

Р. В. ПРИХОДЬКО, канд. техн. наук, с.н.с, Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ;
І. В. ЧЕРНЕНКО, студентка, НТУУ «КПІ», Київ

МОДИФІКУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ СИНТЕТИЧНОГО СТИВЕНСИТУ

Один із найбільш перспективних матеріалів в каталізі є синтетичний стивенсит. Це обумовлено, значною кислотністю його поверхні, великою обмінною ємністю та однорідністю хімічного складу. Тому дане дослідження пов'язано з модифікуванням пористої структури стивенситу поліолігокатоном металів алюмінію, титану та хрому та вивчення їх фізико – хімічних властивостей.

Ключові слова: стовпчасті глини, пилар, олігомери, стивенсит, синтез, смектити, поліолігокатіон, модифікування, золь-гель метод, адсорбція – десорбція.

Вступ. Протягом останніх десятиліть на стовпчасті (пілард) глини звертають увагу вчені з можливістю їх використання в якості ефективних каталізаторів та сорбентів [1]. Каталізатори та сорбенти на основі пилар («pillaring») систем використовуються в процесах гідратації, дегідратації, етерифікації, полімеризації та ін. [2]. Термін «pillaring» часто зв'язують з синтезом шаруватих силікатних матеріалів з іммобілізованими поліолігокатоном в їх міжшаровому просторі. Концепція пилар матеріалів розповсюджена і на інші шаруваті матеріали, такі як аніонні глинисті матеріали або подвійно шаруваті гідроксиди, чи оксиди марганцю. Процес оснований на отриманні - мікро чи мезопористих термічно стабільних матеріалів зі збереженням структури шарів [3–5].

Ціль і завдання дослідження. Завдання даного дослідження – це синтез стивенситоподібних матеріалів у негідротермальних умовах. Золь – гель синтез поліолігокатіонів металів Al, Ti та Cr. Модифікування синтетичного стивенситу поліолігокатоном металів та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

Методика експериментів. Для отримання стивенситоподібних матеріалів, в якості джерела кремнію було вибрано аеросил [6, 7]. На першому етапі 5 г аеросилу (380, Degussa) диспергували у 600 см³ дистильованої води. Одержану суспензію нагрівали до 363 К при інтенсивному перемішуванні. Після чого, до неї додавали 300 мл розчину, який містив 70 ммоль Zn(NO₃)₂ та 0.3 моль CO(NH₂)₂. Отриману суміш витримували при 363 К та інтенсивному перемішуванні протягом 3-24 годин. Тверду фазу відфільтровували, промивали кілька разів дистильованою водою та сушили при 403 К продовж 16 годин. Зразки, що містять в октаедричних сітках катіони Zn²⁺ позначені відповідно як Zn-СТ.

Синтезовані смектити заміщені обмінними катіонами Na⁺ були приготовані трьохкратною обробкою водної суспензії глини (5 мас.%) 1 моль·дм⁻³ розчином хлориду натрію продовж 12 год. Після цього, катіонзаміщену форму відмивали деіонізованою водою до негативної реакції на іони Cl⁻ (реакція з AgNO₃) та сушили продовж 16 год при 353 К [5].

На другому етапі золь-гель синтезом приготували поліолігокатіони металів Al, Ti та Cr. Фіксуєчий агент, що містить олігомерні гідроксокатіони алюмінію, був приготований розчиненням $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck) в деіонізованій воді. Потім розчиняли NaOH (Merck) в деіонізованій воді в атмосфері азоту при умові 0,2 М вихідного лужного розчину. Кількість кислоти, яка необхідна для забезпечення бажаного молярного відношення OH/Al лежить в границях 2,56 [8].

Фіксуєчий агент, що містить олігомерні гідроксокатіони хрому, отримали гідролізом нітрату хрому за методикою [9]. Для цього до інтенсивно перемішаного розчину $Cr(NO_3)_3$ (2.0 моль $л^{-1}$) додавали невеликими порціями карбонат натрію таким чином, щоб рН не перевищувало 4.0, а молярне відношення OH/ Cr^{3+} дорівнювало 2. Потім розчин витримували при 368 К протягом 36 годин в умовах постійного інтенсивного перемішування. Повноту гідролізу контролювали методом електронної спектроскопії і по зміні рН розчину.

