

Синтез Al_2O_3 -пилларированного монтмориллонита интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия

Бутман М.Ф.^{1,†}, Овчинников Н.Л.¹, Арбузников В.В.¹, Агафонов А.В.², Нуралыев Б.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский просп. 7, 153000 Иваново

²Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д.1, 153045 Иваново

[†]butman@isuct.ru

Synthesis of Al_2O_3 -pillared montmorillonite by intercalation of “giant” aluminum polycations

M.F. Butman¹, N.L. Ovchinnikov¹, V.V. Arbuznikov¹, A.V. Agafonov², B. Nuralyev¹

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky prosp. 7, 153000 Ivanovo

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya St. 1, 153045 Ivanovo

Показана возможность регулирования раздвижки силикатных слоев в монтмориллоните в широком диапазоне значений базального расстояния d_{001} при интеркаляции поликатионов алюминия разного размера. Изменение концентрации сложных форм поликатионов достигалось варьированием гидролизного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}]$ интеркалирующего раствора и его гипертермальной обработкой в реакторе под давлением. Образование и эффективность интеркаляции «гигантских» ионов $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ контролировались методами фотометрии, флуоресцентной спектроскопии и малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Сшивка силикатных слоев монтмориллонита в процессе пилларирования фиксировалась с помощью ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: слоистые алюмосиликаты, монтмориллонит, пилларированный монтмориллонит, интеркаляция.

Possibility of control of a separation of silicate layers in montmorillonite in the wide range of values of basal distance d_{001} is shown at intercalation of aluminum polycations of the different size. Change of concentration of complex forms of the polycations was reached by a variation of a hydrolysis ratio $[OH^-]/[Al^{3+}]$ of the intercalating solution and its hyperthermal processing in the autoclave. Formation and efficiency of intercalation of “giant” ions $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ were inspected by the photometry, fluorescent spectroscopy, and small-angle X-ray diffraction. The cross-linking of silicate layers of montmorillonite in the course of a pillaring was fixed by the IR-spectroscopy.

Keywords: layered aluminosilicate, montmorillonite, pillared montmorillonite, intercalation.

1. Введение

Одно из перспективных направлений модификации слоистых алюмосиликатов с целью получения эффективных сорбентов, молекулярных сит, носителей катализаторов, суперионных проводников и др. связано с синтезом так называемых пилларных материалов, характеризующихся уникальной слоисто-столбчатой структурой [1-4]. Основной стадией их синтеза является интеркаляция крупноразмерных полигидроксикомплексов металлов в межслоевое пространство глинистого минерала. В качестве исходной слоистой матрицы чаще всего используют монтмориллонит, а самыми распространенными интеркалирующими агентами являются поликатионы алюминия, образующиеся в водных растворах солей этого металла. В частности, наиболее

популярна интеркаляция ионов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ - ионов Кеггина (краткое обозначение Al13). Их внедрение в межслоевое пространство вызывает увеличение базального расстояния d_{001} до 30-40%. Последующий обжиг при температурах 300 – 500 °C приводит к образованию кластероподобных образований – Al_2O_3 -пилларов, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку.

Несмотря на то, что гидролиз солей алюминия являлся объектом исследования на протяжении многих десятилетий, эти исследования продолжаются и в настоящее время с целью обнаружения с помощью современных физических методов (масс спектрометрия с ионизацией электрораспылением [5-8], ЯМР на ядрах

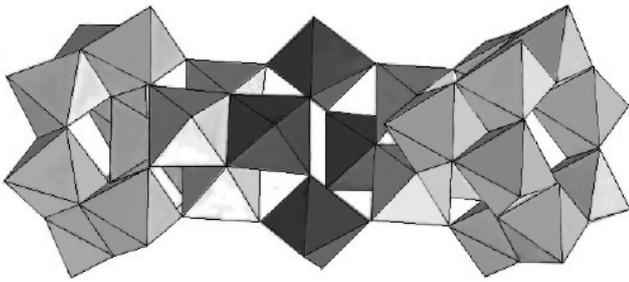


Рис.1. Структура ионов $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}).

