

Научная статья
УДК 54.057 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.027

ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ Mg НА Zn В СТРУКТУРЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Елена Константиновна Копкова²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹d.mayorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Аннотация

Синтезированы и изучены методами химического, рентгенофазового, БЭТ и ВЖН анализов образцы Mg-Zn-Al слоистых двойных гидроксидов. Установлено, что увеличение степени замещения Mg на Zn приводит к повышению как удельной поверхности, так и удельного объема образцов. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3\div 4$ и $25\div 50$ нм.

Ключевые слова:

синтез, слоистые двойные гидроксиды, магний, цинк, замещение, изотермы сорбции, физико-химические свойства

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Копкова Е. К. Влияния замещения Mg на Zn в структуре слоистых двойных гидроксидов алюминия на их физико-химические свойства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 150–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.027

Original article

EFFECTS OF Mg-Zn SUBSTITUTION IN THE STRUCTURE OF LAYERED DOUBLE ALUMINUM HYDROXIDES ON THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Dmitriy V. Mayorov¹, Elena K. Kopkova²

^{1, 2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹d.mayorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Abstract

Samples of Mg-Zn-Al layered double hydroxides were synthesized and studied by chemical, X-ray phase, BET and BJH assays. It was found that an increase in the degree of substitution of Mg by Zn leads to both an increase in the specific surface area and the specific volume of samples. At the same time, the distribution of mesopores has a polymodal character with a predominance of pores having $d_{\text{pores}} = 3\div 4$ and $25\div 50$ nm.

Keywords:

synthesis, layered double hydroxides, magnesium, zinc, substitution, sorption isotherms, physico-chemical properties

Acknowledgments:

state assignment research topic No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Kopkova E. K. Effects of Mg-Zn substitution in the structure of layered double aluminum hydroxides on their physicochemical properties // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 150–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.027

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов с общей формулой: $[(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x)(OH)_2]^{4+}[(An^{n-})_{Al/n}mH_2O]$, где M^{2+} — металл в степени окисления +2 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.), M^{3+} — металл в степени окисления +3 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и др.), An — практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.) [1, 2].

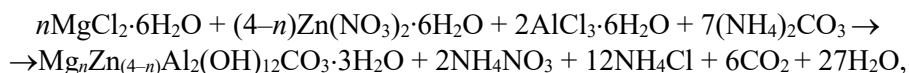
Благодаря разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости, СДГ и продукты их прокаливания (смешанные оксиды) являются высоко востребованными продуктами. Область применения СДГ довольно обширна. Их используют в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов неорганических и органических ионов с высокой поглотительной способностью, добавок к полимерным материалам, для модифицирования электродов в электрохимии [3–7].

Исследования, проведенные рядом авторов, показали, что адсорбционная способность СДГ сильно зависит от вида ионов металлов M^{2+} и их молярного соотношения [8]. Например, примесь цинка или железа к адсорбентам на основе СДГ, содержащих магний и алюминий, повышает их эффективность [9, 10].

В настоящей статье представлены результаты исследований влияния замещения Mg на Zn в структуре СДГ алюминия на их физико-химические свойства, которые, как известно, коррелируют с адсорбционной способностью [11, 12].

Экспериментальная часть и методы

Получение двойных гидроксидов магния-цинка и алюминия (Mg(Zn)-Al СДГ) осуществляли методом твердофазного синтеза [13] по уравнению:



где $2 \leq n < 4$.

Степень замещения магния на цинк и расчетные (ожидаемые) химические формулы синтезируемых образцов представлены в табл. 1. Результаты химического анализа полученных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика образцов Mg(Zn)-Al СДГ

№ образца	Степень замещения Mg на Zn, мол. %	Химическая формула
АМЦ-1	12,5	$\text{Mg}_{3,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
АМЦ-2	25	$\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
АМЦ-3	37,5	$\text{Mg}_{2,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
АМЦ-4	50	$\text{Mg}_2\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2

Химический состав синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ ($n = 3$)

