



УДК 661.183

## Получение и исследование структурно-поверхностных и сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, модифицированных полиэтиленгликолем

© 2021 Копкова Е.К., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты*

Поступила в редакцию 04.08.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3836

Слоистые двойные гидроксиды благодаря своему разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств и невысокой стоимости являются высоко востребованными продуктами и широко используются в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов и др. В каталитических и адсорбционных процессах большую роль играют такие характеристики материалов, как их удельные поверхность и объем пор. Существует много методов, направленных на получения веществ, в том числе гидроксидов, с развитой поверхностью. Например, синтез в присутствии различных добавок (полигликолей, лимонной кислоты и др.), сушка синтезированных традиционными методами веществ в сверхкритических условиях и др.

В настоящей статье приведены результаты исследований по изучению структурно-поверхностных и сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия (Mg-Al СДГ), полученных методом твердофазного взаимодействия кристаллогидратов  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и карбоната аммония. С использованием методов РФА, химического анализа, БЭТ и ВЖИ исследовано влияние присутствия на стадии синтеза высокомолекулярного поверхностно-активного вещества – полиэтиленгликоля (ПЭГ-400), а также промывки синтезированного образца Mg-Al СДГ этанолом и ацетоном на структурно-поверхностные (удельная поверхность и объем пор, распределение пор по их диаметру и др.) и сорбционные свойства синтезированных образцов.

Установлено, что применение ПЭГ-400 при синтезе Mg-Al СДГ приводит к увеличению их удельных поверхности и объема пор в 3.5 и 2 раза соответственно. Последующая промывка синтезированных образцов этанолом или ацетоном приводит к дополнительному повышению этих показателей в ~3.5 раза: с 105 до 370-420 м<sup>2</sup>/г и с 0.23 до 0.83-0.93 см<sup>3</sup>/г.

Результаты исследований сорбции азота синтезированными образцами Mg-Al СДГ обработаны с помощью линейной формы уравнения БЭТ. Показано, что как индивидуальное использование ПЭГ-400, так и последующее применение этанола или ацетона при промывке позволяет существенно (с 0.3 до 1.1 и 3.8-4.2 ммоль N<sub>2</sub>/г соответственно) увеличить емкость адсорбционного монослоя продуктов и не оказывает существенного влияния на механизм процесса сорбции, о чем свидетельствует незначительное изменение значений энергии Гиббса в процессе сорбции.

**Ключевые слова:** слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, синтез, полиэтиленгликоль, структурно-поверхностные свойства, удельная поверхность, удельный объем пор, сорбция.

### Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) типа гидроталькита представляют собой

класс природных и синтетических слоистых материалов, состоящих из положительно заряженных слоев, образованных ионами разновалентных металлов и гидроксид-ионами, и подвижных анионов в

межслоином пространстве. По своей структуре гидроталькит является аналогом природного слоистого гидроксида магния ( $Mg(OH)_2$ ) – брусита. Состав СДГ можно выразить общей формулой  $[(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{A+}[(anion^{n-})_{A/n}mH_2O]]$ , 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.),  $anion$  – практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами [1].

Бруситоподобные слои гидроталькита образованы ионами  $M^{2+}$  и изоморфно замещающими их ионами  $M^{3+}$ , которые октаэдрически координированы по кислороду и статистически расположены в плоскостях слоев. За счет ионов  $M^{3+}$  эти слои приобретают избыточный положительный заряд, что схематически отображает формула  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ . Этот заряд компенсируется различными анионами в межслоевом пространстве, а межслоевой состав можно выразить формулой  $[X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$  [2, 3]. Наличие в структуре СДГ положительно заряженных слоев, а также за счет интеркалирования в межслоевое пространство анионов, создает предпосылки для получения на их основе эффективных сорбентов для очистки природных и сточных вод от нежелательных анионных примесей, таких как арсенат, хромат, фосфат и др. [4, 5].

Кроме того, благодаря их разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости, слоистые двойные гидроксиды и продукты их прокаливания – смешанные оксиды – являются высоко востребованными продуктами в других областях промышленности. Их используют в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов неорганических и органических ионов и др. [6-10].

В каталитических и адсорбционных процессах большую роль играет пористая структура материалов [11], поэтому исследования, направленные на повышение

их структурно-поверхностных характеристик, таких как удельная поверхность ( $S_{уд.}$ ) и объем пор ( $V_{пор.}$ ), являются актуальными. Одним из методов получения веществ, в том числе – гидроксидов, с развитой поверхностью мезо- и макропор является автоклавный синтез в присутствии различных добавок (полигликолей, лимонной кислоты и др.) [12, 13]. Другим – использование на стадии сушки синтезированных традиционным методом низкотемпературной золь-гель химии веществ метода сверхкритической сушки, при которой поверхностное натяжение внутрипоровой жидкости равно нулю [14], что позволяет исключить изменения образующейся первоначальной структуры каркаса геля из-за его деформации и коллапса при сушке [15]. Однако этот метод требует повышенных энергетических и материальных затрат, связанных с применением высоких температур и специального оборудования при его реализации. Альтернативным способом может являться замещение перед сушкой водной внутрипоровой среды геля на органическую, например – спирт, обладающую меньшим поверхностным натяжением, что позволит минимизировать её деструктивное влияние на структуру и свойства аэрогеля.