^{27}Al [9-11], флуоресцентная спектроскопия [12]) более крупных продуктов гидролиза по сравнению с ионами Кеггина. Образование многозарядных поликатионных форм возможно при максимальных значениях гидролизного соотношения OH^-/Al^{3+} [13,14]. Гидролиз может быть интенсифицирован в гипертермальных условиях при использовании реакторов под давлением, что позволяет синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» комплексные ионы с предполагаемой формулой $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) - аддукты ионов Кеггина и молекул $Al(OH)_3$, служащих связующим мостиком между Al_{13} [9] (рис.1). Важно отметить, что согласно результатам [12] комплексы Al_{30} , в отличие от Al_{13} , активны в спектрах флуоресценции: наблюдаются интенсивные полосы в ближних ИК и УФ областях спектра. Это дает уникальную возможность контролировать эффективность интеркаляции именно Al_{30} в синтезе пилларных алюмосиликатов. Возможность такого синтеза, насколько нам известно, в литературе пока не описана.

Цель настоящей работы – проверка эффективности интеркаляции поликатионов алюминия с разным отношением массы к заряду, образующихся в водных растворах хлорида алюминия при варьируемом значении гидролизного соотношения и гипертермальных условиях, в синтезе Al_2O_3 -пилларированного монтмориллонита (ММ). Для достижения этой цели нами впервые предложено использовать метод фотометрии, который позволяет фиксировать количество алюминия, который проникает в межслоевое пространство ММ. Образование и эффективность интеркаляции Al_{30} контролировались методами флуоресцентной спектроскопии и малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Сшивка силикатных слоев ММ в процессе пилларирования фиксировалась с помощью ИК-спектроскопии.

2. Синтез материалов

Исходный ММ выделялся методом седиментации из высококачественного бентонита Даш-Салахлинского месторождения [15] при его роспуске в дистиллированной воде. После 24-часового выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Полученная фракция ММ со средним размером частиц 2 мкм, подвергалась сушке при температуре 100°C.

Выделенный ММ обогащали ионами Na^+ ионообменом при его обработке 1М раствором $NaCl$ (10 г ММ на 1 л раствора) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (80°C) в течение 2 часов. Полученную суспензию отмывали от ионов Cl^- дистил-

лированной водой до отрицательной реакции на $AgNO_3$, центрифугировали и высушивали при температуре 100°C.

Интеркалированный ММ синтезировали ионным обменом межслоевых катионов Na^+ на полигидрокси-катионы алюминия. Интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0.2 М раствора $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.2 М раствором $NaOH$ при молярных соотношениях $[OH^-]/[Al^{3+}] = 1.0, 2.0, 2.4$ и $pH = 4.3-4.7$ при комнатной температуре. Далее раствор подвергался старению в течение 24 ч при 50°C, в результате чего происходило образование крупных катионных форм, включая ионы Al_{13} . Процесс интеркаляции в водной суспензии Na^+ -обогащенного ММ (1%) проводился при покапельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль Al^{3+} / г ММ) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80°C. После 12-часовой коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl^- , центрифугировали и подвергали сушке в вакуумном шкафу при температуре 120°C. Интеркалирующий раствор, содержащий гигантские поликатионы (Al_{30}), был получен по рецептуре [9] путем термической обработки (5-часовая изотермическая выдержка при 127 °C в автоклаве) раствора содержащего полигидроксикомплексы алюминия Al_{13} .

Пилларированный материал получали обжигом в печи при 300 °C.

3. Экспериментальная часть

Измерение базального расстояния d_{001} (± 0.02 нм) исходного, интеркалированного полигидроксикомплексами алюминия и пилларированного ММ выполнено методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 в CuK_{α} -излучении. Спектры люминесценции поликатионов алюминия в режиме флуоресценции были получены на сканирующем спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse в диапазоне длин волн 200-1000 нм (длина волны возбуждения 210 нм). ИК-спектры синтезированных материалов снимали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с Фурье преобразованием в области частот 400-4000 cm^{-1} . Содержание алюминия в интеркалирующем рас-

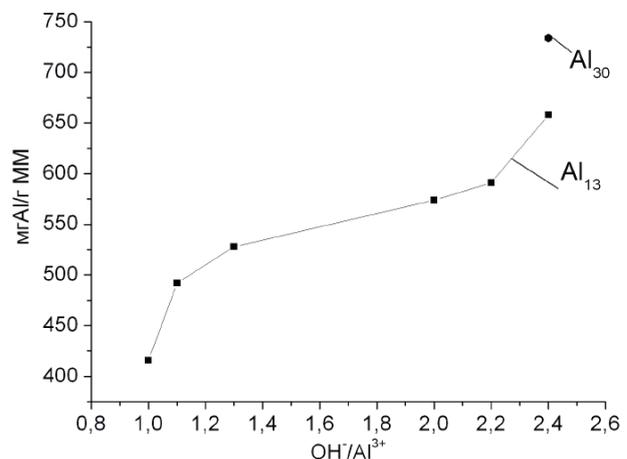


Рис.2. Зависимость содержания Al в монтмориллоните от гидролизного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}]$.