Образец	Содержание, мас. %				Отношение Mg : Zn, мол. (среднее значение)
	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	CO ₃ ²⁻	
АМЦ-1	28,3÷28,9	8,3÷8,7	20,7÷21,1	12,1÷12,4	6,81 : 1
АМЦ-2	23,3÷23,7	15,8÷16,1	19,8÷20,4	12,1÷12,4	2,98 : 1
АМЦ-3	18,7÷19,1	22,7÷23,2	19,1÷19,4	11,2÷11,5	1,67 : 1
АМЦ-4	14,4÷14,7	29,3÷29,7	18,5÷18,8	10,7÷11,2	1,01 : 1

Химический состав полученных образцов определяли атомно-адсорбционной спектроскопией на спектрофотометре Perkin — Elmer 3030.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение с длиной волны $\lambda = 0,154059$ нм) в диапазоне 2θ от 6 до 70 ° при скорости сканирования 2 °/мин. Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Структурно-поверхностные характеристики образцов определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и BJH.

Обсуждение

Результаты химического анализа полученных образцов Mg(Zn)-Al СДГ приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, химический состав и расчетное соотношение $Mg : Zn$ удовлетворительно соответствует ожидаемым химическим формулам (см. табл. 1), что позволяет предположить образование именно $Mg(Zn)-Al$ СДГ с приведенными в табл. 1 формулами.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы полученных образцов $Mg(Zn)-Al$ СДГ. Для сравнения на рис. 1 приведена и дифрактограмма образца СДГ магния и алюминия ($Mg-Al$ СДГ) [14].

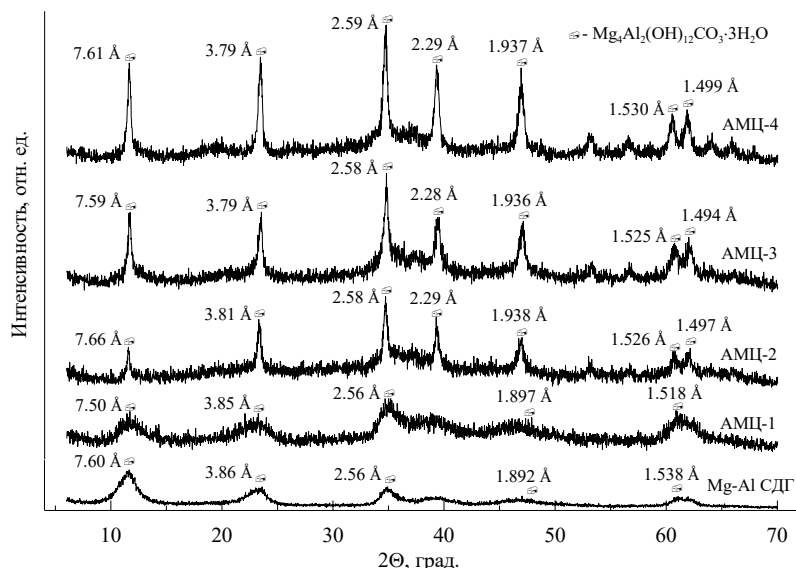


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов $Mg(Zn)-Al$ СДГ

Дифрактограммы всех синтезированных образцов $Mg(Zn)-Al$ СДГ имеют вид, типичный для слоистых структур, о чем свидетельствует необходимый набор кратных рефлексов (рис. 1). Так, для образца AMЦ-2 (степень замещения Mg на Zn — 12,5 мол. %) межплоскостные расстояния составляют 7.50, 3.85, 2.56, 1.897 и 1.518 Å, что соответствует их кратности 1 : 1.95 : 2.93 : 3.95 : 4.94 и хорошо соответствует идеальному соотношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Идентификация фаз показала, что структура всех синтезированных образцов соответствует структуре слоистого гидроксида состава $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$. Следует отметить, что введение Zn в количестве 12,5 мол. % приводит к незначительному разрушению кристаллической структуры СДГ, о чём свидетельствует уменьшение интенсивности и уширение рефлексов получаемого $Mg(Zn)-Al$ СДГ по сравнению с исходным $Mg-Al$ СДГ. Дальнейшее повышение степени замещения Mg на Zn приводит к восстановлению кристалличности продуктов, которая повышается пропорционально степени замещения Mg на Zn .

