

УДК 541.183.5:661.184.23

ВЛИЯНИЕ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ Fe–Al НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 1999 г. А. С. Панасюгин*, А. И. Ратько**, Н. Е. Трофименко**, Н. П. Машерова**

* Белорусская государственная политехническая академия
220027 Минск, проспект Ф. Скорины, 65, корпус № 7

** Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
220072 г. Минск, ул. Сурганова, 9

Поступила в редакцию 10.05.98 г.

С использованием методов РФА, ДТА, ИК-спектроскопии, элементного анализа и адсорбционно-структурных измерений изучено влияние смешанных гидроксокомплексов Fe–Al на пористую структуру монтмориллонита. Показано, что свойства полученных образцов находятся в прямой зависимости от концентрации модифицирующего комплекса и содержания Fe и Al в нем.

ВВЕДЕНИЕ

Внимание исследователей, занимающихся разработкой новых сорбционно-каталитически активных материалов, привлечено к пористым соединениям со слоисто-столбчатой структурой на основе природных алюмосиликатных минералов [1–3]. Большинство проведенных исследований было выполнено на глинистых минералах, модифицированных индивидуальными гидроксокомплексами металлов. Несомненный интерес представляет получение слоистых материалов посредством модифицирования глинистых минералов смешанными олигомерными гидроксокомплексами. В литературе имеются сведения о такого рода работах [4, 5].

Ранее нами с использованием полигидроксокомплексов Al, Zr, Fe, Fe–Zr, Fe–Ni и Cr–Cu были синтезированы образцы интеркалированных монтмориллонитовых глин, изучено влияние концентрации модифицирующего комплекса на адсорбционно-структурные параметры и термическую стабильность данных материалов [6–10].

Целью данной работы является изучение процесса модифицирования монтмориллонита смесью гидроксокомплексов Al и Fe, исследование процессов структурообразования, происходящих в данной системе, а также оценка влияния подобного модифицирования на пористую структуру получаемых адсорбентов. Выбор в качестве модифицирующих агентов смешанных соединений алюминия и железа обусловлен тем, что данные материалы представляют интерес для катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модифицируемого материала использована монтмориллонитовая глина Асканского месторождения (Грузия).

Образцы синтезировали путем приведения в контакт суспензии монтмориллонита с гидроксокомплексами с последующей отмывкой, сгущением, формовкой, сушкой. Адсорбционно-структурные характеристики полученных образцов рассчитывались из данных изотерм адсорбции–десорбции паров бензола. Значения первого базального отражения (d_{001}) определяли на дифрактометре “Simens 5000”, ИК-спектры снимали на спектрофотометре “Specord M500” на KBr, термогравиметрические исследования проводили на термоанализаторе “SPA 409”. Содержание алюминия и железа в модифицированных образцах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра “AAS-3”.

В работе изучены две серии образцов. Первая – монтмориллонит, модифицированный гетероядерными олигомерами железа–алюминия, имеющими постоянную степень основности $((\text{OH})^-/(\text{Fe–Al})^{3+} = 2)$ и содержание Fe и Al в количестве 10 и 90 мол. % соответственно при концентрациях комплекса 5–25 мг-экв (Fe–Al)/г глины. Вторая серия получена при постоянной степени основности $((\text{OH})^-/(\text{Fe–Al})^{3+} = 2)$ и концентрации (15 мг-экв (Fe–Al)/г) с изменяющимся содержанием Fe и Al от 0–100 до 100–0 мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе дифрактограмм первой серии образцов установлено, что значения d_{001} с ростом концентрации комплекса достигают максимума при 10–15 мг-экв (Fe–Al)/г, а затем монотонно снижаются (от 18.1 до 15.7 Å). Данная тенденция наблюдалась нами ранее [6–10] при модифицировании образцов монтмориллонита гомоядерными полигидроксокомплексами Fe, Zr, Al, Cr. Установленный характер изменения межслоевых расстояний модифицированных образцов связан, по-види-