Таблица 1.

Базальное расстояние d_{001} Al_2O_3 -пилларированного монтмориллонита.

Образец ММ	Интеркалирующий раствор		Базальное расстояние, d_{001} , нм	
	Ион	Гидролизное отношение $[OH^-]/[Al^{3+}]$	100°C	300°C
Исходный	-	-	1.26	-
Интеркалированный	Al13	1.0	1.58	1.57
		2.0	1.63	1.57
		2.4	1.64	1.63
	Al30	2.4	1.88	1.69

творе осуществляли на фотометре Эксперт 003. Метод основан на способности иона алюминия образовывать с алюмином (триаммонийная соль ауриINTRИКАРБОНОВОЙ кислоты; $(NH_4OOCCH_2CH_2)_2C=C_6H_3(O)COONH_4$) комплексное соединение оранжево-красного цвета, которое фотометрируется при длине волны 525 - 540 нм. Количество интеркалированного алюминия (в мг/г ММ) определялось по разности концентраций алюминия в интеркалирующем растворе до и после интеркаляции.

4.Обсуждение результатов

На рис. 2 приведена зависимость содержания интеркалированного Al в ММ от гидролизного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}]$.

Видно, что для растворов, содержащих Al_{13} , количество Al растет с увеличением гидролизного отношения. В случае интеркалирующего раствора, содержащего поликатионы Al_{30} ($[OH^-]/[Al^{3+}] = 2.4$), наблюдается существенный рост количества алюминия, внедренного в межслоевое пространство ММ, по сравнению с Al_{13} . Отметим, что с ростом гидролизного соотношения возрастает доля больших многозарядных ионов в интеркалирующем растворе [14], т.е. увеличивается в среднем отношение массы к заряду поликатионов.

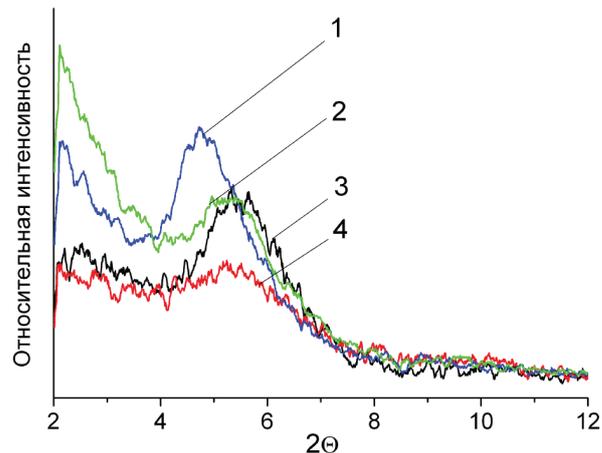
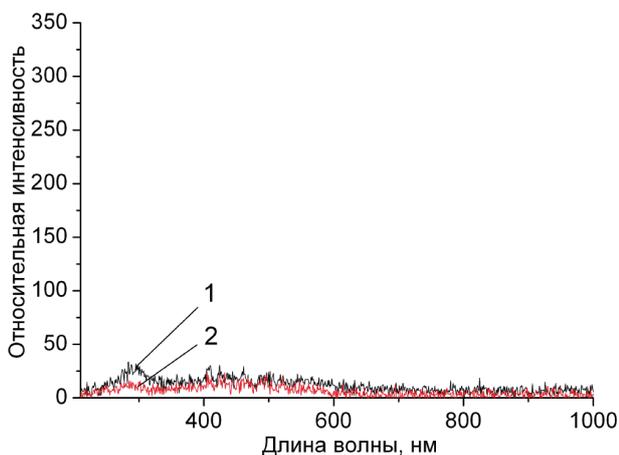


Рис.3. Малоугловые дифрактограммы, интеркалированного (1 - Al_{30} , 3 - Al_{13}) и пилларированного (2 - Al_{30} , 4 - Al_{13}) ММ.