Золь, який містить олігомерні гідроксокатіони титану, отримують гідролізом ізопропілату титану ($Ti(i-OC_3H_7)_4$) в присутності соляної кислоти [9]. Для цього $Ti(i-OC_3H_7)_4$ додавали по краплям до інтенсивно перемішаного розчину HCl в кількості, яка дорівнює молярному відношенню $HCl/TiO_2 = 4.0$ та витримували при 293 К протягом 3 годин. Цю операцію проводили в атмосфері аргону. Утворені золі потім прибавляли по краплям до водно - ацетонової суспензії Na – форми стивенситу (1,0 мас. %) в кількості, яка буде забезпечувати 40 – кратне перевищення величини катіон - обмінної ємності (в перерахунку на кількість молей оксиду металу). Отриману суміш витримували при тій же температурі та інтенсивно перемішували протягом 3 годин, після чого тверду фазу відділяли центрифугуванням та відмивали деіонізованою водою до від'ємної реакції на іони хлору (частіше всього 5 разів) та сушили на повітрі при 298 К в продовж 12 годин. Потім прожарювали протягом 6 годин при 573 К (швидкість нагрівання 1 К/хв.). Зразки, що містять в іонообмінних положеннях поліолігокатіони Al, Cr і Ti позначені відповідно як AlPILC, CrPILC і TiPILC.

Обговорення результатів. При синтезі Zn-ST утворення деякої кількості смектитової фази відбувається продовж 3.0 годин, про що свідчать рентгенівські дифрактограми цього матеріалу.

При збільшенні тривалості синтезу до 12 годин, кількість, як і кристалічність синтезованого матеріалу, значно зростають (рис. 1), на що вказує суттєве зростання інтенсивності базальних рефлексів дальнього порядку (06,33) та (113) [4, 5]. Подальше збільшення часу реакції до 24 год призводить до звуження рентгенівських піків, при цьому значно зростає інтенсивність першого базального рефлексу [d(001)]. Ці результати вказують на те, що формування кристалічної ґратки Zn-ST практично завершується продовж 24 годин. Усі відзначені базальні рефлекси являються характерними для рентгенівських дифрактограм кристалічних ґраток триоктаедричних смектитів, у т.ч. природного стивенситу.

Цей висновок підтверджується даними скануючої електронної мікроскопії. Із знімку наведеного на рис. 3.A для Zn - стивенситу видно, що після 24 годин синтезу реакційна суміш містить лише шарувату фазу, характерну для кристалічної будови стивенситу. В подальшому, для пиларування стивенситу був використаний зразок, який синтезувався впродовж 24 годин.

В умовах програмованої зміни температури, базуючись на термогравіметричному методі, проведено термічний аналіз (ТГ) синтезованого стивенситу, результати якого наведено на рис. 2. При проведенні диференційного аналізу кривої ТГ, можливо відмітити чіткі ендотермічні піки при 423 і 1027 К і екзотермічні ефекти при 1047 і 1081К. Форму кривої можливо пояснити таким чином, що спочатку видаляється адсорбована вода із поверхні синтезованого зразка (різке зниження до 423 К). Надалі видаляється вода, яка входить до структури шаруватого мінералу (пологе зниження близько до 1027 К) з незначною втратою ваги. Екзотермічний пік з'явився після процесу гідроксилювання.

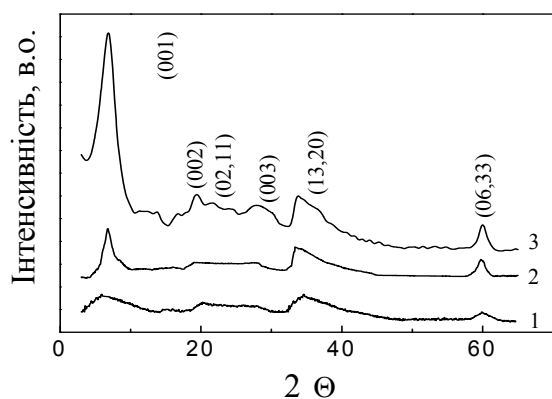


Рис. 1 – Рентгенівські дифрактограми зразків стивенситу, синтезованого продовж різного часу: 1 – після 3 год; 2 – після 12 год; 3 – після 24 год

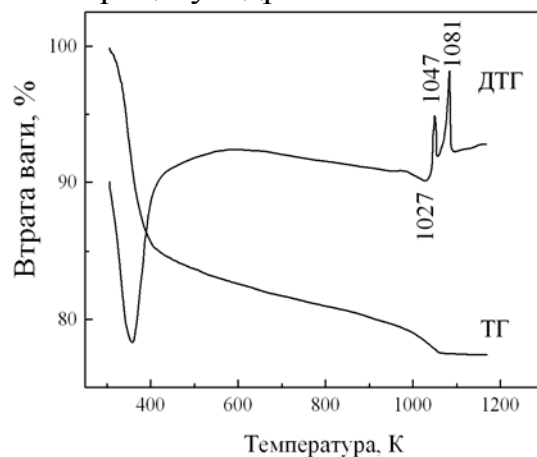


Рис. 2 – Результат термічного аналізу (ТГ) синтезованого впродовж 24 год. стивенситу