В таблице 3 и на рис. 2 представлены структурно-поверхностные характеристики синтезированных образцов $Mg(Zn)-Al$ СДГ (выполнено сотрудником ИХТРЭМС КНЦ РАН, ведущим инженером А. И. Князевой).

Таблица 3

Структурно-поверхностные характеристики образцов СДГ

Показатель	Образец				
	Mg-Al СДГ	AMЦ-1	AMЦ-2	AMЦ-3	AMЦ-4
Удельная поверхность по методу БЭТ, m^2/g	26,50	58,17	98,65	136,54	143,84
Удельная поверхность микропор ($d < 1,7$ нм), m^2/g	Н. д.	0,28	4,25	9,82	12,29
Удельная внешняя поверхность, m^2/g	Н. д.	57,89	94,40	126,73	131,55
Удельный объем микропор ($d < 1,7$ нм), cm^3/g	Н. д.	0,001	0,002	0,004	0,006
Удельный объем пор ($1,7$ нм $\leq d \leq 300$ нм), cm^3/g	0,06	0,137	0,218	0,263	0,386
Ширина пор по методу БЭТ, нм	Н. д.	6,91	7,01	6,45	7,57
Средний диаметр пор по методу ВЖН, нм	5,50	7,87	6,72	6,41	9,74

Примечание. Н. д. — нет данных.

