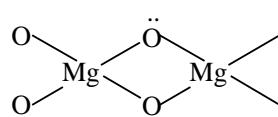
СДГ могут быть получены путем изоморфного замещения катионов основных слоёв. Естественно, в этом случае замещающие катионы должны иметь степень окисления больше, чем замещаемые. Например, гидротальцит может быть получен путем изоморфного замещения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$  в структуре брусита ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ):



Из одних и тех же элементов можно получить как соединение, обладающее основными центрами, так и соединение с кислотными свойствами. Изоморфное замещение ионов  $Mg^{2+}$  на  $Al^{3+}$  в бруските приводит к возникновению избыточного положительного заряда, а следовательно, к основным свойствам, а замещение ионов  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  в  $Al(OH)_3$  приводит к появлению кислотных центров. Следовательно, всегда можно рассчитать степень изоморфного замещения, приводящую к максимальному числу основных центров на поверхности катализатора. Брёнстедовский основной центр в таких соединениях может представлять собой гидроксил, локализованный на тетраэдрическом алюминии. Льюисовские основные центры представляют собой неподеленную пару кислорода:



Брёнстедовский центр



Льюисовский центр

Концентрация основных центров на поверхности СДГ зависит от различных параметров, таких как элементный состав, природа анионов во внутреннем пространстве, термическая обработка. Эти же параметры влияют и на физико-химические свойства сорбентов в целом.

**Цель исследований.** Данная работа посвящена исследованию СДГ на основе Mg-Al, а также изучению изменений физико-химических и адсорбционных свойств под влияние различных факторов.

**Экспериментальная часть.** Синтезы слоистых двойных гидроксидов проводили по методике описанной в работе [2].

Раствор солей металлов  $Mg(NO_3)_2$  и  $Al(NO_3)_3$  с концентрациями, близкими к 100 г/л, взятых в стехиометрических соотношениях, при перемешивании вливали в раствор, содержащий примерно двукратный избыток щёлочи и карбонатов (конечное значение  $pH = 8-10$ ). Осадок кристаллизуется при нагревании не менее 18 часов. В качестве осадителя применяли растворы  $NaOH$  и  $Na_2CO_3$ .

Время осаждения составляло 24 часа, время кристаллизации при температуре 80 °C составляло 96 часов. Полученные образцы отмывали до отсутствия щелочной реакции и сушили при 120 °C до постоянного веса.

Исследования по определению поверхностной основности слоистых двойных гидроксидов. Определение проводилось методом титрования в присутствии индикаторов Гамметта [3-4]. Определения проводили по следующей методике. В стеклянnyй стаканчик объемом 20 мл, установленный на магнитной мешалке помещался образец слоистого двойного гидроксида (содержание  $Mg/Al: 0,52; 0,72; 0,81; 0,86$  моль/моль) и магнитный размешиватель, и стаканчик заполнялся бензолом. Затем в стаканчик помещался стеклянный цилиндр, разделенный пористой перегородкой, на которой находился стандартный образец. В бензол добавлялся индикатор

Гаммета, при этом на поверхности стандартного образца можно было наблюдать изменение окраски. Использовались индикаторы: бромтиоловый синий ( $pK_a = 7,2$ ), 2-хлор-4-нитроанилин ( $pK_a = 17,2$ ), 4-хлоранилин ( $pK_a = 26,5$ ), – (все-Aldrich); 2,4,6-тринитроанилин ( $pK_a = 12,2$ ), 2,4-динитроанилин ( $pK_a = 15,0$ ), 4-нитроанилин ( $pK_a = 18,4$ ). В качестве эталона сравнения использовали прокаленный  $MgO$ .

Величину удельной поверхности слоистых двойных гидроксидов определяли по низкотемпературной адсорбции азота хроматографическим методом с последующей обработкой полученных результатов по методу БЭТ. Для того, чтобы получить изотермы адсорбции и десорбции  $N_2$  брали навеску около 150 мг слоистого двойного гидроксида, которую вначале высушивали при 110 °C в течение 24 часов под вакуумом при  $10^{-3}$  мбар. Анализ проводили на Nova Surface Analyzer. Специфические внешние области слоистых двойных гидроксидов были определены, используя метод «multi-point BET». Данные адсорбции азота в виде пара при 77 К были получены для относительных давлений ( $P/P_0$ ) пара с 0,013 до 0,0973. Предполагалось, что поперечное сечение области молекулы азота составляет 16,2 Å.