На мікрофотографіях електронної мікроскопії чітко видні відмінності в морфології отриманих зразків (рис. 3). Після пилар процесу зразки AlPILC, CrPILC та TiPILC (рис. 3, б – г), стають все більш вкриті поверхневим шаром, який не дає нам змоги спостерігати чіткої характерної морфології глини на відмінно від зразка Zn-СТ (рис.3, а), де спостерігається чітка морфологія глини. Мікрофотографії PILC прожарених при 573K, демонструють – мікро та мезопористу структуру для Al-PILC та Cr-PILC. У зразка Ti-PILC спостерігається суттєва зміна морфологічного стану поверхні. З'явилися окремі мілкі включення та поверхня в масі стала більш рихлою і складається із агломератів маленьких часток у формі луски.

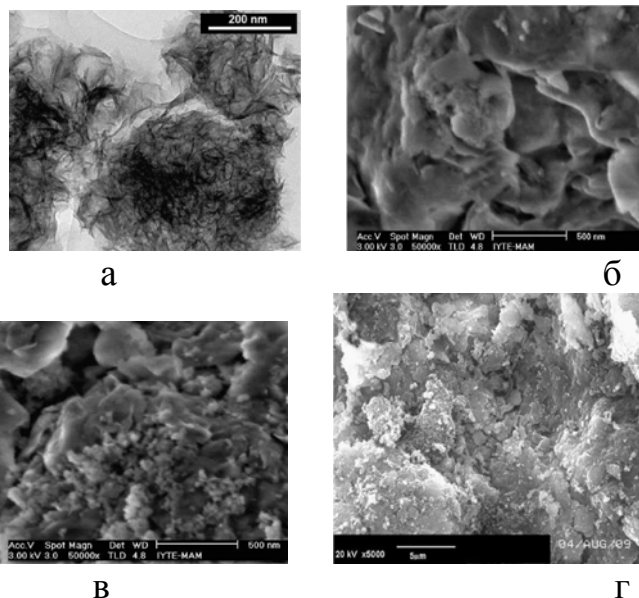


Рис. 3 – Електронномікроскопічні знімки зразків Zn- стивенситу: а – Zn-СТ; б – AlPILC; в – CrPILC; г – TiPILC

Ізотерми адсорбції – десорбції азоту були отримані при 77 К з використанням вакуумної установки Micromeritics Asap 2010, (США). Ізотерми адсорбції

синтезованих та модифікованих зразків прожарених при 573 К, зображені на рис. 4. Перед проведенням експериментів зразки прожарювали у вакуумі при 473 К, 10 Па (5 годин). Ізотерми для Zn^{2+} – вмісного стивенситу (рис. 4, а) можна віднести до IV типу за класифікацією ЮПАК. Це свідчить про переважно мезопоруватий характер його поруватої будови. Зразки AlPILC та CrPILC демонструють – мікро та мезопористу структуру (рис. 4, б – в) У зразка Ti-PILC, зображеного на рис. 4, в спостерігається суттєва зміна морфологічного стану поверхні.