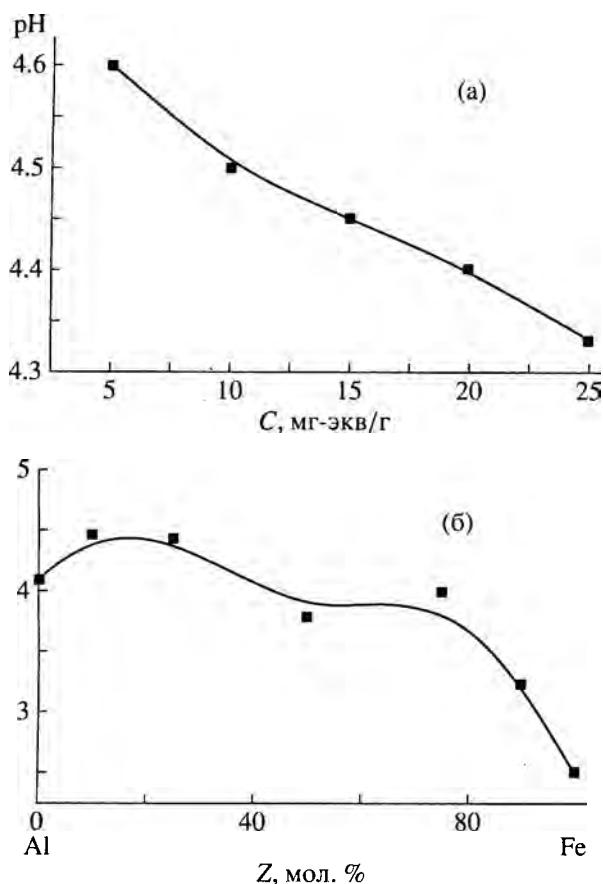


Рис. 1. Зависимость pH комплекса от: а – исходной концентрации комплекса (C); б – содержания Al и Fe в составе комплекса (Z).

тому, с составом и структурой полученных гетероядерных полигидроксикомплексов алюминия и железа (ПГК). Анализ литературных данных свидетельствует о том, что структура ПГК определяется условиями направленного гидролиза солей металлов: они устойчивы лишь при определенных значениях pH. Наглядным подтверждением этому служат результаты изучения зависимости pH смешанных полигидроксикомплексов от их концентрации, представленные на рис. 1а. Из рисунка видно, что при изменении концентрации комплекса от 5 до 25 мг-экв/г pH комплекса снижается от 4.6 до 4.35, что влечет за собой снижение степени полимеризации комплексных ионов. По данным элементного анализа модифицированных образцов видно, что при увеличении исходной концентрации комплекса от 5 до 25 мг-экв/г суммарное содержание в образцах поглощенных Al и Fe растет от 3.1 до 11 мг-экв/г (рис. 2а). Факт сверхэквивалентного поглощения модифицирующих ионов монтмориллонитовой глины ранее был установлен в работе [11], где показано, что при модифицировании в межслойное пространство глины внедрилось более 9 мг-экв Al/г.