Межплоскостные расстояния в слоистых двойных гидроксидах определяли методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурные исследования образцов слоистых двойных гидроксидов были проведены на дифрактометре Siemens D-500. Съемка спектра проводилась в режиме сканирования по углу  $2\Theta$  с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения. Длина волны  $\lambda_{CoK_{\alpha}} = 1,79$  Å. Использовалась фокусирующая схема съемки по Бреггу-Брентано. Для идентификации выделяющихся при отжиге кристаллических фаз использовалась стандартная методика. Каждой кристаллической фазе, присутствующей в образце, соответствует набор пиков на рентгенограмме. Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Определив набор значений по рентгенограмме исследуемого образца, и сопоставив его с известными данными, можно установить фазовый состав материала. Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS. Шаг сканирования во всех элементах – 0,05, время экспозиции – 5 с.

Химический анализ слоистых двойных гидроксидов проводили при помощи рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Siemens D-500, также методом рентгеноспектрального анализа при помощи микроскопа Zeiss Supra V 50. Сорбенты истирали в агатовой ступке. Полученные образцы наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, чтобы образец представлял собой тонкий слой. В качестве внешнего эталона использовался образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Съемка проводилась на дифрактометре ( $CuK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1,54$  Å, Ni-фильтр, детектор сцинтиляционный с амплитудной дискриминацией) в интервале углов  $2\Theta$  от 5 до 80°. Параметры ромбодрических ячеек были определены по отражениям 006 и 110 ( $\sim 23$  и  $\sim 61^{\circ} 2\Theta$ ,

соответственно). При проведении рентгенофазового анализа полученные дифрактограммы сравнивали с известными в литературе.

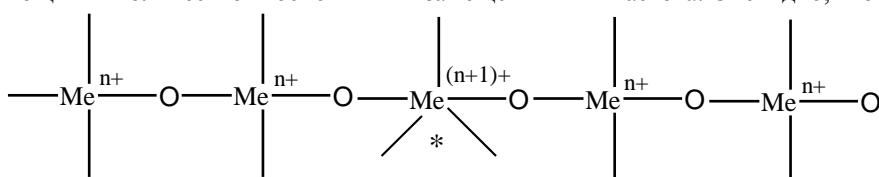
Полученные сорбенты имели следующие характеристики (табл. 1).

Таблица 1. Свойства слоистых двойных гидроксидов

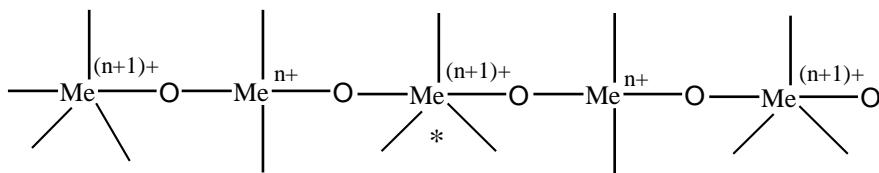
Mg/Mg+Al, моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
d, Å	3,038	3,036	3,045	3,058
c, Å	22,62	22,67	22,81	23,40
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	250	200	192	180
Объем пор, мл/г	0,5	0,2	0,2	0,2
Кислотность, мЭКВ/г	0,41	0,32	0,21	0,06
Основность, мЭКВ/г	0,73	0,54	0,63	0,85
E <sub>дин.</sub> , мЭКВ/г	0,075	0,081	0,041	0,036
E <sub>стат.</sub> , мЭКВ/г	0,38	0,41	0,10	0,08

**Обсуждение результатов.** Основным фактором, определяющим количество основных

центров и их силу, является количество изоморфных замещений и их частота. Очевидно, что центр типа:



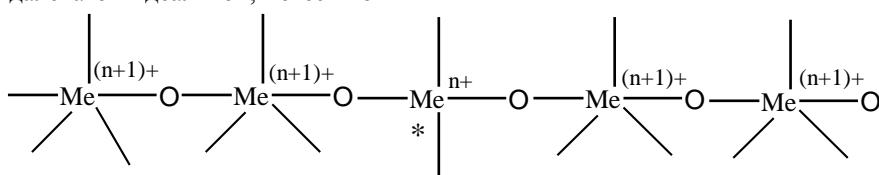
будет обладать более сильной основностью, чем центр типа:



из-за более сильного смещения электронной плотности. Конечно, следует учитывать, что индукционное влияние сильно снижается по цепи с увеличением расстояния и становится практически незаметно через два члена. Существует обратнопропорциональная зависимость между силой и числом основных центров. То есть, максимальной силой будет обладать центр образца, у которого изоморфно замещён один единственный атом; ёмкость такого образца будет минимальна. Соответственно, образец с максимальным числом основных центров будет обладать минимальной силой основных центров.

При любых соотношениях Me(N)/Me(M) реальная структура сложных гидроксидных катализаторов будет далека от идеальной, то есть от

равномерного чередования центров изоморфного замещения ...ААВААВААВАА... Рассматривая структуры двойных гидроксидных катализаторов, обсуждается изоморфное замещение одних катионов другими. Такое рассмотрение весьма удобно, но это не значит, что оно реализуется на практике. При синтезах, особенно гидротермальных, происходит не замещение, а идёт рост оксидной цепи в процессе синтеза, и последовательность катионов определяется статистически, с учётом их реакционной способности. Если же рост оксидной цепи определяется статистически, то реальные сложные гидроксиды практически при любых стехиометрических соотношениях обладают центрами типа



являющимися центрами кислотного типа, хотя их кислотность может практически быть незаметна при сильных основных свойствах образующих гидроксидный слой элементов.

Безусловно, количество и сила центров кислотного типа также зависит от степени

изоморфного замещения. При исследовании основности и кислотности СДГ с различным соотношением катионов была установлена экстремальная зависимость от состава (табл. 2). Для исследованных сорбентов основные центры лежат в области  $17,2 < H_0 < 18$ .

Таблица 2. Изменение кислотно-основных свойств СДГ при изменении состава

MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	2,49	3,80	5,23	9,33	17,6
Кислотность, мэкв/г	0,41	0,32	0,21	0,06	0
Основность, мэкв/г	0,73	0,54	0,63	0,85	0,94

От степени изоморфного замещения, то есть от катионного состава матрицы слоистых двойных гидроксидов зависят не только основность

катализатора, так и число центров определённой силы. Для СДГ на основе магния и алюминия такая зависимость показана на рисунке 1.

