

Научная статья
УДК 54.057 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.004

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГИДРАТАЦИИ НА СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОССТАНОВЛЕННЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ

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.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>
²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Аннотация

Приведены результаты исследований по определению влияния условий регидратации на структурно-поверхностные свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия. Показано, что образцы, полученные восстановлением термического обработанного исходного Mg-Al СДГ в течение 2 ч (независимо от используемой среды) имеют показатели удельной поверхности (как общей, так и внешней), не отличающиеся от исходного образца СДГ, а их удельный объем пор возрастает в 1,3–1,5 раза (с 0,121 до 0,159–0,183 см³/г).

Ключевые слова:

слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, термическое разложение, регидратация, восстановление, структурно-поверхностные свойства

Благодарности:

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

Для цитирования:

Майоров Д. В., Копкова Е. К. Влияние условий регидратации на структурно-поверхностные свойства восстановленных слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 26–31. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.004

Original article

EFFECT OF REHYDRATION CONDITIONS ON THE STRUCTURAL AND SURFACE PROPERTIES OF REDUCED LAYERED DOUBLE HYDROXIDES OF MAGNESIUM AND ALUMINUM

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.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>
²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Abstract

The results of studies to determine the effect of rehydration conditions on the structural and surface properties of reduced layered double hydroxides of magnesium and aluminum are presented. It is shown that the samples obtained by the reduction of the heat-treated initial Mg-Al LDH for 2 hours (regardless of the medium used) have specific surface area indicators (both total and external) that do not differ from the original LDH sample, and their specific pore volume increases by 1.3–1.5 times (from 0.121 to 0.159–0.183 cm³/g).

Keywords:

layered double hydroxide of magnesium and aluminum, thermal decomposition, rehydration, reduction, structural and surface properties

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Kopkova E. K. Effect of rehydration conditions on the structural and surface properties of reduced layered double hydroxides of magnesium and aluminum // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 26–31. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.004

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов с общей формулой: $[(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x)(OH)_2]^{A+}[(An^{n-})_{A/n}mH_2O]$, 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: 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].

Слоистые двойные гидроксиды обладают уникальным свойством — «эффектом памяти», которое заключается в способности продукта прокаливания СДГ восстанавливать первоначальную слоистую структуру при регидратации в водных растворах различного состава. При этом во вновь образующееся межслоевое пространство возможно введение различных анионов, в том числе органических, что дает возможность получать материалы с заданными свойствами для конкретных практических целей [7–9].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий регидратации (продолжительности и состава восстановительной среды) на структурно-поверхностные свойства (удельные поверхность, объем пор и пр.) восстановленных СДГ магния и алюминия.

Экспериментальная часть и методы

Получение двойных гидроксидов магния и алюминия (Mg-Al СДГ) осуществляли методом твердофазного синтеза [10] по уравнению:



Термообработку синтезированного образца Mg-Al СДГ проводили при температуре 550 °С в течение 3 ч.

Для изучения влияния условий регидратации на физико-химические свойства восстановленных Mg-Al СДГ, 0,5 г прокаленного при 600 °С Mg-Al СДГ репульпировали в 100 мл дистиллированной воды и растворах NaHCO_3 с концентрациями 0,1 и 1 моль/л, после чего суспензии выдерживались при перемешивании в течение 2 и 6 ч. По завершении процесса суспензии разделялись на фильтре, полученные осадки промывались на фильтре до достижения pH промывных вод ~ 7, сушились до постоянной массы при 100 °С и анализировались.

Химический состав исследуемых материалов определяли с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии 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

Идентификация фаз синтезированного образца Mg-Al СДГ показала, что он представляет собой слоистый гидроксид состава $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который является аналогом природного минерала квинтинита [11] (рис. 1). Физико-химические свойства образца даны в [12].

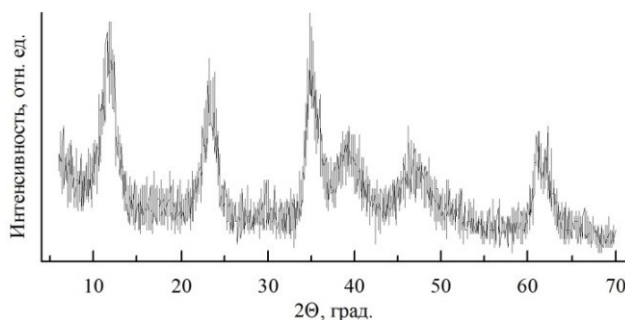


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца Mg-Al СДГ

На рисунке 2 представлена изотерма сорбции — десорбции азота на исходном образце Mg-Al СДГ, на рисунке 3 — распределение его объема пор по их диаметру. На рисунках 4 и 5 представлены изотермы сорбции—десорбции азота и распределение объема пор по их диаметру восстановленных образцов Mg-Al СДГ соответственно.