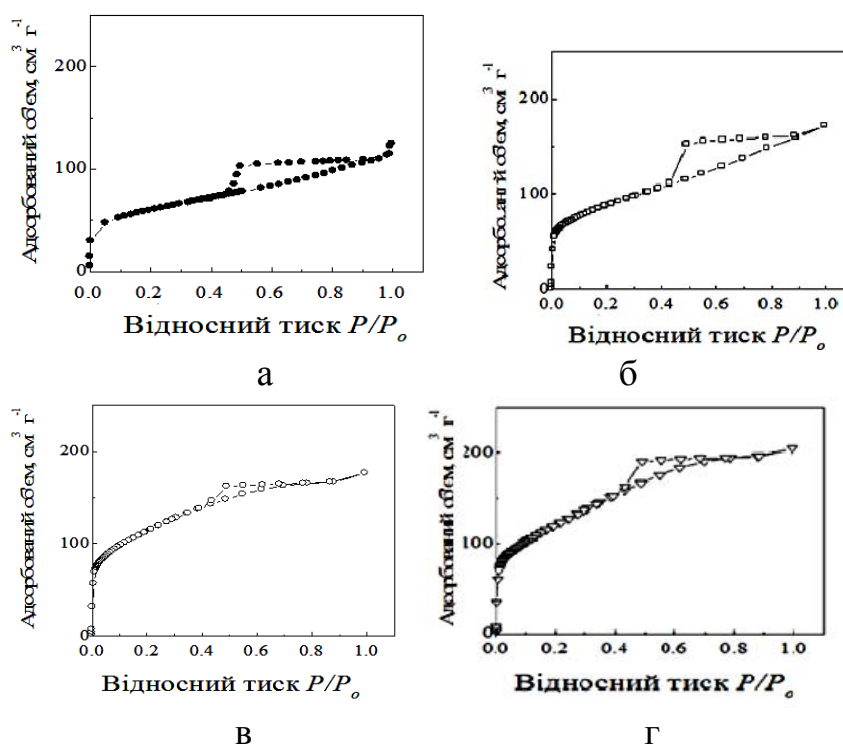


Рис. 4 – Залежність відносного тиску від адсорбованого об'єму синтезованих та модифікованих зразків: а - Zn - СТ; б – AlPILC; в – CrPILC; г - TiPILC

Відповідно до класифікації ЮПАК, зразки мають II та IV тип форми ізотерми адсорбції, що вказує на присутність – мікро та мезопор. Фізичні властивості пиларованих стивенситів наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Параметри поруватої будови синтезованих та модифікованих стивенситоподібних матеріалів прожарених при 573 К

| Зразок | * $S_{BET}, m^2 g^{-1}$ | * $V_{np.}, cm^3 g^{-1}$ | * $V_{mik.}, cm^3 g^{-1}$ |
|--------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Zn-СТ | 212,24 | 0,162 | 0,002 |
| AlPILC | 318,38 | 0,193 | 0,015 |
| CrPILC | 270,81 | 0,172 | 0,011 |
| TiPILC | 173,14 | 0,085 | 0,001 |

* - S_{BET} – питома поверхня розрахована за методом BET;

$V_{np.}$ – загальний об'єм пор;

$V_{mik.}$ – об'єм мікропор.

Збільшення S_{BET} для зразків AlPILC і CrPILC свідчить про те, що процес інтеркалювання прошов успішно. Крім того, для кожного зразка, за винятком зразка TiPILC, загальний обсяг пор і мікропор збільшився.

Зменшення площі поверхні та зменшення загального об'єму пор зразка TiPILC узгоджується із результатами отриманими із рентгенівських

дифрактограм модифікованого зразка Zn - стивенситу, зображених на рис. 5. Характерні базальні відбивання для шаруватої структури відсутні. Це можливо пояснити тим, що рН отриманого золю поліолігокатіону титану приблизно рівний 2, при трьох годинному іонному обміні сталася кислотна руйнація структури глини. У випадку синтезу CrPILC при рН 4 із рентгенівської дифрактограми спостерігається часткова деструкція Zn-стивенситу.

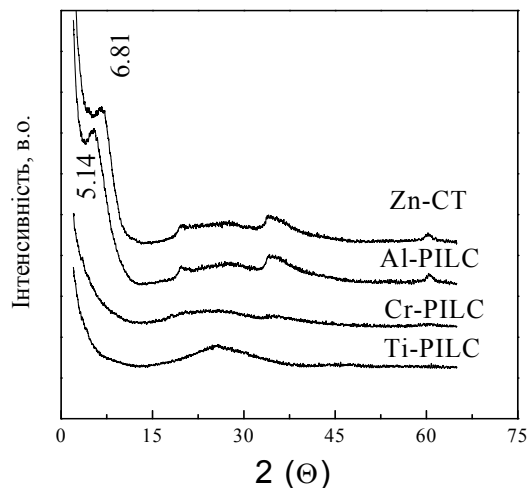


Рис. 5 – Рентгенівські дифрактограми синтезованих та модифікованих зразків Zn-стивенситу та AlPILC, CrPILC, TiPILC прожарених при 573 К

Висновки. У роботі наведено приклад негідротермального (нетрадиційного) синтезу катіонообмінної глини смектитового ряду Zn - стивенситу. Одержані результати свідчать про те, що оптимальними параметрами синтезу Zn - СТ являється час реакції 24 години при температурі реакційного середовища 363 К.

Синтезовано золь – гель методом поліолігокатіони металів Al, Ti та Cr. Проведено успішне модифікування синтетичного стивенситу (пилар процес) та отримані AlPILC та CrPILC. Пилар процес для негідротермально - синтезованого стивенситу залежить від рН реакційного середовища. Синтезувати TiPILC не вдалося через причину заниженого рН.