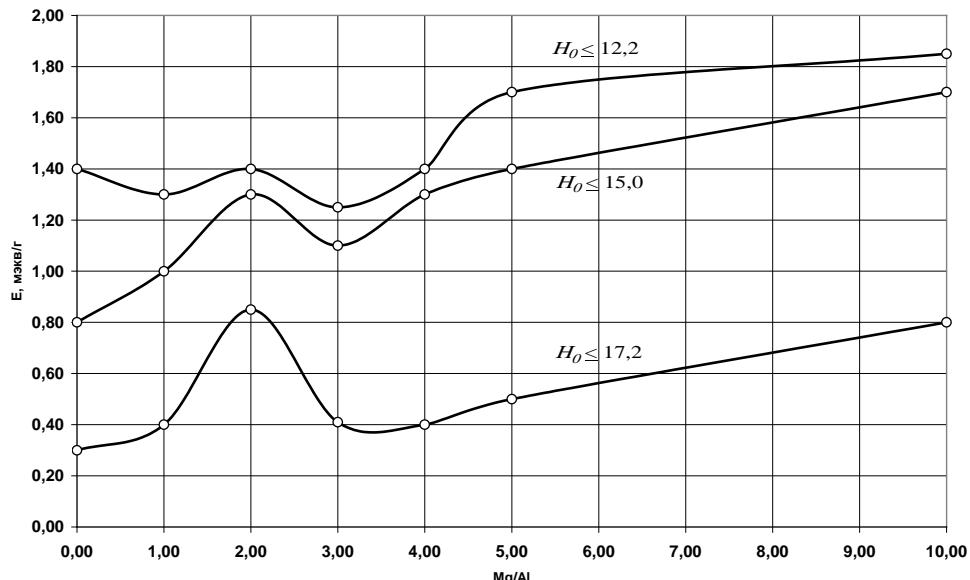


Рис. 1. Распределение центров по силе в зависимости от состава катализатора

Поскольку изоморфное замещение катионов является неупорядоченным процессом, можно предположить, что на строение и свойства основных гетерогенных катализаторов будет оказывать сильное влияние временной фактор процесса их синтеза.

Термическая обработка СДГ влияет как на количество и силу основных центров, так и на их ситовые свойства.

При прокаливании Mg-Al-СДГ было обнаружено, что максимальное количество основных центров имеется в Mg-Al-оксиде, полученном при термообработке при температуре 450 °C.

Прокаливание же при температурах ниже 400 °C дает слишком низкую основность.

При исследовании влияния температуры на основность СДГ титрованием бензойной кислотой в присутствии тринитроанилина была получена зависимость, показанная на рисунке 2. Поскольку считается общепризнанным, что в данных соединениях присутствуют слабые Брёнстедовские основные центры и сильные Льюисовские, то, как видно из рисунка, Льюисовские центры с  $H_o > 8,4$  имеют экстремальную зависимость от температуры, тогда как общая основность с увеличением температуры падает.

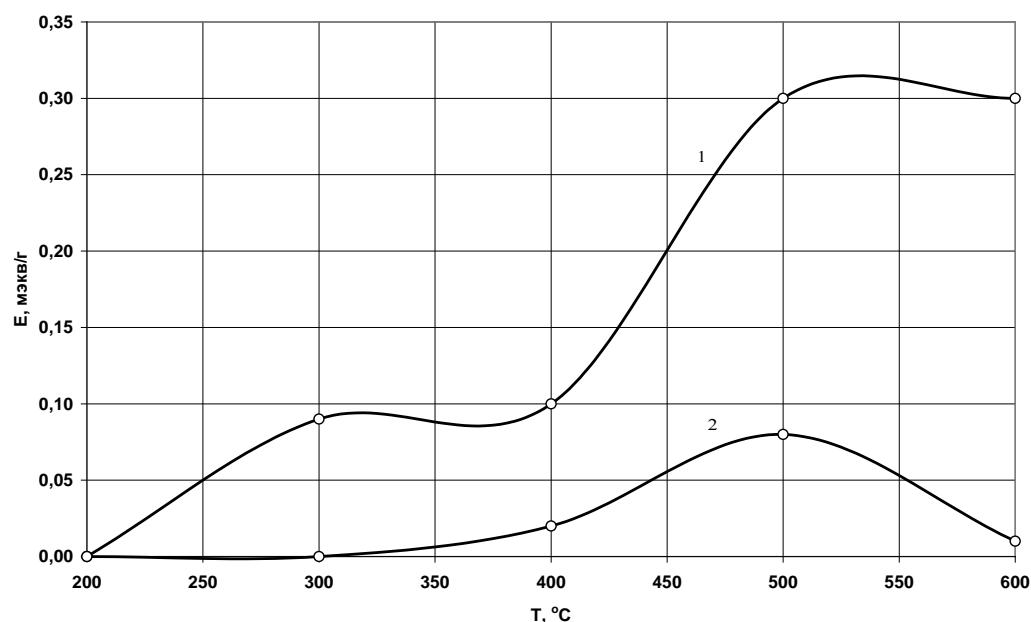
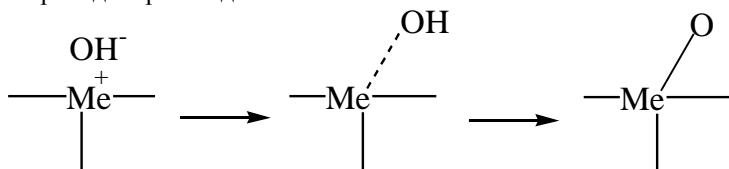


Рис. 2. Изменение числа центров различной силы при термообработке СДГ (1-  $H_0 \geq 8,4$ ; 2-  $H_0 \geq 12,2$ )

При термической обработке слоистых двойных гидроксидов происходит переход Брёнстедовских

основных центров в Льюисовские по следующей схеме:



Образующиеся продукты термического разложения СДГ при попадании в водную среду полностью восстанавливают свою исходную структуру.

