

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.022.56

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ  $Mg_xAl_y(OH)_z$   
ПРИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ© 2011 Э.О. Бутенко<sup>1</sup>, Е.В. Капустина<sup>1</sup>, А.Е. Капустин<sup>1</sup>,  
В.С. Кравченко<sup>2</sup>, С.А. Громилов<sup>2\*</sup>, Р. Гюеган<sup>3</sup><sup>1</sup>Приазовский государственный технический университет, Мариуполь, Украина<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>3</sup>Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, France (Peguc Гюеган Институт наук о Земле, Орлеан, Франция)

Статья поступила 22 марта 2010 г.

С доработки — 17 мая 2010 г.

Исследовано изменение структуры синтетических слоистых двойных гидроксидов  $Mg_xAl_y(OH)_z$  при сорбции органических соединений.**Ключевые слова:** слоистые двойные гидроксиды  $Mg_xAl_y(OH)_z$ , дифрактометрия поликристаллов, удельная поверхность.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) находят применение как сорбенты, катализаторы, носители каталитических специй. В общем случае они представляют собой природные или синтетические минералы, в которых часть катионов изоморфно замещена на катионы с более высокой степенью окисления, в результате чего образуются положительно заряженные двумерные слои, внутри которых располагаются молекулы сольвата и способные к анионному обмену противоионы [ 1 ]. Слоистые двойные гидроксиды являются твердыми основаниями [ 2 ]. Наличие основных центров Бренstedовского и Льюисовского типов дает возможность протекания процессов анионного обмена в межплоскостном внутреннем пространстве СДГ [ 3 ]. Величина межплоскостного расстояния зависит от природы анионов и молекул сольватов, а также от степени изоморфного замещения. При изменении межплоскостного расстояния изменяются свойства СДГ (например, сорбционная емкость из-за изменения количества доступных активных центров). Исследование структуры СДГ и ее изменений в процессах сорбции различных соединений позволяет судить о механизмах этих процессов и открывает перспективы создания новых материалов с заданными свойствами.

В данной работе изучены закономерности изменения в структуре образцов синтетических гидротальцитов  $Mg_xAl_y(OH)_z$  разного состава при адсорбции амилового спирта, нафталина и  $\beta$ -нафтола. Структура гидротальцита изображена на рис. 1.

**Экспериментальная часть.** Образцы  $Mg_xAl_y(OH)_z$  готовили по методикам, описанным в работах [ 4, 5 ].

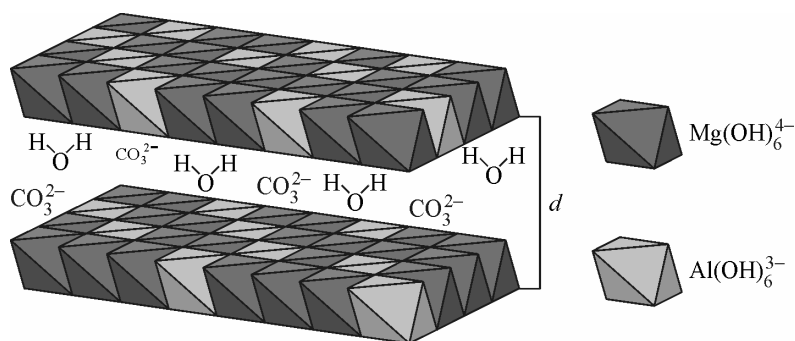
Рентгенографические исследования были проведены на дифрактометрах Siemens D-500 ( $CoK_{\alpha 1}$ -излучение,  $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ) и ДРОН-УМ1 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр).

Удельную поверхность образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота с последующей обработкой полученных результатов по методу БЭТ (метод Брунауэра—Эммерта—Теллера).

**Результаты и их обсуждение.** При исследовании сорбции амилового спирта  $C_5H_{11}OH$  на образцах  $Mg_xAl_y(OH)_z$  было установлено, что процесс сорбции протекает в два этапа. В начале

\* E-mail: grom@niic.nsc.ru

Рис. 1. Слоистая структура гидротальцита  $Mg_xAl_y(OH)_z$ . Внутри межслоевого пространства расположены молекулы воды и  $CO_3^{2-}$



процесса довольно быстро (десятки минут) устанавливается кажущееся динамическое равновесие. Однако при длительной выдержке (48 ч) степень поглощения значительно возрастает и, что более важно, это сопровождается структурными трансформациями образцов. По длительности этих двух этапов условно назовем их "динамическим" и "статическим" периодами.

Как видно из табл. 1, на первом этапе сорбции никаких структурных изменений в образцах не происходит. Однако после второго этапа межплоскостное расстояние увеличивается примерно в 2,8 раза. По-видимому, в начальный момент проникновения молекул амилового спирта происходит их физическая адсорбция, они располагаются параллельно основным плоскостям, блокируя соседние активные центры. На втором этапе за счет хемосорбции (процессов ионного обмена) происходит переориентация интеркалированных молекул, и они раздвигают внутреннее пространство гидротальцита. Таким свойством обладают многие органические соединения, причем степень изменения межплоскостного расстояния СДГ зависит от длины углеводородного радикала, его конфигурации и ориентации в межплоскостном пространстве [ 6 ].