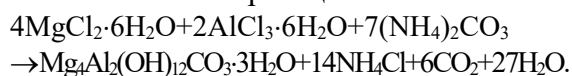
Другим перспективным методом получения веществ с развитой удельной поверхностью мезо- и макропор, в том числе – гидроксидов, является их синтез в присутствии добавок поверхностно-активных органических соединений (ПАВ) – темплатный синтез [16-19]. Мицеллы ПАВ (или темплат), заполняя свободное пространство образующегося каркаса вещества, способствуют формированию его более упорядоченной структуры. Последующее удаление темплата растворителем (вода, органический растворитель – спирт, ацетон) не сопровождается разрушением первоначальной структуры, что позволяет получать высокопористые наноразмерные материалы. В связи с вышесказанным, слоистые двойные гидроксиды как соединения с организованной

слоистой структурой представляют несомненный интерес.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан метод твердофазного синтеза слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия (Mg-Al СДГ) [20], основанный на взаимодействии солей металлов, находящихся в твердом состоянии кристаллогидратов, с щелочным реагентом (например – карбонатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ). Целью настоящей работы являлось изучение влияния модифицирования Mg-Al СДГ полиэтиленгликолем ПЭГ-400 ( $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ) в процессе синтеза, а также промывки синтезированных образцов этанолом и ацетоном, на его структурно-поверхностные свойства ( $S_{\text{уд.}}$ ,  $V_{\text{пор}}$  и др.). Выбор ПЭГ-400 в качестве ПАВ был основан на литературных данных, свидетельствующих о его способности влиять на структурно-поверхностные характеристики различных веществ [16-18], а этанол и ацетон – как жидкости, обладающие существенно более низкими значениями поверхностного натяжения по сравнению с водой [21, 22].

### Экспериментальная часть

Синтез исходного (образца сравнения) Mg-Al СДГ (образец 1) осуществляли путем взаимодействия кристаллогидратов  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и карбоната аммония по методике [20] согласно уравнению химической реакции:



С целью обеспечения полноты протекания реакции  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  брали с избытком 10% сверх стехиометрического количества, необходимого по вышеприведенной реакции. Полученную реакционную массу выщелачивали дистиллированной водой при отношении Ж:Т=5:1, где Ж и Т – количества воды и реакционной массы соответственно, кг, и температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Образовавшуюся суспензию фильтровали, осадок промывали на фильтре до отсутствия в промывных

водах  $\text{Cl}^-$ -иона (по  $\text{Ag}^+$ ). Промытый осадок высушивали при  $t=105^\circ\text{C}$  до постоянной массы и анализировали.

С целью модификации Mg-Al-СДГ перед его синтезом в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  предварительно вводили ПЭГ-400 ( $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ; ТУ-2226-061-05766801-2006 с изм. 1) в количестве 1, 2 и 3% от массы синтезируемого Mg-Al-СДГ. Синтез и промывку осадка проводили аналогично описанному выше. Полученный промытый осадок делили на две части. Первая сушилась при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы (образцы 2-4, расход ПЭГ-400 при синтезе 1, 2 и 3% соответственно), вторую дополнительно промывали этиловым спиртом ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; ГОСТ 5962-2013) для замещения воды в порах образца (образцы 5-7) и сушили аналогичным образом.

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

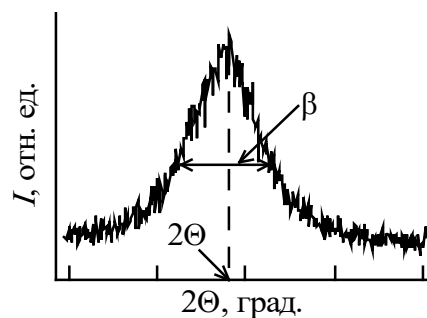
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD-600 в диапазоне углов  $2\Theta$  от  $6$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002. Размер области когерентного рассеивания  $d_{\text{кр}}$  полученных образцов Mg-Al-СДГ, характеризующий средний размер кристаллитов, рассчитывался по формуле Дебая-Шеррера [23]:

$$d_{\text{кр}} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где 0.9 – безразмерный форм-фактор;  $\lambda$  – длина монохроматической волны,  $1.54178 \text{ \AA}$ ;  $b$  – ширина пика на половине высоты линии, рад.;  $\theta$  – угол дифракции, град (рисунок 1).

Структурно-поверхностные характеристики Mg-Al-СДГ определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами ВЕТ и ВЈН.

Обработку полученных результатов проводили по линейной форме уравнения БЭТ (С.Бунауэр, Т.Эммэтт, и Э.Тэллер),

Рис. 1. К расчету  $d_{кр}$ .Fig. 1. For calculation of  $d_{cr}$ .