Ввиду ограниченной емкости катионного обмена ММ именно это обстоятельство приводит к увеличению массы внедренного алюминия с увеличением соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}]$.

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции для интеркалирующих растворов и Al_{30} . В отличие от спектра раствора Al_{30} , в котором, как и в работе [12], наблюдаются интенсивные пики при 280 и 560 нм, в спектре раствора Al_{13} наблюдается лишь пик очень малой интенсивности при 280 нм. Тем не менее, это свидетельствует о том, что и в растворе, не подвергнутом гипертермальной обработке, содержатся в очень малых концентрациях поликатионы Al_{30} . После добавления ММ в раствор указанные пики полностью исчезают (рис. 4). Причем, интеркаляция поликатионов Al_{30} в ММ происходит довольно быстро; время от момента добавления ММ в раствор до измерения спектров флуоресценции не превышало 60 мин.

На рис.5 для исходного и пилларированных образцов ММ представлены фрагменты ИК-спектров, включающих пики, отвечающие колебаниям Si-O (1040 см^{-1}) в кремнийкислородных тетраэдрах силикатных слоев. Из рисунка видно, что в пилларированных образцах происходит смещение максимума этого пика, соответствующего 1039 см^{-1} у исходного ММ, в коротковолновую область. Известно, что этот пик имеет два близко рас-

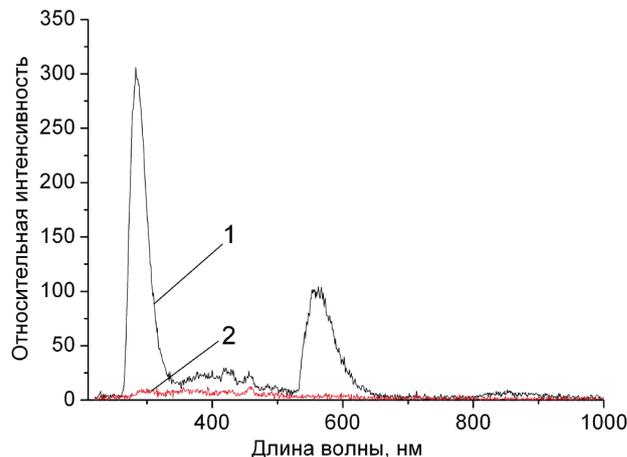


Рис.4. Спектры флуоресценции (1 - до интеркаляции, 2 - после интеркаляции): (а) Al_{13} , (б) Al_{30} .

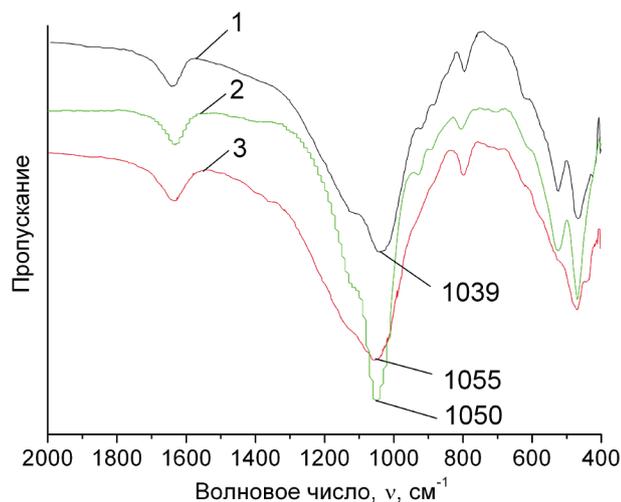


Рис.5. ИК-спектры: 1 – исходный ММ, 2 – пиллариру-ванный ММ (Al_{30}), 3 – пилларируванный ММ (Al_{13}).

положенных плеча, которые соотносятся с базальными и апикальными колебаниями Si–O [16]. Поскольку апикальное колебание имеет более короткую длину волны, то можно заключить, что в процессе пилларирования апикальные колебания становятся более активными. Это, в свою очередь, свидетельствует о вероятной инверсии кремнийкислородных тетраэдров при образовании шивок пилларов с силикатными слоями ММ [17].

