



УДК 54-381: 544.726.3

Сорбционные свойства кобальтсодержащих слоистых гидроксидов

Рыльцова И.Г., Матяш Ю.Н., Лебедева О.Е.

Белгородский государственный университет, Белгород

Поступила в редакцию 4.08.2009 г.

Аннотация

Изучена адсорбция катионного красителя метиленового голубого и анионного красителя конго красного на кобальтсодержащих слоистых гидроксидах. Показано, что эти соединения практически не сорбируют метиленовый голубой, но поглощают конго красный, вероятно, за счет анионного обмена с межслоевыми карбонат-ионами. Влияние состава слоистого гидроксида на сорбционные свойства является опосредованным: содержание ионов кобальта и их заряд воздействует на межслоевое расстояние в структуре слоистого гидроксида.

Ключевые слова: сорбция, анионный обмен, кобальтсодержащие слоистые гидроксиды, конго красный, метиленовый голубой

Sorption of cationic dye methylene blue and anionic dye congo red on cobalt-containing layered hydroxides was studied. The hydroxides were shown not to adsorb methylene blue but to take up congo red probably due to anionic exchange with interlayer carbonate anions. An influence of composition of layered hydroxide on sorptive properties is indirect: content of cobalt and charge of ions affects interlayer distance in the structure of layered hydroxide.

Key words: sorption, anionic exchange, cobalt-containing layered hydroxides, congo red, methylene blue

Введение

Природные и синтетические слоистые гидроксиды, называемые также гидроталькитоподобными соединениями, вызывают повышенный интерес исследователей в связи с рядом уникальных свойств, присущих данному классу материалов. Общая формула гидроталькитоподобных соединений - $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}An^{Z-}_{x/Z} \cdot nH_2O$. Их структура состоит из бруситоподобных слоев, сформированных из октаэдров, в каждом из которых двухзарядный катион металла находится в центре и окружен гидроксидными группами. Изоморфное замещение двухзарядных катионов трехзарядными приводит к возникновению избыточного положительного заряда, который компенсируется анионами в межслоевом пространстве. Также в межслоевом пространстве находятся молекулы воды, которые участвуют в стабилизации структуры слоистых гидроксидов [1].

Структура слоистых гидроксидов определяет особенности их сорбционных свойств. Межслоевое пространство способно вместить довольно объемные молекулы; более того, расстояние между слоями может увеличиваться в ходе

интеркаляции молекул-гостей [2-7]. Однако заряд бруситоподобных слоев накладывает определенные ограничения на взаимодействие с ионными сорбатами.

Наиболее изучен магний-алюминиевый слоистый гидроксид – гидроталькиит. Как магний, так и алюминий в его структуре могут изоморфно замещаться на другие катионы, либо смесь катионов. Металлы переменной валентности (железо, кобальт и некоторые другие) способны замещать и магний, и алюминий. Кобальтсодержащие слоистые гидроксиды изучены сравнительно мало. Основная часть публикаций посвящена синтезу и изучению свойств слоистых гидроксидов, содержащих Co(II) [2, 3, 8-10], значительно меньше известно о гидроталькиитоподобных соединениях, содержащих ионы Co(III). В настоящей работе исследованы сорбционные свойства магний-алюминиевых слоистых гидроксидов, в которых на ионы кобальта соответствующей валентности заменена часть либо ионов магния, либо ионов алюминия.

Эксперимент

Образцы слоистых гидроксидов, содержащих двухзарядные ионы кобальта, были синтезированы методом соосаждения из водных растворов смесей солей магния, алюминия и кобальта (II). Для синтеза образцов с Co(III) в раствор добавляли пероксид водорода; предполагалось, что образующийся при окислении кобальт (III) займет позиции трехзарядного катиона в структуре слоистого гидроксида. В качестве осадителя использовали смесь гидроксида и карбоната натрия.

Образование гидроталькиитоподобных соединений было подтверждено методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ARL X'RRR, CuK_α – излучение^{*}). Химический состав образцов определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии и термогравиметрического анализа (термический анализатор SDT Q600^{*}). Площадь удельной поверхности слоистых гидроксидов определяли методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота на газо-адсорбционном анализаторе TriStar II 3020 V1.01^{*}.

Сорбционные свойства слоистых гидроксидов были изучены по отношению к двум красителям: метиленовому голубому, который в водном растворе находится в катионной форме, и конго красному, находящемуся в анионной форме. За установлением сорбционного равновесия наблюдали в течение 10 суток при температуре 20°C. Остаточное содержание красителей в растворе определяли спектрофотометрически (Specord 50). Обратный ионный обмен осуществляли путем обработки слоистого гидроксида после сорбции индикатора конго красного раствором карбоната натрия.