позволяющей производить расчет емкости адсорбционного монослоя сорбента и удельной поверхности мезопористых веществ:

$$\frac{1}{Q\left(\frac{P_s}{P}-1\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} \left(\frac{P}{P_s}\right), \quad (2)$$

где  $P$  – давление газа;  $P_s$  – давление его насыщенных паров;  $Q$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_s$ ;  $Q_m$  – максимальная емкость адсорбционного монослоя сорбента;  $C$  – константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент-адсорбат:

$$-\Delta G^o = RT \ln C, \quad (3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8.314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ );  $T$  – термодинамическая температура, К.

## Обсуждение результатов

Идентификация фаз синтезированного исходного образца методом РФА 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 [24, 25] (рисунок 2, кривая 1). Гидроталькитная структура хорошо выражена с четким узким сигналом  $\{003\}$ , который соответствует базальной плоскости с межплоскостным расстоянием  $7.59 \text{ \AA}$ .

Предварительное введение ПЭГ-400 в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  с целью модификации получаемого СДГ приводит к снижению степени откristализованности получаемых образцов СДГ, о чем свидетельствует меньшая интенсивность рефлексов и их размытость (кривая 2).

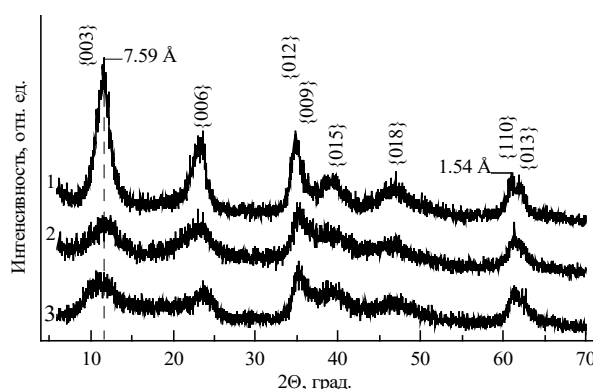


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов Mg-Al СДГ: 1 – исходный Mg-Al СДГ; 2 – Mg-Al СДГ, модифицированный ПЭГ-400 (образец 2, дифрактограммы образцов 3 и 4 идентичны); 3 – Mg-Al СДГ, модифицированный ПЭГ-400 и промытый этанолом (образец 5, дифрактограммы образцов 6 и 7 идентичны).

Fig. 2. Diffraction patterns of the synthesized Mg-Al LDH samples: 1 – initial Mg-Al LDH sample; 2 – Mg-Al LDH modified with PEG-400 (sample 2, diffraction patterns of samples 3 and 4 were identical); 3 – Mg-Al LDH modified with PEG-400 and washed with ethanol (sample 5, diffraction patterns of samples 6 and 7 were identical).

Промывка модифицированных образцов Mg-Al-СДГ этанолом не вызывает структурных изменений, о чем свидетельствует как общий вид их дифрактограмм, так и интенсивность рефлексов на них (кривая 3).

По данным химического анализа, содержание магния и алюминия в полученных образцах Mg-Al СДГ составило, мас. %: Mg – 20.50; Al – 10.85, что соответствует соотношению Mg:Al=2:1 и подтверждает получение в процессе синтеза двойных слоистых гидроксидов Mg и Al.

В таблице 1 представлены некоторые структурно-поверхностные свойства (СПС) и средний размер кристаллитов синтезированных образцов Mg-Al СДГ, рассчитанный по уравнению (1). Полученные данные показывают, что использование ПЭГ-400 на стадии синтеза Mg-Al СДГ существенно влияет на все их СПС, приводя к увеличению  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  в ~3.5 и 2 раза соответственно, и уменьшению  $d_{пор}$  и  $d_{кр}$  в ~1.7 и 2 раза. При этом следует отметить, что расход ПЭГ-400 не оказывает существенного влияния на свойства СДГ – отклонение от средних значений не превышает 6% для  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  и 1% для  $d_{пор}$  и  $d_{кр}$ .

Промывка синтезированных образцов этанолом привела к существенному увеличению ~в 3.5 раза как  $S_{уд}$ , так и  $V_{пор}$  (с 105 до 370 м<sup>2</sup>/г и с 0,23 до 0,83 см<sup>3</sup>/г соответственно). Такое резкое увеличение можно объяснить тем, что этанол обладает значительно меньшим поверхностным натяжением (ПН), чем вода (14.98 и

57.87 мН/м (105°С) соответственно [17, 18]), что предотвращает деформацию первоначальной структуры. Следует отметить, что введение ПЭГ-400 привело к уменьшению в 2 раза размеров  $d_{кр}$  образцов, что можно объяснить экранизацией ПЭГ-400 поверхности кристаллов и вследствие этого меньшей перекристаллизацией в процессе их промывки. Применение этанола при промывке СДГ привело к увеличению в ~1.5 раза среднего размера кристаллитов (с 4.1 до 6.8 нм), что можно объяснить вымыванием ПЭГ-400 с поверхности кристаллов. При этом обнажающаяся поверхность обладает высокой свободной поверхностной энергией, что приводит к укрупнению мелких частиц СДГ для её снижения.