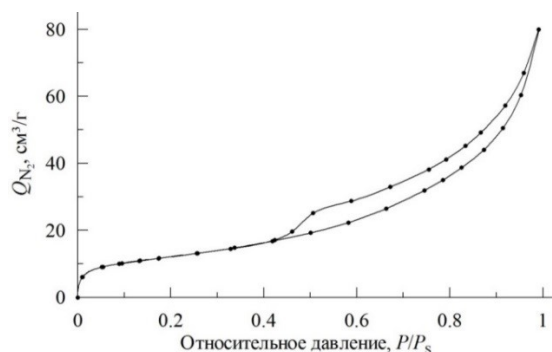


Рис. 2. Изотерма сорбции — десорбции N_2 исходного образца Mg-Al СДГ

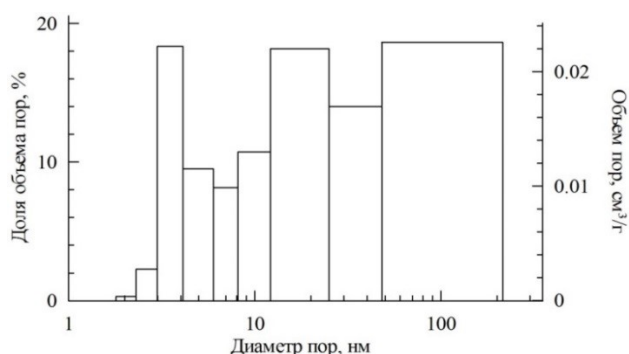


Рис. 3. Распределение объема пор по их диаметру исходного образца Mg-Al СДГ

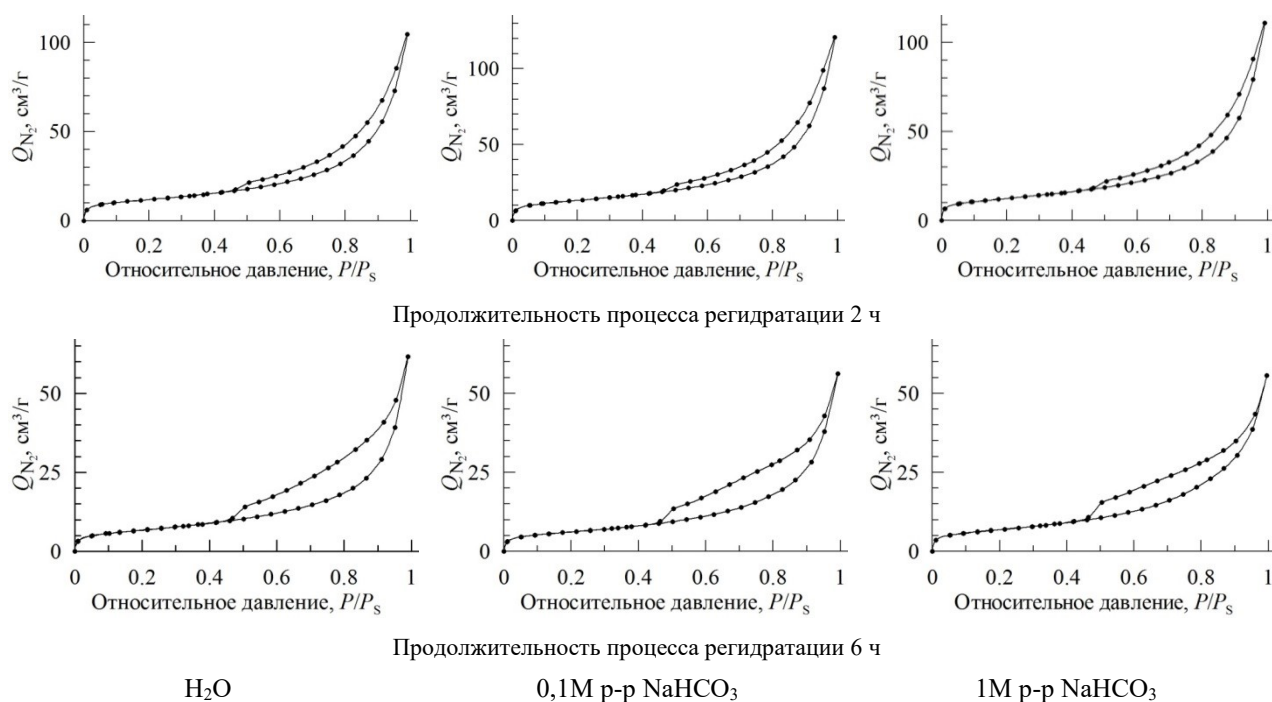


Рис. 4. Изотермы сорбции — десорбции N_2 восстановленных образцов Mg-Al СДГ

Вид изотерм восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4) существенно не отличается от изотермы исходного образца СДГ (см. рис. 2). На них также присутствует петля гистерезиса, характерная для мезопористых веществ. Относительно небольшое увеличение сорбированного азота в области малых значений относительного давления P/P_s ($< 0,05$), как и в случае исходного образца, говорит об отсутствии (или незначительном количестве) микропор ($d_{\text{пор.}} < 2$ нм), для которых характерен резкий рост количества сорбированного вещества (в данном случае — N_2) в интервале малых значений P/P_s .