При термической обработке катализаторов в жидкой фазе происходит интеркаляция молекул растворителя или субстрата во внутреннее пространство слоистых двойных гидроксидов, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния, а, следовательно, к увеличению доступности активных центров во внутреннем пространстве и повышению

скорости катализической реакции. Исследование скоростей изменения структуры катализаторов при различных температурах позволило определить энталпию структурных изменений  $H \sim 20$  кДж/моль, что существенно меньше температурной чувствительности реакций –  $E \sim 80$  кДж/моль.

Углеводородные радикалы, проникающие во внутреннее пространство СДГ, могут располагаться под разными углами к основным плоскостям. В начальный момент проникновения они располагаются параллельно, блокируя соседние активные центры (табл. 3).

Таблица 3. Изменение числа основных центров в СДГ при адсорбции различных спиртов

Спирт	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>17-20</sub>	i-C <sub>17-20</sub>
E, мэкв/г	1,8	1,0	0,74	0,79	0,71	0,64	0,60	0,48	0,42	0,31
OH, мэкв/г	0	0,8	1,06	1,01	1,09	1,16	1,20	1,32	1,38	1,49

Для СДГ важнейшим параметром является пространственная структура и доступность активных центров во внутреннем пространстве катализатора. Термическая обработка слоистых двойных гидроксидов позволяет варьировать ситовые свойства данных катализаторов в широком диапазоне.

Однако значительно более сильное влияние оказывают на размеры внутреннего пространства СДГ межслоевые анионы. В табл. 4 показано изменение межплоскостного расстояния в СДГ, имеющих различные противоионы.

Таблица 4. Зависимость размера внутреннего пространства от природы аниона

Анион	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Диаметр аниона, Å	3,70	3,62	3,78	4,60	4,72	5,11
d, Å	7,97	9,86	8,28	10,60	11,94	12,02

Отклонения от монотонной зависимости для карбонат аниона могут быть объяснены с учётом его плоского расположения в межслоевом пространстве СДГ. Также межплоскостное расстояние зависит от присутствия молекул растворителя во внутреннем пространстве.

Исключительно важным свойством слоистых двойных гидроксидов является способность «запоминать» размеры анионов после их удаления с помощью термической обработки. Если в процессе синтеза в маточный раствор вводить различные анионы, то формируется структура твердого каркаса вокруг данных анионов, и размер полостей зависит от размера аниона. После его удаление размер полостей сохраняется, хотя анион и удален полностью. Такой процесс называется аппликационным формированием СДГ.

Интеркалирование во внутреннее пространство СДГ объёмных молекул приводит к существенному повышению активности вследствие увеличения межслоевого пространства. Соответственно, все СДГ проявляют молекулярно-ситовые свойства при адсорбции в межслоевое пространство молекул с большой молекулярной массой.

**Выводы.** В результате проведенных исследований установлена структура слоистых двойных гидроксидов. Проведены исследования физико-химические и адсорбционные свойства синтетических анионных глин. Установлена зависимость исследованных параметров от элементного состава, термической обработки и природы анионов в межплоскостном пространстве. Проведены исследования изменения межплоскостных расстояний в процессах сорбции катионов и анионов различной природы.

#### **Список литературы**

1. Капустин А.Е. Неорганические аниониты. «Успехи химии» 1991, т. 60, № 12, с. 2685-2717
2. Bolongini, M. and Perego, C. (2003) Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **66**, 77-89.
3. Reichle, W.T. (1986) Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcites). *Solid State Ionics*, **22**, 135-141
4. Грекова Н.Н., Лебедева О.В., Капустин А.Е. Проблемы индикаторного титрования основных гетерогенных катализаторов. "Катализ и нефтехимия", 1996, 2, с.76-79.