Учитывая обнаруженное сильное влияние замещения водной внутриводной среды в процессе промывки Mg-Al СДГ на их СПС, были проведены дополнительные исследования, в которых этанол был заменен на ацетон, обладающий меньшим ПН (13.19 мН/м (105°С) [18]) (образец 8). Дифрактограмма образца 8 идентична образцам 5-7 (рисунок 2, кривая 3) (не приводится), что указывает на сохранение структуры СДГ. Структурно-поверхностные свойства и средний размер кристаллитов образца Mg-Al СДГ приведены в таблице 1. Обращает внимание, что замена этанола на ацетон привела к дальнейшему, пусть и не столь значительному, увеличению  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  на 10-

Таблица 1. Структурно-поверхностные свойства и средний размер кристаллитов образцов Mg-Al СДГ

Table 1. Structural-surface properties and average crystallite size of Mg-Al LDH samples

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , (ВЖ дес), см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ (ВЖ дес), нм	$d_{кр}$ , нм
1. (СДГ-исходный)	28.78	0.1077	12.60	8.11
2. (обр.1+1%ПЭГ+вода)	108.66	0.2460	7.39	4.05
3. (обр.1+2%ПЭГ+вода)	104.60	0.2367	7.33	4.12
4. (обр.1+3%ПЭГ+вода)	103.19	0.2215	7.26	4.08
5. (обр.1+1%ПЭГ+спирт)	362.14	0.7988	7.05	6.73
6. (обр.1+2%ПЭГ+спирт)	376.68	0.8396	7.10	6.74
7. (обр.1+3%ПЭГ+спирт)	372.24	0.8514	6.75	6.79
8. (обр.1+2%ПЭГ+ацетон)	417.20	0.9328	6.35	6.12

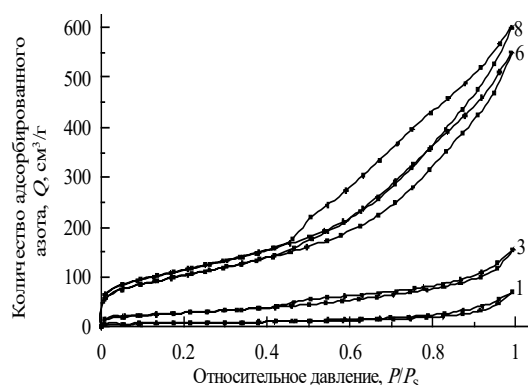


Рис. 3. Изотермы сорбции-десорбции  $N_2$  образцов Mg-Al СДГ (здесь и далее номер кривой соответствует номеру образца)  
 Fig. 3. Sorption-desorption isotherms of  $N_2$  of Mg-Al LDH samples (hereinafter, the curve number corresponds to the sample number)

15%, что хорошо согласуется с уменьшением ПН (12%) и подтверждает высказанное ранее предположение о существенной роли ПН в формировании пористой структуры.

Основываясь на данных рисунка 2 и таблицы 1, указывающих о незначительном влиянии расхода ПЭГ-400 на СПС синтезированных образцов Mg-Al СДГ, дальнейшее изучение их структурно-поверхностных и сорбционных свойств проводили на образцах 1, 3, 6 и 8. На рисунке 3 представлены их изотермы сорбции-десорбции  $N_2$ .

Вид изотермы образца 1 может быть отнесен, по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), к изотерме II типа [26]. Такая изотерма присуща непористым или макропористым ( $d_{пор} > 50$  нм) адсорбентам по классификации IUPAC. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя. Однако наличие на ней, пусть и небольшого, гистерезиса, основной причиной которого является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах, свидетельствует о присутствии в образце мезопор ( $2 < d_{пор} < 50$  нм).

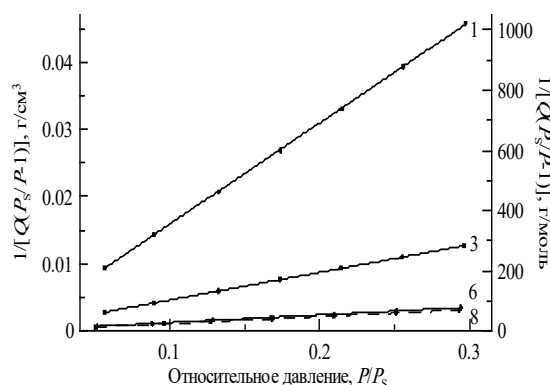


Рис. 4. Зависимость  $1/[Q(P_s/P-1)] - P/P_s$  для образцов Mg-Al СДГ

Fig. 4. Dependency  $1/[Q(P_s/P-1)] - P/P_s$  for Mg-Al LDH samples

В отличие от образца 1, вид изотерм образцов 3, 6 и 8 может быть отнесен к изотерме IV типа, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, о чем свидетельствует ярко выраженная петля гистерезиса. Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II.