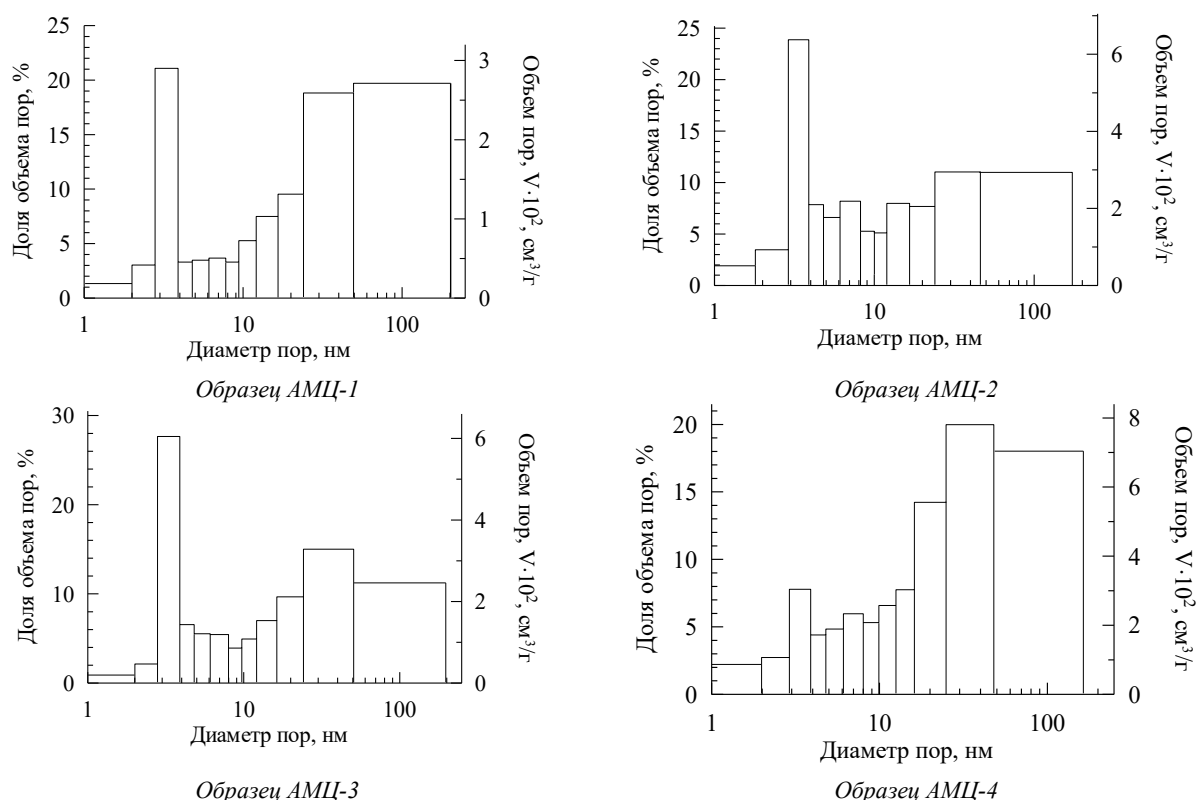


Рис. 2. Распределение объема пор по их диаметру образцов Mg(Zn)-AlСДГ

Анализ данных табл. 3 показывает, что увеличение содержания Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ приводит к повышению как удельной поверхности, так и удельного объема образцов.

Данные по распределению объема пор Mg(Zn)-AlСДГ по их диаметру, представленные на рис. 2, показывают, что все полученные образцы СДГ являются мезопористыми ($2 < d_{\text{пор}} < 50$ нм): объем микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) составляет 1÷2 %, а макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) — менее 20 % от общего объема пор. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3\div 4$ и $25\div 50$ нм.

Выводы, сделанные на основе гистограмм (рис. 2), полностью подтверждают изотермы сорбции — десорбции синтезированных Mg(Zn)-Al СДГ (рис. 3), вид которых для всех образцов идентичен и соответствует II типу по классификации Брунауэра, Эммета, Теллера («S-образная изотерма») [15]. Такая форма изотермы свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и, как правило, характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов. Однако наличие на изотермах петель гистерезиса, обусловленных капиллярной конденсацией азота (абсорбата) в мезопорах, свидетельствует об их наличии в образцах. Незначительная величина сорбции в области малых значений относительного давления ($P/P_s < 0,1$) и относительно крутой подъем кривой изотерм в области значений $P/P_s > 0,9$ свидетельствуют о малом объеме микропор и протекании капиллярной конденсации в мезопорах соответственно. Характерное смыкание петель гистерезиса на изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, также свидетельствует об отсутствии (или незначительном количестве) в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объема пор по их диаметру.

Кроме того, относительно малая площадь петель гистерезиса и более крутой подъем кривых для образцов АМЦ-1 и АМЦ-4 говорит о большем объеме мезопор (в %), присутствующих в них, по сравнению с образцами АМЦ-2 и АМЦ-3, что подтверждается данными гистограмм. Так, для образцов АМЦ-1 и АМЦ-4 объем макропор составляет ~ 20 % от общего объема пор, в то время как для образцов АМЦ-2 и АМЦ-3 — ~ 10 %.