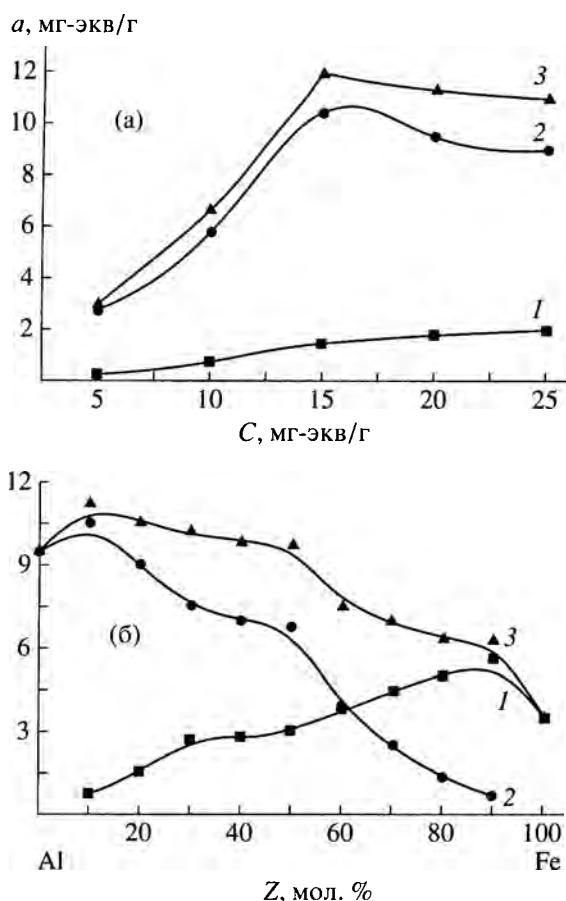
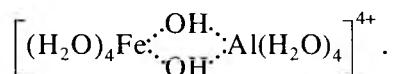


Рис. 2. Зависимость суммарного содержания в образцах поглощенных Al и Fe от: а – исходной концентрации комплекса (C); б – содержания Al и Fe в составе комплекса (Z): 1 – Fe, 2 – Al, 3 – Fe + Al.

В работах [12, 13] показано, что при частичной нейтрализации 0.1 М растворов солей железа или алюминия растворами NaOH при соотношении $\text{OH}^-/\text{Me}^{3+} \geq 1.6$ до 13% от всего количества ионов, содержащихся в растворе, находятся в виде полигидроксикомплексов, содержащих в своем составе от 3 до 13 атомов металлов-комплексобразователей. Дальнейшее повышение соотношения $\text{OH}^-/\text{Me}^{3+} \geq 2.0$ способствует росту содержания ПГК до 70%, причем, как отмечают авторы, доминирующим становится образование комплексов с максимальным, при данных условиях, числом атомов металлов-комплексобразователей. В случае использования в качестве межслойных опор бинарных комплексных соединений, образованных ионами металлов-комплексобразователей различной природы, рассмотренные выше процессы осложняются гетероядерным гидроксильным комплексообразованием, что выражается в более сложной зависимости изменения d_{001} , pH и количества суммарно поглощенных ионов Al и Fe от содержания Fe и Al в составе комплекса (рис. 1б, 2б (серия 2)). По мере увеличения содержания ионов железа в составе комплекса просматривается общая тенденция к снижению pH,

d_{001} и количества суммарно поглощенных ионов Al и Fe, что связано с существенным различием в значениях pH начала осаждения ионов металлов-комплексобразователей. Так, при 0.1 М концентрации ионов Fe^{3+} pH начала осаждения гидроксида железа составляет 2.3–2.7, тогда как для ионов Al^{3+} в тех же условиях pH начала осаждения гидроксида алюминия – 3.6–3.7. Следовательно, при изменении содержания Fe и Al протекают два встречных процесса. С одной стороны, введение в состав комплекса ионов железа способствует снижению pH раствора ПГК в целом. С другой стороны, присутствие относительно небольших количеств ионов алюминия (до 20 мол. %) в растворе соли железа ведет к увеличению pH, степени полимеризации и гидролиза ионов железа. В то же время, из рис. 3 видно, что кривая зависимости d_{001} от содержания Fe и Al в составе модифицирующего комплекса проходит через минимум при содержании Fe и Al по 50 мол. %. Как следует из представленных в работе [14] данных, при соотношении Fe : Al = 50 : 50 мол. % происходит образование наиболее устойчивого гетероядерного гидросококомплекса, имеющего структуру типа



Образование данного комплексного соединения сопровождается не только довольно заметным снижением pH, обусловленным образованием связей с участием OH-групп между различными металлами-комплексобразователями [14, 15], но и, как указано в работе [16], делает практически невозможным дальнейшую полимеризацию комплекса из-за трудностей с ориентацией моноядерных фрагментов по отношению к центрам полимеризации.