Для подтверждения мезопористого характера образцов и проверки применимости теории (уравнения) БЭТ, лежащей в основе алгоритма вычисления удельной поверхности, были построены зависимости  $1/[Q(P_s/P-1)]$  от относительного давления азота  $P/P_s$  (уравнение 2) для исследованных образцов Mg-Al СДГ (рисунок 4). Известно, что уравнение БЭТ может быть применено к расчету поверхности мезопористых веществ в случае, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость  $1/[Q(P_s/P-1)]$  от  $P/P_s$  будет линейной [27]. Для большинства твердых веществ линейная зависимость на небольшом участке изотермы в пределах значений относительного давления от 0.05 до 0.35. Как видно из рисунка 4, для всех образцов Mg-Al СДГ построенные графики являются линейными (коэффициент корреляции составил более 0.999), что говорит о хорошей применимости метода БЭТ для расчета удельной поверхности исследованных образцов.

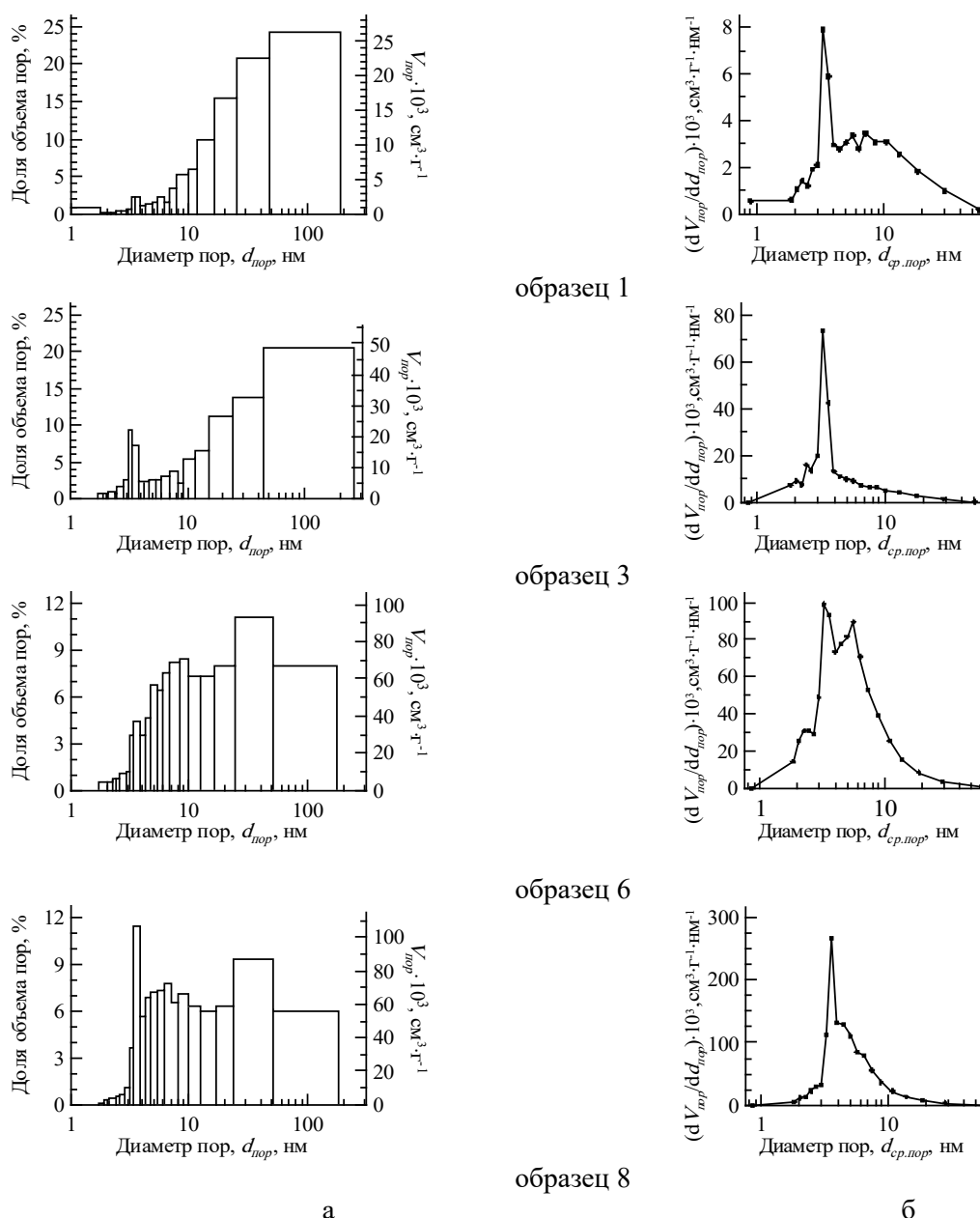


Рис. 5. Распределение объема пор по их диаметру образцов Mg-Al СДГ (десорбционная ветвь): а –  $V_{пор} - d_{пор}$ ; б –  $dV_{пор}/dd_{пор} - d_{ср.пор}$ .

Fig. 5. Pore volume distribution over their diameter for Mg-Al LDH samples (desorption branch): а –  $V_{pore} - d_{pore}$ ; б –  $dV_{pore}/dd_{pore} - d_{pore}$ .