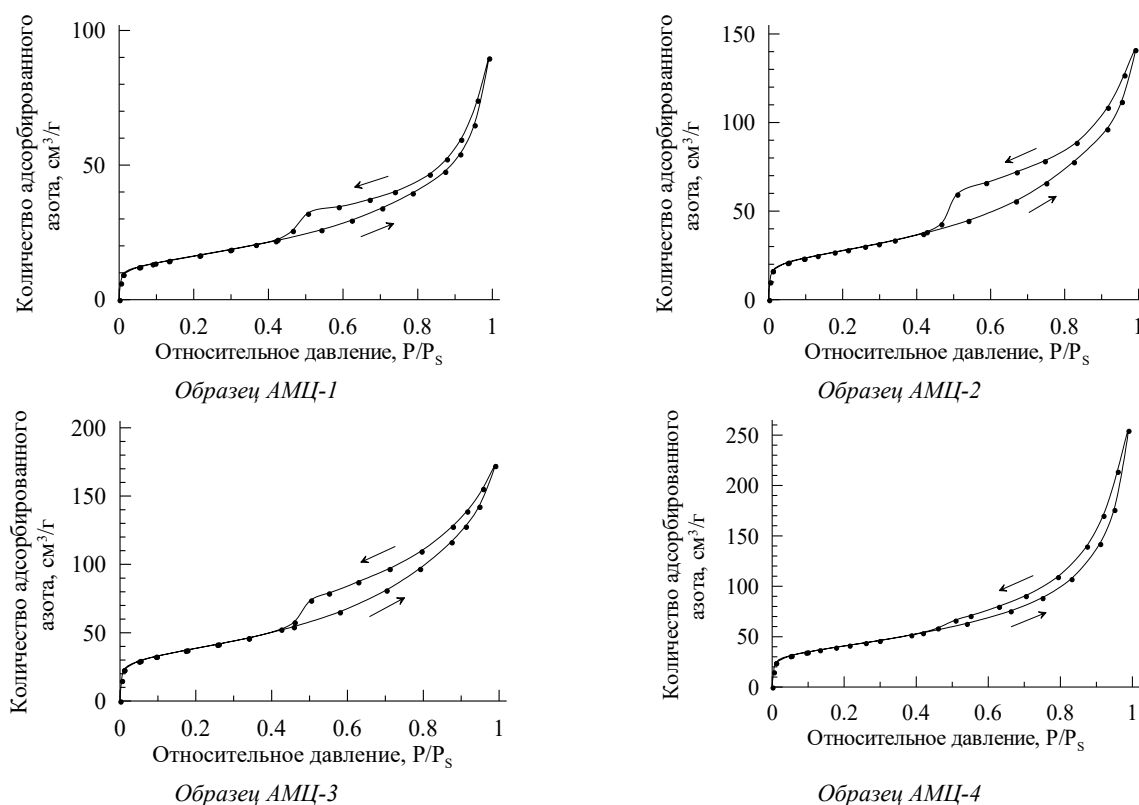


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции образцов Mg(Zn)-AlСДГ

Закключение

В ходе проведенных исследований установлено.

1. Увеличение содержания Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ приводит к повышению как удельной поверхности, так и удельного объема образцов.

2. Все синтезированные образцы Mg(Zn)-Al СДГ являются мезопористыми: объем микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) составляет $1 \div 2$ %, а макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) — менее 20 % от общего объема пор. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3 \div 4$ и $25 \div 50$ нм.

Список источников

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — typeanionic clays: preparation properties and applikations // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173–301.
2. Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. New York: Nova Publishers. 2001. 439 p.
3. Рыльцова И. Г., Нестройная О. В., Лебедева О. Е. Синтез и изучение новых слоистых гидроксидов магния-кобальта — железа со структурой гидроталькита // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1652–1659.
4. Белов В. В., Марков В. И., Сова С. Б. Mg-Al слоистые двойные гидроксиды: получение, строение и каталитический потенциал в конденсации циклогексанона и с ацетонитрилом // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 8. С. 1028–1035.
5. Бельская О. Б., Леонтьева Л. Н., Гуляева Т. И. Исследование структуры Mg-Al и Ni-Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 544–565.
6. Степанова Л. Н., Бельская О. Б., Леонтьева Н. Н. Влияние соотношения Al/Mg в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) // Журнал Сибирского Федерального университета. Сер. Химия. 2012. Т. 5, № 4. С. 361–375.
7. Sumari S. M., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueos Solutions by Calcined and uncalcined Mg/ Al Layered Double Hydroxide // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2016. V. 20, № 4. P. 777–783.

8. Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K. G., Dutta D. K. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides // *Appl. Clay Sci.* 1998. № 13. P. 21–34.
9. Das N. N., Konar J., Mohanta M. K., Srivastava S. C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. № 270. P. 1–8.
10. Carriazo D., del Arco M., Martin C., Rives V. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI) // *Appl. Clay Sci.* 2007. № 37. P. 231–239.
11. Dudek B., Kus'trowski P., Białas A., Natkan' ski P., Piwowarska Z., Chmielarz L., Kozak M., Michalik M. Influence of textural and structural properties of Mg-Al and Mg-Zn-Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. № 132. P. 929–936.
12. Загузин А. С., Романенко А. В., Бухтиярова М. В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, вып. 8. С. 1079–1090.
13. Пат. 2678007 РФ. Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия / Матвеев В. А., Майоров Д. В.; опубл. 22.01.2019, Бюл. № 3.
14. Копкова Е. К., Кондратенко Т. В., Майоров Д. В. Синтез и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия по отношению к цианидным комплексным ионам Fe (II, III) // *Химическая технология*. 2020. Т. 21, № 9. С. 386–394.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