Особенности формирования смешанных полимерных катионов железа–алюминия и условия синтеза столбчатого монтмориллонита оказывают определяющее влияние на характер изменения структурных и адсорбционных свойств синтезированных образцов, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и результатами адсорбционно-структурных измерений.

На ИК-спектрах всех модифицированных образцов наблюдается усиление интенсивности линий поглощения валентных и деформационных колебаний молекул воды при 3440 и 1625–1635 cm^{-1} соответственно. Это обусловлено тем, что гидроксильные группы гидросококомплексов вносят свой вклад в повышение интенсивности данных колебаний. Из соотношения структурно-чувствительных полос D_{555}/D_{465} была оценена степень кристалличности синтезированных образцов. Сравнение степени кристалличности натриевой формы исходной монтмориллонитовой глины ($D_{555}/D_{465} = 0.878$) с данными для модифи-

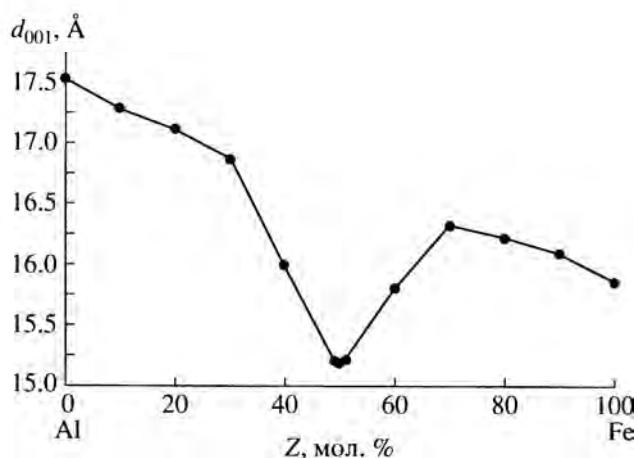


Рис. 3. Зависимость значений d_{001} от содержания Fe и Al в составе модифицирующего комплекса (Z) (вторая серия).

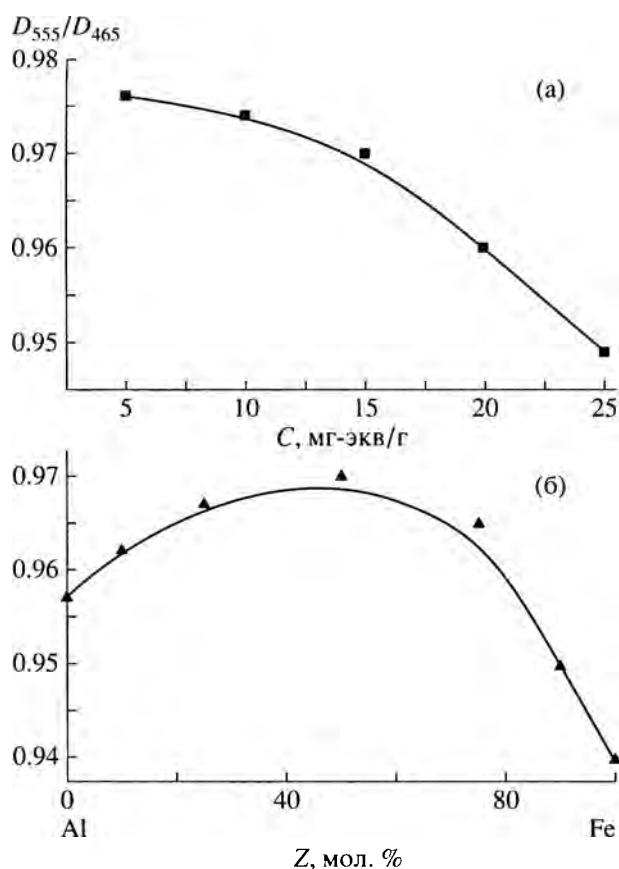


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности образцов (D_{555}/D_{465}) от: а – исходной концентрации комплекса (C); б – содержания Al и Fe в составе комплекса (Z).