На рисунке 5 приведены данные по распределению объема пор образцов Mg-Al СДГ. Представленные данные подтверждают сделанные на основе изотерм сорбции-десорбции (рисунок 2) выводы о мезопористом характере образцов. Из гистограмм видно, что объем микропор ( $d_{пор} < 2$  нм) всех образцов практически равен нулю (за исключением образца 1, объем микропор которого составляет 1-2%), а доля объема макропор ( $d_{пор} > 50$  нм) снижается с 24-25% (образец 1) до ~20%

(образец 3) и 6-8% (образцы 6 и 8). При этом одновременно происходит перераспределение мезопор ( $2 < d_{пор} < 50$  нм) в сторону увеличения в образцах доли мезопор относительно малого диаметра ( $d_{пор} < 10$  нм). Это свидетельствует о существенном влиянии ПН не только на интегральную величину удельной поверхности и объема пор образцов, но и на их распределение.

Полученные экспериментальные данные по сорбции азота (рисунки 3 и 4) в

Таблица 2. Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами Mg-Al СДГ

Table 2. Results of mathematical processing of nitrogen sorption isotherm by Mg-Al LDH samples

№ обр.	Уравнение прямой	$\frac{1}{Q_m C}$	$\frac{(C-1)}{Q_m C}$	$Q_m$ , моль/г	$C$	$-\Delta G^\circ$ , Дж/моль
1	$Y = 3369.36 \cdot X + 18.88$	18.88	3369.36	0.000295	179.462	12643
3	$Y = 920.63 \cdot X + 11.60$	11.60	920.63	0.001073	80.365	10686
6	$Y = 255.76 \cdot X + 3.11$	3.11	255.76	0.003863	83.238	10771
8	$Y = 231.05 \cdot X + 2.68$	2.68	231.05	0.004278	87.213	10885

координатах  $Q$ , моль/г –  $P/P_s$  были обработаны с помощью линейной формы уравнения БЭТ (2). Результаты представлены в таблице 2. При сравнении уравнения БЭТ (2) с уравнениями прямых, представленных в таблице 2, видно, что  $\operatorname{tg}\alpha = (C-1)/(Q_m C)$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $Y = 1/(Q_m C)$ . Решая полученную систему уравнений, были найдены значения  $Q_m$  и  $C$  для каждого конкретного случая. Результаты математической обработки также представлены в таблице 2. Там же представлены значения изменения энергии Гиббса в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (3). Анализ данных таблицы 2 показывает, что использование ПЭГ-400 позволяет существенно (>3.5 раза) увеличить емкость адсорбционного монослоя продукта  $Q_m$ , а использование этанола или ацетона в процессе промывки модифицированного Mg-Al СДГ дополнительно повышает (в 3-4 раза) этот показатель. Полученные результаты хорошо согласуются с представленными ранее данными по их удельным поверхностям и объемам пор (таблица 1).

В то же время, применение ПЭГ-400 и промывка синтезированных Mg-Al СДГ не оказывает существенного влияния на механизм процесса сорбции, о чем свидетельствует постоянство значений  $\Delta G^\circ$  для образцов 3, 6 и 8 (отклонение от среднего значения составляет менее 1%) (таблица 2) и незначительное её уменьшение (менее 15%) по сравнению с образцом 1.

## Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что использование полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) в процессе твердофазного синтеза слоистых двойных гидроксидов Mg и Al позволяет существенно повысить как их удельную поверхность, так и удельный объем пор (в 3.5 и 2 раза соответственно). Промывка синтезированных образцов Mg-Al СДГ этанолом или ацетоном, имеющих меньшее значение поверхностного натяжения, приводит к дополнительному увеличению этих показателей в ~3.5 раза:  $S_{уд}$  возрастает с 105 до 370-420 м<sup>2</sup>/г;  $V_{пор}$  – с 0.23 до 0.83-0.93 см<sup>3</sup>/г. При этом расход ПЭГ-400 в диапазоне значений от 1 до 3 % от массы получаемых СДГ не оказывает существенного влияния на их структурно-поверхностные свойства.

Установлено, что модифицирование Mg-Al СДГ и использование этанола или ацетона при их промывке оказывает существенное влияние не только на их интегральную величину  $S_{уд}$  и  $V_{пор}$  образцов, но и на их распределение, приводя к увеличению доли мезопор относительно меньшего диаметра ( $2 < d_{пор} < 10$  нм) с одновременным снижением доли объема макропор ( $d_{пор} > 50$  нм). Показано, что как индивидуальное использование ПЭГ-400 при синтезе СДГ, так и его совместное применение с этанолом или ацетоном при промывке, позволяет существенно увеличить емкость адсорбционного монослоя продуктов и не оказывает существенного влияния на механизм процесса сорбции, о чем свидетельствует незначительное изменение значений  $\Delta G^\circ$ .