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены формулы синтезированных гидроксидов, а также параметры кристаллической решетки, рассчитанные на основании данных рентгенофазового анализа. В условном обозначении для каждого образца сначала перечислены двухзарядные катионы, они отделены от трехзарядных косой чертой.

^{*} Оборудование Центра коллективного пользования научным оборудованием БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов»

Число рядом с символом Co соответствует доле кобальта среди всех катионов образца (в атомных процентах).

Таблица 1. Химическая формула и параметры кристаллической решетки слоистых гидроксидов

Условное обозначение	Химическая формула	M ^{II} /M ^{III}	c, Å	a, Å
Mg/AlCo _{3,3}	Mg _{0,600} Al _{0,368} Co _{0,032} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,202} •0,97H ₂ O	1,50	23,109	3,054
Mg/AlCo _{7,6}	Mg _{0,887} Al _{0,037} Co _{0,076} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,057} •0,99H ₂ O	7,85	23,460	3,062
Mg/AlCo _{13,3}	Mg _{0,790} Al _{0,077} Co _{0,133} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,105} •1,00H ₂ O	3,29	23,637	3,068
MgCo _{3,5} /Al	Mg _{0,826} Co _{0,035} Al _{0,139} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,070} • 0,92H ₂ O	6,19	23,112	3,054
MgCo _{6,7} /Al	Mg _{0,796} Co _{0,067} Al _{0,137} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,069} •0,94H ₂ O	6,30	23,103	3,056
MgCo _{12,2} /Al	Mg _{0,753} Co _{0,122} Al _{0,124} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,062} •0,94H ₂ O	7,06	23,136	3,058

Из данных, приведенных в таблице 1, можно видеть, что образцы содержащие Co(II), отличаются близкими мольными отношениями количества двух- и трехзарядных катионов, тогда как для образцов, включающих Co(III), разброс этих величин довольно значителен.

Параметр *c*, характеризующий межслоевое расстояние в решетке гидроталькитов, существенно увеличен у образцов, содержащих относительно большее количество трехзарядных ионов кобальта. Co(II) такого заметного влияния на параметры решетки не оказывает.

Изучение сорбции красителей из растворов подтвердило высокую избирательность слоистых гидроксидов. Как и следовало ожидать, сорбция катионного красителя метиленового голубого пренебрежимо мала, тогда как поглощение анионного красителя конго красного весьма значительно (рис.1). Это обусловлено положительным зарядом металлогидроксидных слоев и наличием в межслоевом пространстве анионов, способных к замещению.

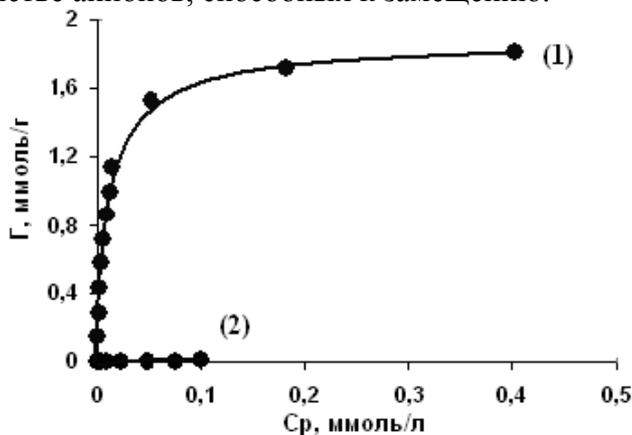


Рис.1. Сравнение типичных изотерм сорбции конго красного (1) и метиленового голубого(2) на слоистом гидроксиде Mg/AlCo_{3,3}

На рис. 2 и 3 приведены изотермы сорбции конго красного на образцах кобальтсодержащих слоистых гидроксидов, содержащих Co(III) и Co(II) соответственно. Очевидно, поглощение конго красного образцами слоистых гидроксидов происходит за счет обмена карбонат-анионов, содержащихся в межслоевом пространстве гидроксидов, на анионы красителя. Этот процесс обратим. При помещении гидроксида в раствор карбоната натрия анионы конго выходят в раствор с высокой скоростью, причем обратный обмен на карбонаты осуществляется практически полностью.

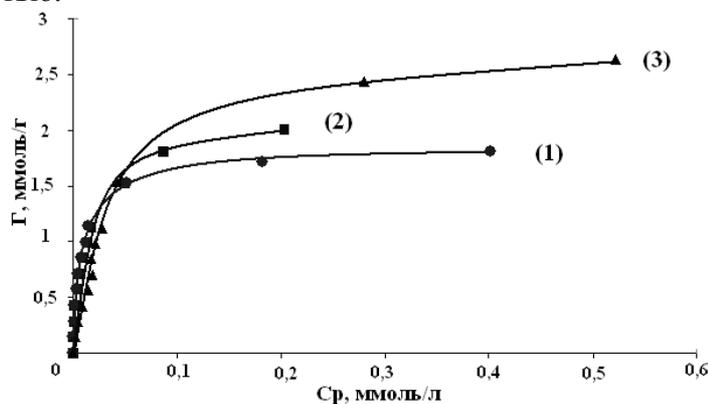


Рис. 2. Изотермы сорбции индикатора конго красного на: (1) Mg/AlCo_{3,3}; (2) Mg/AlCo_{7,6}; (3) Mg/AlCo_{13,3}.

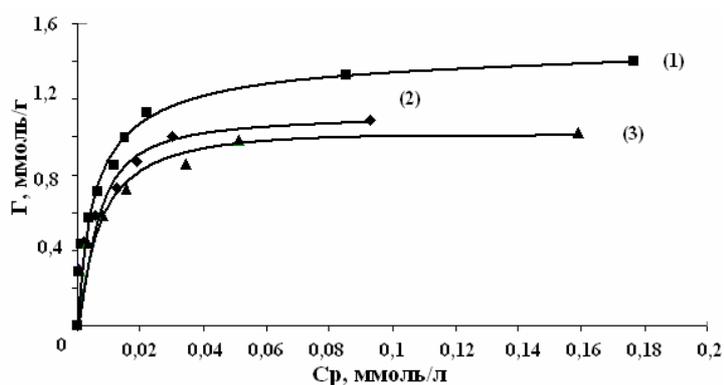


Рис. 3. Изотермы сорбции индикатора конго красного на: (1) MgCo_{3,5}/Al; (2) MgCo_{6,7}/Al; (3) MgCo_{12,2}/Al.

Обращает на себя внимание тот факт, что поглощение конго красного карбонатной формой слоистых гидроксидов происходит нестехиометрически. С учетом того, что анион конго, как и карбонат-ион, является двухзарядным, можно было ожидать предельного значения количества поглощенного конго, эквивалентного количеству карбонат-ионов. Однако для всех образцов, за одним исключением, наблюдаемое количество вещества поглощенного конго достоверно превышает расчетное (табл.2). Разность между расчетным и наблюдаемым поглощением конго красного не удается объяснить адсорбцией красителя на внешней поверхности кристаллитов, поскольку отсутствует корреляция между этой разностью и размерами удельной поверхности образцов (табл. 2).

Таблица 2. Сравнение экспериментального и расчетного количества вещества конго красного, поглощенного слоистыми гидроксидами

Условное обозначение	Расчетное количество двухзарядных анионов в образце, ммоль/г	Наблюдаемое предельное поглощение конго красного образцами, ммоль/г	Разность наблюдаемого и расчетного количества конго, ммоль/г	Площадь удельной поверхности, м ² /г, S±5%	M ^{II} /M ^{III}	c, Å
Mg/AlCo _{3,3}	2,24	1,8	-0,44	116	1,50	23,109
Mg/AlCo _{7,6}	0,70	2,0	1,30	90	7,85	23,460
Mg/AlCo _{13,3}	1,21	2,6	1,39	18	3,29	23,637
MgCo _{3,5} /Al	0,87	1,4	0,53	84	6,19	23,112
MgCo _{6,7} /Al	0,85	1,1	0,25	86	6,30	23,103
MgCo _{12,2} /Al	0,74	1,0	0,26	70	7,06	23,136

Возможно, сверхстехиометрическое поглощение конго происходит путем размещения избыточных анионов в межслоевом пространстве. Заряд бруситоподобного слоя не локализован и не препятствует этому процессу. В таком случае можно предположить, что росту количества избыточных анионов способствует повышенное межслоевое расстояние у образцов Mg/AlCo_{7,6} и Mg/AlCo_{13,3} (табл.1). В то же время межслоевое расстояние не увеличивается в результате обмена карбонат-ионов на анионы конго, хотя эффект повышения параметра *c* при внедрении крупных анионов или молекул-гостей для слоистых гидроксидов известен. В нашем случае не наблюдается смещения пика на дифрактограмме, соответствующего базальному отражениям (003) (рис.4), следовательно, межслоевое расстояние после обмена на конго красный не изменилось.

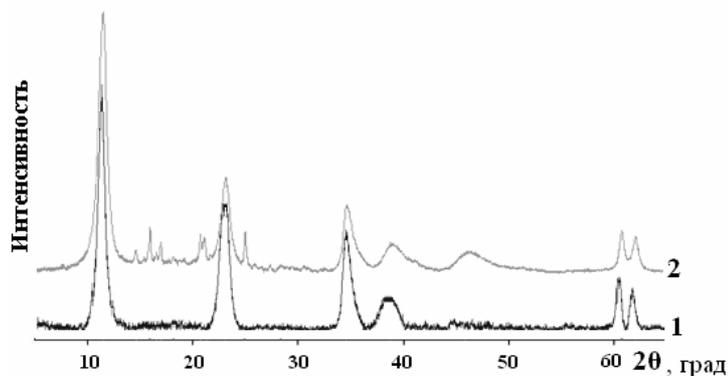


Рис. 4. Дифрактограммы образца Mg/AlCo_{3,3} исходного (1) и после сорбции индикатора конго красного (2).

Сопоставление результатов для всех образцов приводит к выводу, что размер межслоевого пространства является важнейшим фактором, определяющим количество поглощенных анионов конго. Достаточно большой размер (характеризуемый высоким значением *c*) позволяет поглотить сверхстехиометрическое количество крупных анионов. Однако возможен и противоположный эффект: межслоевое пространство неспособно вместить даже стехиометрическое количество анионов конго, поскольку это количество слишком велико: данный эффект наблюдается для образца Mg/AlCo_{3,3}, который отличается от всех остальных сочетанием низкого значения параметра *c* и высокого расчетного количества анионов.

Заключение

Кобальтсодержащие слоистые гидроксиды обладают высокой избирательностью по отношению к ионным сорбатам: сорбция катионного красителя метиленового голубого на этих образцах минимальна, тогда как поглощение анионного красителя конго красного весьма значительно. Поглощение конго красного из водного раствора происходит за счет анионного обмена, однако на предельное количество поглощенного красителя влияет размер межслоевого пространства гидроксида, в зависимости от которого стехиометрическое количество анионов конго может быть не достигнуто, но может быть и существенно превышено. Влияние состава слоистого гидроксида на сорбционные свойства является опосредованным: содержание ионов кобальта и их заряд воздействует на параметры решетки слоистого гидроксида.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)». РНП.2.2.2.3.8120.

Список литературы

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications // Catal. Today. 1991. V.11. P.173-301.
2. Ma R., Liu Z., Takada K., Iyi N., Bando Y., Sasaki T. Synthesis and exfoliation of Co^{2+} - Fe^{3+} layered double hydroxides: an innovative topochemical approach // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 16. P. 5257-5263.
3. Liu Z., Ma R., Osada M., Iyi N., Ebina Y., Takada K., Sasaki T. Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 14. P.4872-4880.
4. Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Delmas C., Duguet E. Tentative mechanisms for acrylate intercalation and in situ polymerization in nickel-based layered double hydroxides // Macromolecules. 2004. V. 37. № 1. P. 45-51.
5. Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., and Delmas C. Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L) (L - Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions? // Inorganic Chemistry. 2002. V. 41. № 25. P. 6905-6913.
6. Gérardin C., Kostadinova D., Coq B., Tichit D. LDH nanocomposites with different guest entities as precursors of supported Ni catalysts // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 6. P. 2086-2094.
7. Tong Z., Shichi N., Zhang G and Takagi K The intercalation of metalloporphyrin complex anions into layered double hydroxides // Res. Chem. Intermed. 2003. V.29. № 3. P. 335-341.
8. Старикова Е.В., Исупов В.П., Тарасов К.А., Чупахина Л.Э., Юликов М.М. Исследование образования наночастиц никеля и кобальта при термическом разложении Ni,Al-и Co,Al-слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексы $[\text{Ni}(\text{edta})]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$ // Журнал структурной химии. 2004. Т.45. С.116-121.
9. Ulibarri M. A., Fernandez J. M., Labajos F. M., Rives V. Anionic Clays with Variable Valence Cations: Synthesis and Characterization of $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 4. P. 626-630.
10. Xu R., Zeng H. C. Synthesis of Nanosize Supported Hydrotalcite-like Compounds $\text{CoAl}_x(\text{OH})_{2+2x}(\text{CO}_3)_y(\text{NO}_3)_{x-2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 2. P. 297-303.

Рыльцова Ирина Геннадьевна – аспирант,
Белгородский государственный университет,
Белгород

Матяш Юлия Николаевна – магистрант,
Белгородский государственный университет,
биолого-химический факультет, Белгород

Лебедева Ольга Евгеньевна – проф., д.х.н.,
Белгородский государственный университет,
биолого-химический факультет, Белгород

Ryltsova Irina G. – postgraduate student,
Belgorod State University, Department of Biology
and Chemistry, Belgorod, E-mail:
Ryltsova@bsu.edu.ru

Matyash Julia N. – master student, Belgorod
State University, Department of Biology and
Chemistry, Belgorod

Lebedeva Olga E. – professor, doctor of
chemical science, Belgorod State University,
Department of Biology and Chemistry, Belgorod,
E-mail: OLEbedeva@bsu.edu.ru