цированных глин показало, что последние обладают более высокой степенью кристалличности, чем исходная глина. Для образцов, модифицированных олигомерами различной концентрации, значения D_{555}/D_{465} меняются в зависимости от концентрации незначительно и находятся в пределах 0.971–0.976 (рис. 4а).

Таблица 1. Зависимость адсорбционных параметров образцов, модифицированных гетероядерными комплексами с различным содержанием Fe и Al при постоянных степени основности ($(\text{OH}^-/(\text{Fe}-\text{Al})) = 2$) и концентрации (15 мг-экв(Fe–Al)/г) от температуры прокаливания

Соотношение Fe–Al, мол. %		Температура прокаливания, °С							
		120		400		600		800	
Al	Fe	$S_{\text{уд}}$	V_s	$S_{\text{уд}}$	V_s	$S_{\text{уд}}$	V_s	$S_{\text{уд}}$	V_s
100		143	0.11	127	0.15	107	0.12	17	0.05
90	10	185	0.11	122	0.15	105	0.11	36	0.07
75	25	134	0.1	116	0.14	123	0.1	42	0.08
50	50	109	0.1	113	0.12	104	0.11	46	0.09
25	75	166	0.12	78	0.16	74	0.17	45	0.15
10	90	142	0.15	107	0.16	71	0.17	44	0.14
	100	142	0.17	108	0.15	74	0.17	31	0.13

Примечание. Приведенные значения $S_{\text{уд}}$ и V_s имеют размерность $\text{м}^2/\text{г}$ и $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно.

Таблица 2. Зависимость адсорбционных параметров образцов, модифицированных гетероядерными комплексами Fe–Al различной концентрации при Fe : Al = 10 : 90, от температуры прокаливания

Концентрация комплекса, мг-экв (Fe–Al)/г	Температура прокаливания, °С							
	120		400		600		800	
	$S_{\text{уд}}$	V_s	$S_{\text{уд}}$	V_s	$S_{\text{уд}}$	V_s	$S_{\text{уд}}$	V_s
5	152	0.19	117	0.12	100	0.1	29	0.05
10	153	0.15	118	0.13	102	0.11	31	0.06
15	185	0.11	122	0.13	105	0.11	46	0.07
20	159	0.13	152	0.14	124	0.13	44	0.09
25	147	0.13	137	0.13	108	0.12	38	0.08

Примечание. Приведенные значения $S_{\text{уд}}$ и V_s имеют размерность $\text{м}^2/\text{г}$ и $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно.

При варьировании состава комплекса максимальное значение D_{555}/D_{465} наблюдается при содержании Al и Fe по 50 мол. % и составляет 0.983 (рис. 4б). При 505 см^{-1} появляется размытый малоинтенсивный пик, который можно отнести к колебаниям связи Al–O–Fe в составе смешанного гидроксокомплекса [17].

Изотермы сорбции бензола имеют S-образный вид (тип H4 по классификации ИЮПАК) с хорошо выраженной петлей гистерезиса, начинающегося при относительных давлениях P/P_s выше 0.2–0.3. Из данных таблиц 1 и 2 видно, что модифицирование монтмориллонита способствует синтезу образцов с развитой пористой структурой. Монтмориллонит, интеркалированный комплексами Fe–Al, имеет $S_{\text{уд}}$ в пределах 110–185 $\text{м}^2/\text{г}$ и V_s 0.1–0.19 $\text{см}^3/\text{г}$, что существенно выше адсорбционно-структурных параметров исходного монтмориллонита, для которого величины удельной поверхности и сорбционного объема пор по C_6H_6 составляли 65 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0.09 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. Величина удельной поверхности в зависимости от