Однако относительно большая площадь петли гистерезиса на изотермах сорбции восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4), полученных при продолжительности процесса регидратации 6 ч, по сравнению с исходным и регидратированными образцами, полученными при продолжительности процесса восстановления 2 ч, может говорить об относительно большем объеме мезопор, присутствующих в них.

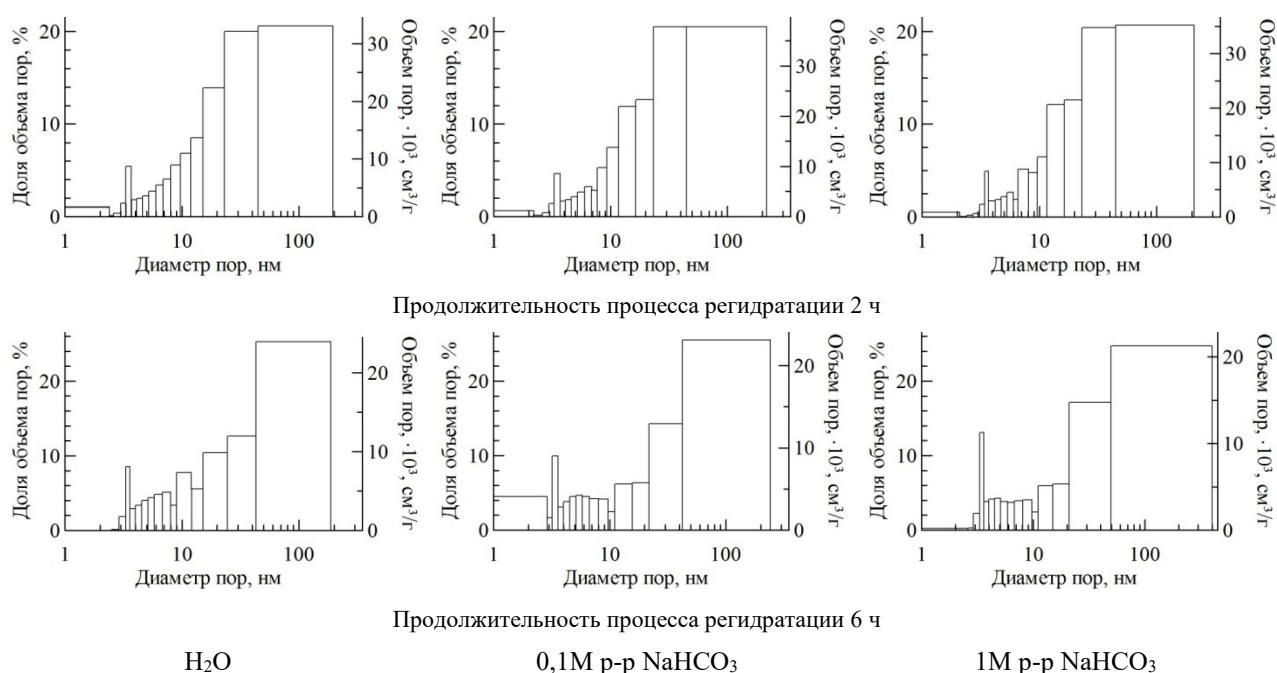


Рис. 5. Распределение объема пор по их диаметру восстановленных образцов Mg-Al СДГ

Вид изотерм восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4) существенно не отличается от изотермы исходного образца СДГ (см. рис. 2). На них также присутствует петля гистерезиса, характерная для мезопористых веществ. Относительно небольшое увеличение сорбированного азота в области малых значений относительного давления P/P_s ($< 0,05$), как и в случае исходного образца, говорит об отсутствии (или незначительном количестве) микропор ($d_{\text{пор.}} < 2$ нм), для которых характерен резкий рост количества сорбированного вещества (в данном случае — N₂) в интервале малых значений P/P_s .