References

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catal. Today*, 1991, V. 11, pp. 173–301.
2. *Layered double hydroxides: present and future*. edit. by V. Rives. New York, Nova Publishers, 2001, 439 p.
3. Ryl'cova I. G., Nestrojnaja O. V., Lebedeva O. E. Sintez i izuchenie novyh sloistyh gidroksidov magnija-kobalt'na — zheleza so strukturoj gidrotal'kita [Synthesis and study of new layered magnesium-cobalt-iron hydroxides with hydrotalcite structure]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, V. 59, No 12, pp. 1652–1659. (In Russ.).
4. Belov V. V., Markov V. I., Sova S. B. Mg-Al sloistye dvojnye gidroksidy: poluchenie, stroenie i kataliticheskij potencial v kondensacii ciklogeksanona s acetonitriplom [Mg-Al layered double hydroxides: preparation, structure and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, V. 87, No. 8, pp. 1028–1035. (In Russ.).
5. Bel'skaja O. B., Leont'eva L. N., Guljaeva T. I. Issledovanie struktury Mg-Al i Ni-Al oksidnyh nositelej katalizatorov pererabotki uglevodorodov, poluchennyh iz sloistyh dvojnnyh gidroksidov [Investigation of the structure of Mg-Al and Ni-Al oxide carriers of catalysts for processing hydrocarbons obtained from layered double hydroxides]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 2016, V. 57, No 4, pp. 544–565. (In Russ.).
6. Stepanova L. N., Bel'skaja O. B., Leont'eva N. N. Vlijanie sootnoshenija Al/Mg v sostave sloistyh dvojnnyh gidroksidov na sorbciju hloridnyh kompleksov Pt (IV) [Effect of the Al/Mg ratio in the composition of layered double hydroxides on the sorption of Pt(IV) chloride complexes]. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Serija: Himija* [Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry], 2012, V. 5, No 4, pp. 361–375. (In Russ.).
7. Sumari S. M., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/ Al Layered Double Hydroxide. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2016, V. 20, no. 4, pp. 777–783.
8. Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K. G., Dutta D. K. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 1998, no. 13, pp. 21–34.
9. Das N. N., Konar J., Mohanta M. K., Srivastava S. C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, no. 270, pp. 1–8.
10. Carriazo D., del Arco M., Martin C., Rives V. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). *Appl. Clay Sci.*, 2007, no. 37, pp. 231–239.
11. Dudek B., Kus'trowski P., Białas A., Natkan' ski P., Piwowarska Z., Chmielarz L., Kozak M., Michalik M. Influence of textural and structural properties of Mg-Al and Mg-Zn-Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, no. 132, pp. 929–936.
12. Zaguzin A. S., Romanenko A. V., Buhtijarova M. V. Sintez oksidov aljuminija s kontroliruemymi teksturnymi i prochnostnymi harakteristikami [Synthesis of aluminum oxides with controlled texture and strength characteristics]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2020, V. 93, No 8, pp. 1079–1090. (In Russ.).
13. Pat. 2678007 RF. *Sposob poluchenija sloistogo gidroksida magnija i aljuminija* [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide]. Matveev V. A., Majorov D. V. Opubl. 22.01.2019, Bjul. no. 3. (In Russ.).

14. Копкова Е. К., Kondratenko T. V., Majorov D. V. Sintez i sorbcionnye svojstva sloistyh dvoynyh gidroksidov magnija i aljuminija po odnosheniju k cianidnym kompleksnym ionam Fe (II, III) [Synthesis and sorption properties of layered double hydroxides of magnesium and aluminum with respect to cyanide complex ions Fe (II, III)]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2020, V. 21, No 9, pp. 386–394. (In Russ.).
15. Greg S., Sing K. Adsorbicija, udel'naja poverhnost', poristost' [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow, World, 1984, 306 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

E. K. Kopkova — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.