состава модифицирующего железо-алюминиевого комплекса изменяется экстремально. Максимум ее приходится на состав комплексных ионов, соответствующий содержанию Fe и Al, равному 10 и 90 мол. % соответственно. Установленный характер изменения $S_{\text{уд}}$ синтезированных образцов в зависимости от состава модифицирующего комплекса аналогичен изменению величины удельной поверхности соосажденных гидроксидов железа и алюминия в зависимости от соотношения гидроксидов [18]. Авторы этих работ связывали наблюдаемый характер изменения $S_{\text{уд}}$ от состава с взаимным влиянием гидроксидов железа и алюминия, что выражалось в торможении роста частиц гидроксидов в процессе формирования осадков и, как следствие, сопровождалось увеличением удельной поверхности. Для серии образцов, полученных с использованием комплексов различной концентрации, максимум $S_{\text{уд}}$ (185 $\text{м}^2/\text{г}$) соответствует исходной концентрации модификатора, равной 15 мг-экв (Fe–Al)/г. Высокие значения величин сорбции в области малых

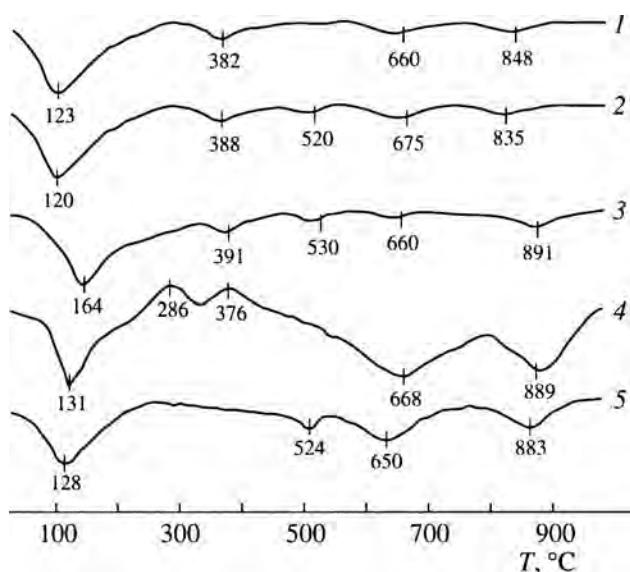


Рис. 5. Кривые ДТА монтмориллонита, модифицированного комплексами с меняющимся содержанием Al и Fe: 1 – 100% Al, 2 – 90% Al : 10% Fe, 3 – 50% Al : 50% Fe, 4 – 10% Al : 90% Fe, 5 – 100% Fe.

относительных давлений указывают на наличие в их структуре значительного количества мелких пор. В то же время отчетливый гистерезис характерен для сорбентов с переходной пористостью. При P/P_0 , близких к 1, наблюдается резкий подъем сорбционной кривой, что указывает на наличие в образцах крупных пор радиусом более 200 Å. Таким образом, анализ изотерм адсорбции–десорбции паров бензола для образцов, модифицированных гидроксиокомплексами Al–Fe, позволяет отнести последние к сорбентам с неоднородно пористой структурой.

На рис. 5 представлены кривые ДТА для системы монтмориллонит–Fe–Al (серия 2). Для всех представленных образцов эндоэффекты, относящиеся к удалению адсорбированной воды, находятся в интервале температур 120–130°C, что не отличается от исходной глины. Исключением является образец, обработанный комплексом, содержащим 50% Fe и 50% Al, для которого данный эффект смещен в более высокотемпературную область (160–170°C). Два других эндоэффекта, соответствующие удалению конституционной воды из структуры глины, находятся в том же температурном интервале, что и для исходного монтмориллонита (650–675 и 835–890°C). На кривой ДТА образца, модифицированного полигидроксиокомплексом алюминия, проявляется эндоэффект при 380°C, относящийся к дегидратации гиббсита с выделением основной массы его конституционной воды и частичному образованию бемита $\gamma\text{-AlOOH}$. Данный эффект становится менее выраженным и проявляется при несколько