Однако относительно бóльшая площадь петли гистерезиса на изотермах сорбции восстановленных образцов СДГ (см. рис. 4), полученных при продолжительности процесса регидратации 6 ч, по сравнению с исходным и регидратированными образцами, полученными при продолжительности процесса восстановления 2 ч, может говорить об относительно бóльшем объеме мезопор, присутствующих в них.

Анализ представленных данных по распределению пор (см. рисунки 3 и 5) показывает, что все образцы можно отнести к мезо-макропористым веществам. При этом доли макропор ($d_{\text{пор.}} > 50$ нм) и микропор ($d_{\text{пор.}} < 2$ нм) у исходного и восстановленных образцов, независимо от среды восстановления, примерно одинаковы и составляют ~ 20 и менее 1 % от общего объема пор соответственно, что подтверждает ранее сделанные выводы на основании изотерм сорбции — десорбции (см. рисунки 2 и 4).

Увеличение продолжительности процесса регидратации до 6 ч приводит к повышению доли объема макропор в общем объеме пор до ~ 25 %, при этом наблюдается более равномерное распределение объема мезопор по их диаметру: доля объема пор, обладающих диаметром 20–50 нм, снижается с ~ 20 до 12–16 %, доля объема пор с диаметром 2–10 нм увеличивается от 25–30 до 40–45 %.

В таблице представлены основные структурно-поверхностные свойства образцов, полученные методами БЭТ и ВЖН.

Анализ данных таблицы показывает, что образцы, полученные восстановлением термического обработанного исходного Mg-Al СДГ в течение 2 ч (независимо от используемой среды) имеют показатели удельной поверхности (как общей, так и внешней), существенно не отличающиеся от исходного образца СДГ. В то же время значение такого важного показателя, как удельный объем пор, возрастает в 1,3–1,5 раза (с 0,121 до 0,159–0,183 см³/г). Это можно объяснить образованием на начальном этапе восстановления относительно мелких частиц СДГ, структура которых имеет большое количество дефектов. При увеличении продолжительности процесса восстановления (регидратации) до 6 ч происходит

перекристаллизация образовавшихся частиц СДГ и упорядочивание их структуры (снижение дефектности), что приводит к снижению как удельной поверхности частиц, так и их пористости (удельного объема пор) в 1.9 раза для обоих показателей.

Структурно-поверхностные свойства образцов Mg-Al СДГ

Показатель	№ образца						
	Исх.	1	2	3	4	5	6
Среда		H ₂ O	0,1 М NaHCO ₃	1 М NaHCO ₃	H ₂ O	0,1 М NaHCO ₃	1 М NaHCO ₃
Время восстановления, ч		2			6		
1, Удельная поверхность, БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), м ² /г	43,82	41,92	47,08	44,22	23,97	21,81	24,51
2, Удельная поверхность микропор ($d < 1,7$ нм), м ² /г	0,41	3,75	2,78	2,22	0,37	1,08	0,71
3, Удельная внешняя поверхность ($S_{\text{внешн.}}$), м ² /г	43,41	38,17	44,30	42,00	23,60	20,73	23,80
4, Удельный объем пор ($1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$), ВЛН, см ³ /г	0,121	0,159	0,183	0,169	0,095	0,086	0,084
5, Средний диаметр пор, ВЛН, нм	8,88	12,43	12,74	12,68	11,62	11,23	10,13

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено.

1. Все восстановленные образцы Mg-Al СДГ сохраняют структуру исходного образца, вид изотерм сорбции — десорбции азота которых существенно не отличается от первоначального.

2. Распределение пор по их объему показывает, что все образцы можно отнести к мезо-макропористым веществам. При этом доли макропор ($d_{\text{пор.}} > 50$ нм) и микропор ($d_{\text{пор.}} < 2$ нм) у исходного и восстановленных образцов, независимо от среды восстановления, примерно одинаковы и составляют ~ 20 и менее 1 % от общего объема пор соответственно.