Число таких шивок, по-видимому, больше в случае интеркаляции поликатионами Al_{13} , на что указывает и большая величина смещения максимума рассматриваемого пика, и то обстоятельство, что при пилларировании базальное расстояние уменьшается в меньшей степени в случае Al_{13} по сравнению с Al_{30} (табл.1).

Заключение

Поликатионы алюминия, образующиеся при гидролизе солей алюминия, могут служить эффективным инструментом для раздвижки силикатных слоев в монтмориллоните в синтезе материалов со слоисто-столбчатой структурой. Изменение концентрации сложных форм поликатионов достигается варьированием гидролизного соотношения $[OH^-]/[Al^{3+}]$ интеркалирующего раствора и его гипертермальной обработкой в реакторе под давлением. При максимальных значениях $[OH^-]/[Al^{3+}]$ интеркаляция ионов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ позволяет увеличить базальное расстояние d_{001} с 1.26 нм у исходного ММ до 1.65 нм, тогда как интеркаляция ионов $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ – до 1.88 нм. Образование и эффективность интеркаляции «гигантских» поликатионов наглядно контролируется методом флуоресцентной спектроскопии. Сшивка силикатных слоев интеркалированного ММ происходит в процессе образования Al_2O_3 -пилларной структуры при прокаливании за счет инверсии кремнийкислородных тетраэдров.

Работа поддержана грантом РФФИ 13-03-00673.

Литература

1. F. Bergaya. In: Handbook of Clay Science. Elsevier **1**, 393 - 421 (2006).
2. A. Gil, S.A. Korili and M.A.Vicente. Catalysis Reviews. **50**, 153 - 221 (2008)
3. M.N. Timofeeva, S.C. Hanhasaeva, Kinetika i Kataliz **53**(1), 63-71 (2009) (in Russian) [М.Н. Тимофеева, С.Ц. Ханхасаева. Кинетика и катализ. **53**(1), 63-71 (2009)]
4. M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, V.V. Arbuznikov, A.V. Agafonov, Izvestiya Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya **55**(8), 73-77 (2012) (in Russian) [М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, В.В. Арбузников, А.В. Агафонов. Известия вузов. Химия и химическая. **55**(8), 73-77 (2012)]
5. H. Zhao, H. Liu, J. Qu. Journal of Colloid and Interface Science. **330**, 105-112 (2009)
6. A.T. Sarpola, V.K. Hietapelto, J.E. Jalonen, J. Jokela, J.H. Ramo. Intern. J. Environ. Anal. Chem. **86**, 1007-1018 (2006)
7. A. Sarpola. The hydrolysis of aluminium, a mass spectrometric study. Ph.D. dissertation, University of Oulu, Oulu, Finland. Acta Univ Oul. **102** (2007).
8. J. Saukkoriipi. Theoretical study of the hydrolysis of aluminum complexes. Ph.D. dissertation, University of Oulu, Oulu, Finland. Acta Univ Oul. **88** (2010).
9. L. Allouche, C.Gerardin, T. Loiseau, G. Ferey, F.Taulelle. Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 511-514 (2000)
10. Z. Ge, D. Li, T.J. Pinnavaia. Microporous Materials. **3**, 165-175 (1994)
11. J.W. Akitt. In: Multinuclear studies of aluminium compounds: Progress in NMR Spectroscopy. Pergamon Press. **21**(149), 23-39 (1989).
12. Z. Qian, C. Chen, J. Chen, L. Kong, C. Wang, J. Zhou and H. Feng. Chem. Commun. **47**, 12652-12654 (2011)
13. J. Rowsell, L.F. Nazar. J. Am. Chem. Soc. **122**, 3777-3778 (2000)
14. J.T. Klopogge. In: Pillared Clays: preparation and characterization of clay minerals and aluminum-based pillaring agents. Geologica Ultraiectina. **91**, 177-192 (1992).
15. V.V. Nasedkin. Dash Salakhly bentonite deposit. M: GEOS. **85** (2008). (in Russian) [В.В. Наседкин. Даш-Салахлинское месторождение бентонита. М.: ГЕОС (2008) 85 с.]
16. X. Hongyan, C. Xingtong. Advanced Materials Research. **187**, 112-116 (2011)
17. H. Slosiarikova, J. Bujdak, V. Hlavaty. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. **13**, 267-272 (1992)