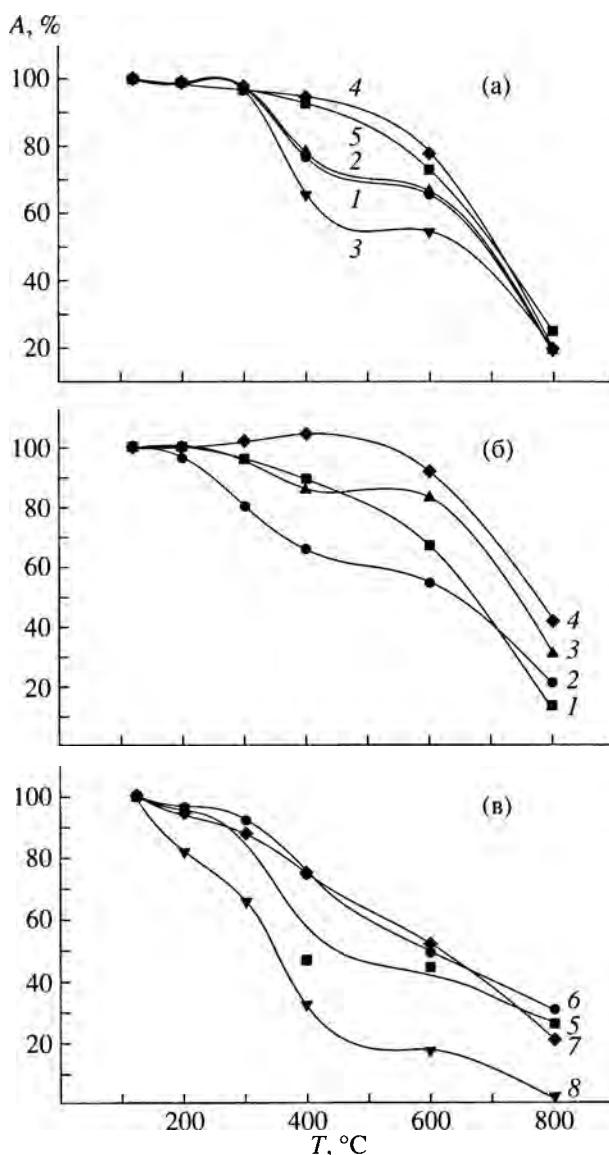


Рис. 6. Относительное изменение удельной поверхности (A) в зависимости от температуры прокаливания для образцов, модифицированных: а – комплексами различных концентраций: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25 (мг-экв/г); б, в – комплексами с различным содержанием Al и Fe в составе комплекса: 1 – 100% Al, 2 – 90% Al : 10% Fe, 3 – 75% Al : 25% Fe, 4 – 50% Al : 50% Fe, 5 – 25% Al : 75% Fe, 6 – 10% Al : 90% Fe, 7 – 100% Fe, 8 – Na-монтмориллонит.

более высоких температурах (до 395°C) по мере повышения содержания Fe и снижения содержания Al в модифицирующем комплексе. Для образца с 75%-ным содержанием Fe он вообще не проявляется. Введение в состав комплекса железа приводит к появлению эндоэффекта при 520–530°C, соответствующего удалению воды из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, интенсивность которого растет по мере повышения содержания Fe. Для образца, обработанного олигомером, содержащим Fe 90% и

Al 10%, характерно появление двух экзоэффектов. Первый (286°C) относится к переходу Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, второй (376°C) соответствует образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [19].

При увеличении концентрации швивающего агента от 5 до 25 мг-экв/г (90% Al и 10% Fe) существенных изменений на кривых ДТА не наблюдалось. По мере роста концентрации модифицирующего комплекса увеличивалась интенсивность пиков, что связано с увеличением количества "опор".