3. Увеличение продолжительности процесса регидратации до 6 ч приводит к повышению доли объема макропор в общем объеме пор до ~ 25 %, при этом наблюдается более равномерное распределение объема мезопор по их диаметру: доля объема пор, обладающих диаметром 20–50 нм, снижается с ~ 20 до 12–16 %, доля объема пор с диаметром 2–10 нм увеличивается от 25–30 до 40–45 %.

Список источников

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173–301.
2. Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. New York: Nova Publishers, 2001. P. 439.
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 циклогексана 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 aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2016. V. 20, No. 4. P. 777–783.
8. Леонтьева Н. Н., Черепанова С. В., Дроздов В. А. Терморазложение слоистых двойных Mg – Al, Ni – Al, Mg – Ga гидроксидов: структура, особенности гидроксидных, дегидратированных и оксидных фаз // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, приложение № 1 (обзоры). С. 145–162.
9. Sokol D., Khemkaite-Romanuske K. Rekonstruktion Effekt on Surface Properties of Co/Mg/Al-Layered Double Hydroxide // Materials Science (MEDZIAGOTYRA). 2017. V. 23. No. 2. P. 144–148.
10. Пат. 2678007 РФ. Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия / Матвеев В. А., Майоров Д. В.; опубл. 22.01.2019, Бюл. № 3.

11. Кривовичев С. В., Антонов А. А., Житова Е. С., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г., Яковенчук В. Н. Квинтинит-1М из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия): кристаллическая структура и свойства // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 7: Геология, География. 2012. № 2. С. 3–10.
12. Матвеев В. А., Копкова Е. К., Майоров Д. В., Михайлова О. Б. Новый подход к синтезу Mg–Al слоистых гидроксидов // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 2. С. 57–63. doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63

References

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catal. Today*, 1991, vol. 11, pp. 173–301.
2. Layered double hydroxides: present and future. Edit. by V. Rives. New York, Nova Publishers, 2001, p. 439.
3. Ryl'cova I. G., Nestrojnaja O. V., Lebedeva O. E. Sintez i izuchenie novyh sloistyh gidroksidov magnija — kobal'ta — 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, vol. 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 acetonitrilom [Mg-Al layered double hydroxides: preparation, structure and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, vol. 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 dvojnyh 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, vol. 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 dvojnyh 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, vol. 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, vol. 20, no. 4, pp. 777–783.
8. Leont'eva N. N., Cherepanova S. V., Drozdov V. A. Termorazlozhenie sloistyh dvojnyh Mg – Al, Ni – Al, Mg – Ga gidroksidov: struktura, osobennosti gidroksidnyh, degidratirovannyh i oksidnyh faz [Thermal decomposition of layered double Mg – Al, Ni – Al, Mg – Ga hydroxides: structure, features of hydroxide, dehydrated and oxide phases]. *Zhurnal strukturnoj himii* [Journal of Structural Chemistry], 2014, vol. 55, pp. 145–162. (In Russ.).
9. Sokol D., Khemkaite-Romanuske K. Rekonstruktion Effekt on Surface Properties of Co/Mg/Al-Layered Double Hydroxide. *Materials Science (MEDZIAGOTYRA)*, 2017, vol. 23, no. 2, pp. 144–148.
10. Pat. 2678007 RF. Sposob poluchenija sloistogo gidroksida magnija i aljuminija [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide]. Matveev V. A., Majorov D. V. Publ. 22.01.2019, Bull. no. 3. (In Russ.).
11. Krivovichev S. V., Antonov A. A., Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Krivovichev V. G., Jakovenchuk V. N. Kvintinit-1M iz Bazhenovskogo mestorozhdenija (Srednij Ural, Rossija): kristallicheskaja struktura i svojstva [Quintinite-1M from Bazhenov deposit (Middle Urals, Russia): crystal structure and properties]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Serija 7: Geologija, Geografija* [Bulletin of St. Petersburg University. Series 7: Geology, Geography], 2012, no. 2, pp. 3–10. (In Russ.).
12. Matveev V. A., Koptova E. K., Maiorov D. V., Mikhailova O. B. Novyj podhod k sintezu Mg–Al sloistyh gidroksidov [A new approach to the synthesis of Mg–Al layered hydroxides]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2020, vol. 21, no. 2, pp. 57–63. (In Russ.). doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63

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. Koptova — 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.