Для изучения воздействия на структурные характеристики СДГ строения и размеров адсорбируемых молекул были использованы ароматические соединения — нафталин  $C_{10}H_8$  и  $\beta$ -нафтол  $C_{10}H_7OH$ . Принципиальным различием между ними является характер сорбции. Для нафталина характерна физическая адсорбция,  $\beta$ -нафтол вступает при сорбции в реакции анионного обмена вследствие довольно активной гидроксильной группы. В первом случае активность и селективность сорбции определяются удельной поверхностью сорбента и размером пор, во втором — концентрацией активных центров на поверхности сорбента и их доступностью для молекул субстрата.

На рис. 2 приведены типичные рентгенограммы образцов исходного гидротальцита и образцов гидротальцита с сорбированным нафталином и  $\beta$ -нафтолом.

Из сопоставления рентгенограмм видно, что при сорбции и нафталина, и  $\beta$ -нафтола структурные параметры гидротальцита меняются, как это четко видно на выделенной вставке. Для  $\beta$ -нафтола изменения параметров структуры более сильные, что не удивительно из-за его возможной хемосорбции. Изменения, вызванные физической адсорбцией нафталина, вероятно, связаны с большими размерами его молекул.

Т а б л и ц а 1

Сорбционные емкости ( $E$ ) и межплоскостные расстояния ( $d$ ) в  $Mg_xAl_y(OH)_z$  при сорбции амилового спирта в "динамическом" и "статическом" периодах

Mg/(Mg+Al)	0,52	0,72	0,81	0,86
$E_{дин}$ , мЭКВ/г	0,075	0,081	0,041	0,036
$E_{стат}$ , мЭКВ/г	0,38	0,41	0,10	0,08
$d_{исх}$ , Å	3,038	3,036	3,045	3,058
$d_{дин}$ , Å	3,038	3,038	3,042	3,060
$d_{стат}$ , Å	8,515	8,477	8,644	8,832

Т а б л и ц а 2

Удельная поверхность  $Mg_xAl_y(OH)_z$

Mg/(Mg+Al)	Удельная поверхность образцов, м <sup>2</sup> /г		
	исходный	с $\beta$ -нафтолом	с нафталином
0,52	162,4	155,7	156
0,72	14,4	14,4	14,4
0,81	9,2	12	19,59
0,86	22	28	34,7

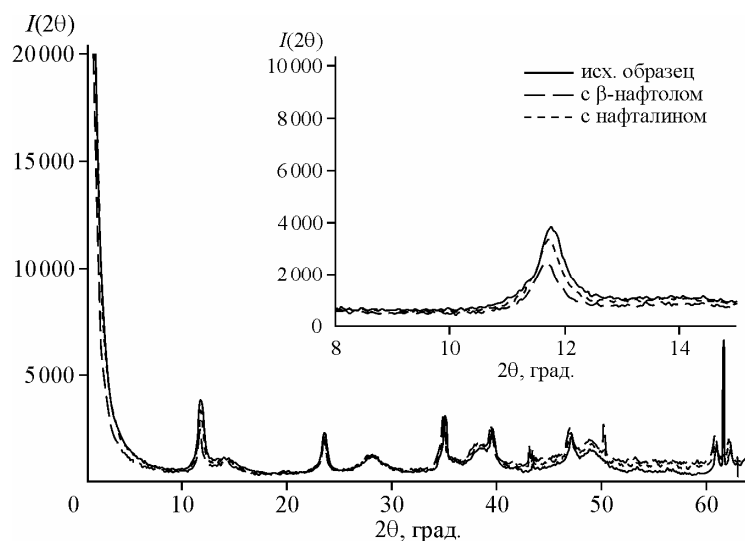


Рис. 2. Типичные рентгенограммы образцов гидротальцита

Наряду с изменением параметров кристаллической структуры при сорбции нафталина и  $\beta$ -нафтола происходит изменение микроструктуры образцов. В частности, изменяется удельная поверхность образцов. Как видно из табл. 2, эта величина, хотя и имеет немонотонную зависимость от состава, в целом увеличивается по мере изоморфного замещения магния алюминием. Напротив, после сорбции нафталина и  $\beta$ -нафтола наиболее заметные относительные изменения удельных поверхностей  $Mg_xAl_y(OH)_z$  происходят в образцах с малым содержанием алюминия.

**Выводы.** Показано различие в изменениях структуры слоистых двойных гидроксидов при сорбции органических соединений по ионно-обменному механизму и по механизму физической сорбции, а также установлена зависимость между строением органической молекулы и изменением размера межплоскостного расстояния в слоистых двойных гидроксидах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaccari A. Layered double hydroxides: present and future. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2002.
2. Duan X., Evans D.G. Layered Double Hydroxides. Structure and bonding. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
3. Капустин А.Е. // Успехи химии. – 1991. – **60**, № 12. – С. 2685 – 2717.
4. Bolongini M., Perego C. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – **66**. – P. 77.
5. Reichle W.T. // Solid State Ionics. – 1986. – **22**. – P. 135.
6. Капустин А.Е. Гетерогенный основной катализ. – Мариуполь: "Рената", 2008.