Список літератури: 1. *Vicentea M. A. Pillared Clays and Clay Minerals / M. A. Vicentea, A. Gilb, F. Bergaya // Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science. – 2013. – Vol. 5A. – P. 523–557.* 2. *Klopprogge J. T. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels / J. T. Klopprogge, L. V. Duong, R. L. Frost // Environmental Geology. – 2005. – Vol. 47, № 7. – P. 967–981.* 3. *Takahashi N. Study of synthetic clay minerals. Part IV: synthesis of microcrystalline stevensite from hydromagnesite and sodium silicate / N. Takahashi, M. Tanaka, T. Satoh, T. Endo, M. Shimada // Microporous Materials. - 1991. - Vol. 79. - P. 35-42.* 4. *Brindley, G. W. Stevensite, a montmorillonite-type mineral showing mixed-layer characteristics / G. W. Brindley // The American Min. - 1955. - №3. - P. 239-247.* 5. *Faust G. T. Restudy of stevensite and allied minerals / G. T. Faust, G. A. Millot // The American. - 1959 -Vol. 44, №2. - P. 342-370.* 6. *Prihod'ko R. V. Preparation and Characterization of metal supported synthetic saponite and stevensit / R. V. Prihod'ko, I. M. Sychev, P. J. Astrelin, R. A. Stobbelaar van Santen // Book of Abs. EUROCLAY' 99 Int. Conf. – Krakow. – Poland. – 1999. - P. 135.* 7. *Prihod'ko R. V. Synthesis and characterization of metal containing smectite catalysts / R. V. Prihod'ko, M. V. Sychev, R. A. Stobbelaar van Santen // Book of Abs. Dutch-Ukrainian International Colloquium on Catalysis. – Kiev. – Ukraine. – 2000. – P. 74.* 8. *Тарасевич Ю. И. Получение и свойства столбчатых глин на основе Са - монтмориллонита / Ю. И. Тарасевич, М. В. Сычев, Р. В. Приходько // Укр. хим. журн. - 2002. - Т. 68, № 10 – С. 88-91.* 9. *Сычев М. В. Исследование пористой структуры столбчатых глин. Монтмориллонит, фиксированный диоксидом титана / М. В. Сычев, Н. Ю. Костоглод, Р. В. Приходько, И. М. Астрелин, А. В. Степаненко // Кинетика и катализ. – 1998. - Т. 39, № 4. - С. 593-599.*

Bibliography (transliterated): 1. *Vicentea, M. A., Gilb, A., Bergaya, F.* (2013). Pillared Clays and Clay Minerals .Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, 5 A, 523–557. 2. *Kloprogge, J. T., Duong, L. V., Frost. R. L.* (2005). A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. *Environmental Geology*, Vol. 47, № 7, 967–981. 3. *Takahashi, N., Tanaka, M., Satoh, T., Endo, T., Shimada, M.* (2005). Study of synthetic clay minerals. Part IV: synthesis of microcrystalline stevensite from hydromagnesite and sodium silicate. *Microporous Materials*. Vol. 79, № 3, 35-42. 4. *Brindley, G. W.* (1955). Stevensite, a montmorillonite - type mineral showing mixed - layer characteristics. *The American Min*, Vol. 40, № 3, 239 -247. 5. *Faust, G. T, Millot, G.* (1959). A restudy of stevensite and allied minerals. *The American Min*, Vol. 44, № 2, 342 - 370. 6. *Prihod'ko, R. V., Sychev, I. M., Astrelin P. J., Stobbelaar van Santen, R. A.* (1999). Preparation and Characterization of metal supported synthetic saponite and stevensite. *Book of Abs. EUROCLAY' 99 Int. Conf. – Krakow. – Poland. –135.* 7. *Prihod'ko, R. V, Sychev, M. V., Stobbelaar, P. J., de Beer V. H. J., van Santen, R. A.* (2000). Synthesis and characterization of metal containing smectite catalysts. *Book of Abs. Dutch-Ukrainian International Colloquium on Catalysis. – Kiev. – Ukraine. – 74.* 8. *Tarasevich, Y. I, Sychev, M. V, Prikhodko, R. V.* (2002). Preparation and properties of clay-based columnar Ca-montmorillonite. *Ukr. chem. Journal*, Vol. 68, № 10, 88-91. 9. *Sychev M. V, Kostoglod N. Y, Prikhodko R. V. Astrelin I. M, Stepanenko A. V.* (1998). Investigation of the structure of columnar porous clays. II. Montmorillonite, fixed titanium dioxide. *Kinetics and kataliz*, Vol. 39, № 4, 593-599.

Надійшла (received) 25.07.2014