Термическая обработка оказывает существенное влияние на параметры пористой структуры синтезированных образцов. На рис. 6 представлены кривые, характеризующие относительное изменение величины удельной поверхности A в зависимости от температуры прокаливания. Величину A рассчитывали по формуле: $A = [1 - (S_1 - S_2)/S_1] \times 100\%$, где S_1 – удельная поверхность образцов, прокаленных при 120°C, а S_2 – удельная поверхность образцов, прокаленных при заданной температуре T .

Анализ табличных данных и рис. 6а–6в показал, что наиболее термостабильными являются образцы, при синтезе которых использовались смешанные гидроксокомплексы, содержащие Al от 90 до 25 мол. %. Об этом свидетельствует появление горизонтального плато на кривых зависимости относительного изменения величины удельной поверхности A от температуры прокаливания. Относительное снижение $S_{уд}$ в интервале температур 350–700°C составляет не более 10–35%.

Сорбционный объем пор с ростом температуры прокаливания для всех изученных образцов несколько увеличивается при 400–500°C (табл. 1 и 2), что обусловлено, с одной стороны, тем, что в данном температурном интервале достигается наиболее полное удаление с поверхности образцов как адсорбированной воды, так и воды, входящей в состав модифицирующих гидроксокомплексов, с другой стороны, – образованием пор более крупных размеров.

При использовании в качестве модификаторов комплексов с меняющимся содержанием Al и Fe (серия 2), кроме рассмотренной тенденции, просматривается еще одна особенность: повышение содержания Fe в составе смешанных гидроксокомплексов приводит к увеличению V_p образцов от 0.07 см³/г (Al : Fe = 90 : 10) до 0.15 см³/г (Al : Fe = 10 : 90) при 800°C (табл. 1).

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что материалы, полученные на основе монтмориллонита и гетероядерных комплексов Al–Fe, обладают высокими адсорбционными характеристиками и термостабильностью, что делает перспективным их использование в качестве сорбентов и катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *He M.Y., Lin Z., Enze T.* // Catalysis Today. 1988. № 2. P. 321.
2. *Pinnavaia T.J., Tzou M.-S., Landau S.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4785.
3. *Occelli M.L.* // J. Mol. Catal. 1986. V. 35. № 3. P. 377.
4. *Yamanaka S., Inoue Y., Hattori M. et al.* // Bul. Chemical Society Japan. 1992. V. 65. № 9. P. 2494.
5. *Brandley S.M., Kydd R.A.* // Catal. Lett. 1991. V. 8. № 4. P. 185.
6. *Комаров В.С., Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е. и др.* // Весці АН Б. Сер. хім. н. 1992. № 2. С. 8.
7. *Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1030.
8. *Комаров В.С., Панасюгин А.С., Трофименко Н.Е. и др.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 1. С. 51.
9. *Комаров В.С., Панасюгин А.С., Ратько А.И.* // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1991. № 5. С. 20.
10. *Ратько А.И., Гуревич И.Г., Комаров В.С. и др.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 11. С. 1344.
11. *Veith J.A.* // Clays and Clay Minerals. 1978. V. 26. № 1. P. 45.
12. *Пыхтеев О.Ю., Ефимов А.А., Москвин Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 1. С. 67.
13. *Бусько Е.А., Бурков К.А.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 1. С. 118.
14. *Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К.* // Весці АН Б. Сер. хім. н. 1994. № 3. С. 9.
15. *Чудновская О.Н., Баев А.К., Залевская Т.Л., Радион Е.В.* // Весці АН БССР. Сер. хім. н. 1988. № 3. С. 7.
16. *Макурин Ю.Н., Плетнев Р.Н., Клецев Д.Г., Желонкин Н.А.* Промежуточный комплекс в химических реакциях. Свердловск: Наука, 1990.
17. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд. МГУ, 1977.
18. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 161 с.
19. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974.