### Список литературы

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. // *Catal. Today*. 1999. Vol. 11. pp. 173-301.
2. Журавлев И.З., Рандаревич Л.С., Стрелко В.В. и др. // *Укр. хим. журн.* 2009. Т. 75. № 1. С. 23-28.
3. Нагорный О.В., Вольхин В.В., Соколова М.М. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2005. Т. 50. № 3. С. 540-544.
4. Seida Y., Nakano Y. // *Water Res.* 2002. Vol. 5. pp. 1306-1312.
5. Vresten S., Maes A. // *Appl. Clay Sci.* 2008. Vol. 38. No 3-4. pp. 237-248.
6. Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б. и др. // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. Вып. 8. С. 1028-1035.
7. Серцова А. А., Субчева Е. Н., Юртов Е. В. // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т.60. № 1. С. 26-35.
8. Бельская О.Б., Леонтьева Л.Н., Гуляева Т.И. и др. // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 4. С. 544-565.
9. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Казаков М.О., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 4. С. 533-539.
10. Красавина Е.П., Кулюхин С.А. // *Химическая технология*. 2018. Т.19. № 7. С. 290-295.
11. Загузин А.С., Романенко А.В., Бухтиярова М.В. // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. Вып. 8. С. 1079-1090.
12. Li Y., Peng C., Li L., Ra P. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97. No 1. pp. 35-39.
13. Dong Y., Yu X., Zhou Y., Lian X. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. Vol. 8. No 7. pp. 1892-1904.
14. Худеев И.И., Лебедев А.Е., Смирнов О.А., Меншутина Н.В. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. 32. № 11. С. 90-93.
15. Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И. // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76. № 3. С. 356-362.
16. Кузнецова Т.Ф., Ратько А.И., Еременко С.И. // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86. № 9. С. 1730-1734.
17. Кузнецова Т.Ф., Ратько А.И., Еременко С.И., Шкадрцова В.Г. // *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 4. С. 509-514.
18. Панисов И.М., Осада Е., Окуджаки Х. // *Высокомолекулярные соединения*. 1993. Т.53. № 1. С.105-108.
19. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. // *Химическая технология*. 2011. № 4. С. 232-236.
20. Матвеев В.А., Копкова Е.К., Майоров Д.В., Михайлова О.Б. // *Химическая технология*. 2020. № 2. С. 57-63.
21. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии, Изд. 5-е, доп., перераб. Киев, Наукова думка, 1987, 612 с.
22. Бобылёв В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие. М. РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2003. 24 с.
23. Лазарев Д.А., Каныгина О.Н. // *Вестник ОГУ*. 2012. № 4. (140). С. 221-225.
24. Zhitova E.S., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A. et al. // *Mineralogical Magazine*. 2010. Vol. 74. No 5. pp. 841-848.
25. Кривовичев С.В., Антонов А.А., Житова Е.С., Золотарев А.А. и др. // *Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 7: Геология, География*. 2012. № 2. С. 3-10.
26. Грег С., Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М. Мир. 1984. 306 с.
27. Яковлева Н.В. // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 1(73). С. 95-101.

## Production and investigation of the structural, surface, and sorption properties of layered double hydroxides of magnesium and aluminium modified with polyethylene glycol

© 2021 Koptkov E.K., Mayorov D.V., Kondratenko T.V.

Tananaev Institute of Chemistry-Subdivision of the Federal Research Centre  
"Kola Science Centre of The Russian Academy of Sciences", Apatity

Layered double hydroxides, due to their diversity, the possibility of targeted changes in properties and low cost, are highly demanded products and are widely used as carriers for catalysts and drugs, ion exchangers,

nanoreactors, adsorbents, etc. In catalytic and adsorption processes, such characteristics of materials as their specific surface area and pore volume play an important role. There are many methods aimed at obtaining substances, including hydroxides, with a developed surface. Such methods, for example, include: synthesis in the presence of various additives (polyglycols, citric acid, etc.), drying of substances synthesized by traditional methods under supercritical conditions, etc.

This study presents the results of investigations of the structural, surface, and sorption properties of layered double hydroxides of magnesium and aluminium (Mg-Al LDH) obtained by the method of solid-phase interaction of crystalline hydrates  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and ammonium carbonate. The effect of the presence of a high-molecular surfactant, polyethylene glycol (PEG-400) at the synthesis stage and the effect of washing of the synthesized Mg-Al LDH sample with ethanol and acetone on the structural-surface (specific surface area and pore volume, pore diameter distribution, etc.) and sorption properties of the synthesized samples were investigated using XRD, chemical analysis, BET, and BJH methods.

It was found that the use of PEG-400 in the synthesis of Mg-Al LDH led to an increase in their specific surface area and pore volume by 3.5 and 2 times, respectively. Subsequent washing of the synthesized samples with ethanol or acetone led to an additional increase in these parameters by ~3.5 times: from 105 to 370-420  $\text{m}^2/\text{g}$  and from 0.23 to 0.83-0.93  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

The results of studies of nitrogen sorption by synthesized Mg-Al LDH samples were processed using the linear form of the BET equation. It has been shown that both the individual use of PEG-400 and the subsequent use of ethanol or acetone during washing allowed significantly (from 0.3 to 1.1 and 3.8-4.2  $\text{mmol N}_2/\text{g}$ , respectively) increasing the capacity of the adsorption monolayer of products and did not have a significant effect on the mechanism of the sorption process, as was evidenced by the insignificant change in the Gibbs energy values during the sorption process.

**Keywords:** layered double hydroxide of magnesium and aluminium, synthesis, polyethylene glycol, structural and surface properties, specific surface area, specific pore volume, sorption.

## References

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A., *Catal. Today*, 1999, Vol. 11, pp. 173-301.
2. Zhuravlev I.Z., Randarevich L.S., Strelko V.V. et al., *Ukr. khim. zhurn.*, 2009, Vol. 75, No 1, pp. 23-28.
3. Nagornyj O.V., Vol'khin V.V., Sokolova M.M. et al., *Zhurn. neorgan. Khimii*, 2005, Vol. 50, No 3, pp. 540-544.
4. Seida Y., Nakano Y., *Water Res.*, 2002, Vol. 5, pp. 1306-1312.
5. Vresten S., Maes A., *Appl. Clay Sci.*, 2008, Vol. 38, No 3-4, pp. 237-248.
6. Belov V.V., Markov V.I., Sova S.B. et al., *Zhurnal prikladnoj khimii*, 2014, Vol. 87, Is. 8, pp. 1028-1035.
7. Serczova A.A., Subcheva E.N., Yurtov E.V., *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2015, Vol. 60, No 1, pp. 26-35.
8. Bel'skaya O.B., Leont'eva L.N., Gulyaeva T.I. et al., *Kinetika i kataliz*, 2016, Vol. 57, No 4, pp. 544-565.
9. Stepanova L.N., Bel'skaya O.B., Kazakov M.O., Likholobov V.A., *Kinetika i kataliz*, 2013, Vol. 54, No 4, pp. 533-539.
10. Krasavina E.P., Kulyukhin S.A., *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2018, Vol. 19, No 7, pp. 290-295.
11. Zaguzin A.S., Romanenko A.V., Bukhtiyarova M.V., *Zhurnal prikladnoj khimii*, 2020, Vol. 93, Is. 8, pp. 1079-1090.
12. Li Y., Peng C., Li L., Ra P., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, Vol. 97, No 1, pp. 35-39. <http://doi.org/10.1111/jace.12652>.
13. Dong Y., Yu X., Zhou Y., Lian X. et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2018, Vol. 8, No 7, pp. 1892-1904.
14. Khudeev I.I., Lebedev A.E., Smirnov O.A., Menshutina N.V., *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2018, Vol. 32, No 11, pp. 90-93.
15. Kuzneczova T.F., Eremenko S.I., *Kolloidnyj zhurnal*, 2014, Vol. 76, No 3, pp. 356-362.
16. Kuzneczova T.F., Rat'ko A.I., Eremenko S.I., *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2012, Vol. 86, No 9, pp. 1730-1734.
17. Kuzneczova T.F., Rat'ko A.I., Eremenko S.I., Shkadreczova V.G., *Kolloidnyj zhurnal*, 2012, Vol. 74, No 4, pp. 509-514.
18. Panisov I.M., Osada E., Okudzaki Kh., *Vysokomolekulyarny'e soedineniya*, 1993, Vol. 53, No 1, pp. 105-108.
19. Serczova A.A., Koroleva M.Yu., Yurtov E.V., *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2011, No 4, pp. 232-236.
20. Matveev V.A., Kopkova E.K., Majorov D.V., Mikhajlova O.B., *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2020, No 2, pp. 57-63. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63.
21. Goronovskij I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F., *Kratkij spravochnik po khimii*, Izd. 5-e, dop., pererab. Kiev, Naukova dumka, 1987, 612 p.

22. Boby'lyov V.N. Fizicheskie svoystva naibolee izvestny'kh khimicheskikh veshhestv: Spravochnoe posobie. M. RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2003, 24 p.

23. Lazarev D.A., Kany'gina O.N., *Vestnik OGU*, 2012, No 4 (140), pp. 221-225.

24. Zhitova E.S., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A. et al., *Mineralogical Magazine*, 2010, Vol. 74, No 5, pp. 841-848.

25. Krivovichev S.V., Antonov A.A., Zhitova E.S., Zolotarev A.A. et al., *Vestnik Sankt-Petersburgskogo Universiteta. Seriya 7: Geologiya, Geografiya*, 2012, No 2, pp. 3-10.

26. Greg S., Sing. Adsorbeziya, udel'naya povorkhnost', poristost'. Per. s angl. 2-e izd., M., Mir, 1984, 306 p.

27. Yakovleva N.V., *Voprosy` materialovedeniya*, 2013, No 1(73), pp. 95-101.

**Копкова Елена Константиновна** – канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты,

**Майоров Дмитрий Владимирович** – канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты

**Кондратенко Татьяна Владимировна** - инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты

**Kopkova Elena K.** – Candidate of Engineering, senior research associate. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, E-mail: [kopkova@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kopkova@chemy.kolasc.net.ru)

**Mayorov Dmitriy V.** – Candidate of Engineering, senior research associate. Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, E-mail: [d.maiorov@ksc.ru](mailto:d.maiorov@ksc.ru)

**Kondratenko Tatyana V.** – engineer. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity