

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Fn, 68.43.Mn, 78.30.Hv, 81.20.Fw, 81.70.Pg, 82.33.Pt

## Одержання, структурні та сорбційні характеристики шаруватих подвійних гідроксидів $M_x\text{Al}_y(\text{OH})_z$ (де $M = \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ )

І. Бей, О. Слісенко, В. Будзінська, О. Толстов

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48,  
02160 Київ, Україна*

Одержано подвійні шаруваті гідроксиди (ПШГ) на основі тривалентного  $\text{Al}^{3+}$  і двовалентних йонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  шляхом осадження з водного розчину за постійного контролю рН середовища. Згідно з даними рентгенофазової аналізи (РФА) умови одержання зразків забезпечують необхідний рівень структурування. Рефлекси на РФА-дифрактограмах із кутовим положенням  $\cong 12^\circ$ ,  $\cong 24^\circ$ ,  $\cong 36^\circ$  і  $\cong 41^\circ$ , а також величини міжплощинної віддалі в межах 7,4–8,8 Å свідчать про наявність характеристичних структурних особливостей синтетичних шаруватих подвійних гідроксидів типу природнього гідроталькіту. Вивчення особливостей термічної поведінки методом термогравіметрії (ТГА) одержаних ПШГ уможливило встановити їхню помітну гідрофільність. Очевидно, що шарувата будова даних систем забезпечує ступінь вологовбирання до 23%. За даними ТГА зразки ПШГ демонструють 4 стадії втрати маси. Температурною ініційована втрата сорбованої вологи (до 140°C), дегідратація структурних складових ПШГ (140–355°C) та деструкція стабілізуювальних аніонів міжшарового простору ( $> 235$ ) має певні специфічні риси, що залежать від йонного складу зразків. Встановлено, що аніонообмінна активність ПШГ по відношенню до барвників аніонного та катіонного типів є структурозалежною характеристикою. Синтезовані ПШГ ефективно вбирають молекули барвника метилового оранжевого, що містить у структурі сильнокислотні  $-\text{SO}_3^-$ -групи, а їхня сорбційна місткість  $\gamma$  сягає 0,121 ммоль/г за ефективності видалення барвника з розчину  $\phi = 50$ –97%. Менш ефективними виявилися ПШГ під час сорбції  $-\text{COO}^-$ -вмісного барвника еозину Н, для якого величина  $\gamma$  лежить у межах 0,012–0,109 ммоль/г, а  $\phi$  — від 9 до 82%. Родамін Б як барвник катіонного типу майже не вбирається ПШГ внаслідок дії сил електростатичного відштовхування між позитивно зарядженими молекулами сорбату та аніонообмінними центрами композитних шаруватих субстратів ( $\gamma < 0,006$  ммоль/г).

Layered double hydroxides (LDH) based on trivalent  $\text{Al}^{3+}$  and bivalent

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ionic composition are prepared by precipitation of mixed hydroxides from aqueous solutions of corresponding salts at continuous control of pH value. In accordance with wide-angle x-ray scattering (WAXS) analysis, the synthesis conditions provide required structuration level for LDH formation. The peaks on WAXS diffractograms at angle positions of  $\cong 12^\circ$ ,  $\cong 24^\circ$ ,  $\cong 36^\circ$  and  $\cong 41^\circ$  as well as calculated interlayer spacing in the range of 7.4–8.8 Å demonstrate the specific structure characteristics, which are typical for synthetic LDH similar with natural hydrotalcite. Studying the features of thermogravimetric (TGA) behaviour of synthesized LDH shows a certain level of their hydrophilicity. We suppose that layered structure and capillary effects provide a moisture absorption level as high as 23% by weight. The LDH samples are characterized by four stages of weight loss. The temperature-induced water desorption ( $< 140^\circ\text{C}$ ), dehydration of metal hydroxides of LDH ( $140\text{--}355^\circ\text{C}$ ) as well as thermal destruction of structure-stabilizing anions in interlayer space ( $> 235$ ) have determined composition-dependent characteristic peculiarities for each LDH type. Ion-exchange activity of synthesized LDH is tested using water-soluble dyes, namely, methyl orange (MO), eosine N (EN) and rhodamine B (RB), which have clear differences in chemical structure. As found, the ion-exchange ability of LDH to the cationic- and anionic-dye types is a structure-dependent parameter. Obtained LDH are efficient anionic sorbents for MO dye molecules due to a presence of the strong acidic  $-\text{SO}_3^-$ -groups. Sorption capacity  $\gamma$  for MO in aqueous media reaches 121  $\mu\text{mole/g}$ , whereas overall sorption efficacy  $\phi$  is in a range of 50–97%. At the same time, all LDH demonstrate reduced efficacy for adsorption of EN dye. The sorption capacity  $\gamma$  and efficacy  $\phi$  for EN are in a range of 12–109  $\mu\text{mole/g}$  and 9–82%, respectively. We suppose that reducing sorption efficacy affects a weak acidity of anionic  $-\text{COO}^-$ -group in EN molecule. Cationic RB dye does not absorb by LDH ( $\gamma$  parameter is below 6  $\mu\text{mole/g}$ ) due to impact of repulsive electrostatic forces between positively charged dye molecules and anion-exchange centres of composite substrates.

**Ключові слова:** подвійні шаруваті гідроксиди, синтетичні глини, будова, термічна аналіза, адсорбція, йонний обмін.

**Key words:** layered double hydroxides, synthetic clays, structure, thermal analysis, adsorption, ion exchange.

*(Отримано 16 травня 2022 р.)*

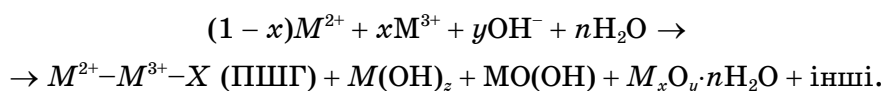
## 1. ВСТУП

Природні подвійні шаруваті гідроксиди (ПШГ), що належать до класу некремнійвмісних мінеральних оксидів/гідроксидів, за своїми фізичними та хемічними властивостями є дуже подібними до глинистих мінералів — вони мають шарувату будову, характеризуються широким діапазоном хемічного складу (завдяки ізомор-

фним заміщенням катіонів металів) і змінною величиною густини заряду шару; вони мають йонно-обмінні властивості, реакційно здатний міжшаровий простір, набухають у воді, а також подібні до глин за реологічними та колоїдними властивостями [1]. Оскільки ці мінерали мають здатність саме до аніонного обміну, їх часто називають «аніонними глинами». Найбільш типовим представником таких мінералів є гідроталькіт (загальна формула  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ ); тому ПШГ часто називають мінералами, подібними до гідроталькіту.

ПШГ можна знайти не лише в природі; ці матеріали можна достатньо легко одержати в лабораторних або промислових умовах з використанням доступної сировини [2]. Загальна формула ПШГ зазвичай має вигляд  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2][\text{X}_{x/q}^{q-}n\text{H}_2\text{O}]$ , де  $\text{M}^{2+}$  — двовалентний катіон (Zn, Ni, Cu, Ca, Mg, Co, ...),  $\text{M}^{3+}$  — тривалентний катіон (Al, Fe, Cr, Cd, ...). Тут структура  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]$  відображає склад шару (пластинки), а  $[\text{X}_{x/q}^{q-}n\text{H}_2\text{O}]$  характеризує міжшаровий простір, де X — аніон (переважно  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Але ці загальні правила для ПШГ не є обмеженнями. Зокрема, відомі ПШГ, одержані з використанням одновалентного катіону ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), а також із можливістю включення до складу ПШГ чотиривалентних металів (Ti, Zr, Sn) [2]. Крім того, склад ПШГ не обмежується бінарним поєднанням катіонів. За необхідності, кристалічна ґратниця змішаних гідроксидів може містити три та навіть чотири різновиди йонів металів [2]. ПШГ, утворені дво- та тривалентними металами, характеризуються стехіометричним коефіцієнтом  $x$ , що відображає вміст тривалентного катіона, в межах від 0,2 до 0,4 в залежності від природи катіона металу й умов синтезу. Деякі природні та синтетичні ПШГ характеризуються фіксованим значенням коефіцієнта  $x = 1/3$  [1, 2].

Процес формування синтетичних ПШГ супроводжується конкурувальними паралельними реакціями утворення відповідних гідроксидів, гідратованих оксидів та інших змішаних фаз:



Є декілька методів синтезу ПШГ, застосовуючи яких можна одержати матеріали з різними властивостями шляхом комбінування різних прекурсорів і варіюванням умов синтезу. Найбільш поширеним методом синтезу ПШГ є сумісне осадження у лужному середовищі (з використанням похідних відповідних металів), в тому числі із застосуванням гідролізу сечовини як джерела осаджувача — йонів  $\text{OH}^-$  [3–5]). Повідомлялося також про одержання ПШГ шляхом золь-гель-синтезу [6]. Основними чинниками, що впливають на склад ПШГ, синтезованих сумісним оса-

дженням, є співвідношення вихідних прекурсорів та умов осадження. Критичне значення для одержання хемічно гомогенних ПШГ є сталість рН реакційного середовища. Стабілізаторами шаруватої будови ПШГ є аніони, які можуть вбудовуватися у структуру субстрату *in situ*. Найчастіше, це — аніони, що є складовою солей прекурсорів або інших реагентів, оскільки обмежень щодо складу міжшарового простору немає — аніони також можуть замінюватися і на нейтральні молекули.

В роботі синтезовано шаруваті подвійні гідроксиди методом осадження із суміші солей дво- та тривалентних металів ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Al}^{3+}$ ) у лужному середовищі за безперервного контролю рН. Досліджено будову одержаних ПШГ, їхні термічну поведінку та сорбційні властивості по відношенню до водорозчинних барвників різної хемічної структури.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** Як вихідні реагенти використовували Магній нітрат  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Нікель нітрат  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Цинк нітрат  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Алюміній нітрат  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Натрій карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (всі марки х.ч.), Натрій гідроксид  $\text{NaOH}$  (ACS reagent, Sigma-Aldrich), дистильовану воду.

**Синтеза подвійних шаруватих гідроксидів (ПШГ).** Синтезу ПШГ на основі  $\text{Al}^{3+}$  проводили спільним осадженням гідроксидів металів з водних розчинів їхніх нітратів. До 1 М розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  за постійного перемішування додавали суміш 0,05 М розчинів солей  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  або  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) та 0,025 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  за постійного контролю рН реакційного середовища ( $\text{pH} = 10 \pm 0,2$ ). Величину рН суміші підтримували шляхом додавання відповідної кількості 2 М розчину  $\text{NaOH}$ . Після введення всіх реагентів одержану суспензію витримували впродовж 6 год за постійного перемішування за температури у  $85^\circ\text{C}$  для завершення процесів формування структури ПШГ. Далі осад ПШГ витримували в маточному розчині за кімнатної температури ще 12 год, продукт промивали дистильованою водою до рН промивних вод у  $7,5 \pm 0,5$ . Одержані ПШГ перед дослідженням їхніх структурних і сорбційних характеристик сушили за температури у  $60^\circ\text{C}$  до постійної маси.

**Методи досліджень.** Хемічну структуру ПШГ досліджено методом ІЧ-Фур'є спектроскопії в діапазоні хвильових чисел 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  з використанням спектрометра Bruker Tensor 37. Фазову будову синтезованих ПШГ досліджували методом рентгенофазової аналізи (РФА) на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні  $\text{Cu}$ -аноди з  $\text{Ni}$ -фільтром у первинному пучку. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася у режимі покрокового сканування

сцинтиляційного детектора у діапазоні кутів розсіяння від 3 до 60°. Термічну поведінку ПШГ досліджено за допомогою аналізатора TGA Q50 (TA Instruments) в інтервалі температур 20–700°C зі швидкістю нагрівання 20°C/хв. Максимальний рівень вологовбирання оцінювали шляхом термічного оброблення зразків ПШГ за 200°C, попередньо витриманих в умовах 100%-вологости за 20°C до досягнення рівноважного насити.

Сорбційні характеристики одержаних ПШГ вивчали за вбиранням барвників різної хемічної будови — метилового оранжевого (МО), еозину Н (ЕН) та родаміну Б (РВ). Вихідна концентрація водного розчину МО та ЕН становила 0,05 мМ. Для родаміну Б, що має найбільший коефіцієнт молярного вбирання, концентрація вихідного розчину становила 0,025 мМ. Вбирання барвників синтезованими ПШГ досліджували методом фотометрії. Наважку ПШГ 20 мг вносили до 50 мл водного розчину барвника та витримували впродовж певного часу за кімнатної температури із постійним перемішуванням, після чого осаджували сорбент центрифугуванням і вимірювали оптичну густину розчину сорбату за допомогою спектрофотометра ULAB 108 за довжини хвилі, що відповідає максимуму вбирання кожного барвника. За одержаними даними розраховували питому сорбційну місткість (ммоль барвника на 1 г сорбенту) всіх досліджуваних ПШГ відносно кожного барвника. Частку сорбованого барвника або ефективність видалення барвника з розчину ( $\phi$ ) розраховано як

$$\phi = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%,$$

де  $C_0$  — вихідна концентрація розчину барвника [мМ],  $C_i$  — концентрація розчину барвника після сорбції [мМ].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до методу одержання ПШГ, введення суміші солей у розчин осаджувача з постійним контролем рН середовища уможлиблює одержати подвійні шаруваті гідроксиди з певним комплексом структурних характеристик.

За даними ІЧ-спектральних досліджень одержані ПШГ мають схожу хемічну будову, що свідчить про можливість застосування даного методу синтезу для сполучення в структурі ПШГ йонів металів, різних за хемічною поведінкою та гідролітичною стабільністю їхніх солей.

На спектрах ПШГ (рис. 1), відповідно до їхньої хемічної будови, можна відмітити наявність широкої інтенсивної смуги вбирання  $\nu_{\text{OH}}$  за 3600–3300  $\text{cm}^{-1}$ , смуги  $\nu_{\text{OH}}$  вологи, адсорбованої в

міжшаровому просторі, з максимумом близько  $1630\text{ см}^{-1}$ , смуг вбирання йонів  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{NO}_3^-$  з максимумами біля  $1360$  та  $\approx 1403\text{ см}^{-1}$  відповідно. Максимум поглинання  $\text{NO}_3^-$ -йонів ідентифіковано як плече широкої смуги біля  $1360\text{ см}^{-1}$ , а їхня наявність, як побічних продуктів синтезу шаруватих силікатів, зумовлена сорбцією на поверхні та в міжшаровому просторі ПШГ, може впливати на структурування змішаних систем.

Також ідентифіковано низку смуг кристалічної ґратниці гідроксидів металів біля  $1053$  (плече широкої смуги біля  $780\text{ см}^{-1}$ ),

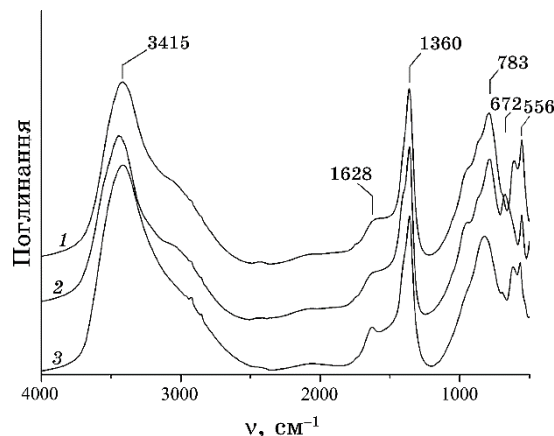


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання зразків ПШГ: Zn-Al (1); Mg-Al (2); Ni-Al (3).<sup>1</sup>

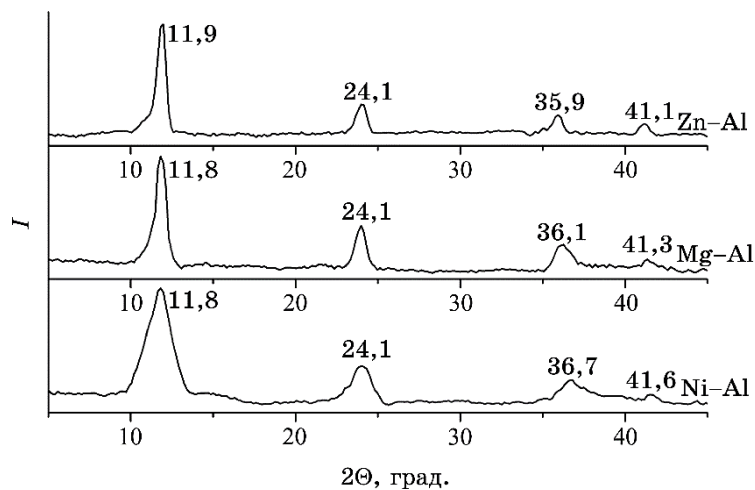


Рис. 2. Ширококутові дифрактограми ПШГ на основі  $\text{Al}^{3+}$ .<sup>2</sup>

$\cong 780$  і  $\cong 675 \text{ см}^{-1}$ , а малоінтенсивна смуга вбирання зв'язків  $M^{2+}/M^{3+}-O$  кристалічної ґратниці біля  $556 \text{ см}^{-1}$  свідчить про процеси впорядкування сумішей гідроксидів полівалентних металів в умовах одержання ПШГ.

Отже, аналіза ІЧ-спектральних характеристик зразків свідчить про можливість одержання структурованих змішаних гідроксидів певного йонного складу, а побічні продукти синтези можуть залишатися в структурі зразків, незважаючи на апробовані процедури очищення.

Дифрактограми ширококутового розсіювання представлено на рис. 2. Наявність рефлексів кристалічної фази в певних кутових положеннях свідчить про формування ПШГ за обраного співвідношення компонентів та умов синтези, а структура зразків є подібною до структури ПШГ, описаних раніше [8], в тому числі природнього мінералу гідроталькиту. Для одержаних зразків є характерною наявність рефлексів впорядкованих структурних фрагментів ПШГ з кутовими положеннями  $11,8-11,9^\circ$ ,  $24,1^\circ$ ,  $35,9-36,7^\circ$  і  $41,1-41,6^\circ$ . Беручи до уваги кутове положення максимумів, напівширину й інтегральну інтенсивність рефлексів, можна зазначити, що даний метод синтези ПШГ на основі прекурсорів  $Zn^{2+}$  або  $Mg^{2+}$  та  $Al^{3+}$  уможлиблює одержати високоструктуровані матеріали. Використання солей  $Ni^{2+}$ , як джерела дво-валентних йонів, спричиняє формування ПШГ з меншим рівнем структурної організації та підвищеною полідисперсністю.

Це підтверджується даними розрахунків розмірів елементарних кристалів і міжплощинних віддалей, розрахованих за даними РФА (табл. 1). Оскільки йонні радіуси обраних  $M^{2+}$ , що утво-

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні параметри ПШГ за даними РФА.<sup>3</sup>

| Зразок    | $2\theta$ , град. | $d$ , Å | $D$ , нм | Вологовбирання, % |
|-----------|-------------------|---------|----------|-------------------|
| Zn-Al-ПШГ | 11,9              |         |          |                   |
|           | 24,1              | 7,4     | 11,5     | 2,0               |
|           | 35,9              |         |          |                   |
|           | 41,1              | 8,8     | 12,0     |                   |
|           | 11,8              |         |          |                   |
| Mg-Al-ПШГ | 24,1              | 7,4     | 7,2      | 17,4              |
|           | 36,7              |         |          |                   |
|           | 41,6              | 8,7     | 14,0     |                   |
|           | 11,8              |         |          |                   |
| Ni-Al-ПШГ | 24,1              | 7,5     | 11,4     | 23,4              |
|           | 36,1              |         | 7,5      |                   |
|           | 41,3              | 8,7     | 16,8     |                   |

рюють кристалічну ґратницю, за значеннями є достатньо близькими ( $R_{\text{Mg}^{2+}} \approx R_{\text{Ni}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,83 \text{ \AA}$ ), тому основними чинниками, що впливають на структурування ПШГ є хемічна стабільність і координаційна активність прекурсорів, а також швидкість формування кристалічної фази відповідних гідроксидів металів.

Відповідно до розрахованих параметрів кристалічної фази одержаних зразків (табл. 1), можна побачити, що Zn-Al-ПШГ має бімодальний розподіл як за розмірами нанокристалів ( $D$ ), так і за базальною міжплощинною віддаллю ( $d$ ), але близькі та відносно великі розміри обох фракцій елементарних кристалів передбачають високий рівень впорядкування та щільне пакування структурних фрагментів ПШГ. Міжплощинна віддаль у  $7,4/8,8 \text{ \AA}$  відповідає структурним характеристикам відомих зразків ПШГ.

В свою чергу, для зразка Mg-Al-ПШГ характерною є бімодальність розподілу елементарних кристалів зі значною різницею у середніх розмірах окремих фракцій. Формування об'ємної структури ПШГ з нанокристалів різного розміру зазвичай має вплив на розподіл вільного об'єму та пористу будову матеріалу, а також пов'язані з цим сорбційні властивості.

Найбільш полідисперсний розподіл первинних кристалів має зразок Ni-Al-ПШГ. Згідно з РФА зразок характеризується ще більшою полідисперсністю з середнім розміром кристалів від  $7,5$  до  $16,8 \text{ нм}$ , причому міжплощинна віддаль залишається незмінною для всіх зразків. Такі особливості передбачають формування невпорядкованої структури зі збільшеною сорбційною місткістю. Ці дані добре корелюють з показниками вологовбирання зразків (табл. 1). Найбільший рівень сорбції вологи спостерігається для найменш структурованого зразка (Ni-Al-ПШГ) і значно зменшується з поліпшенням організації фазової будови змішаних систем. Одержані дані свідчать про утворення шаруватих композитних матеріалів, що є аналогами гідроталькиту, з різним рівнем впорядкованості, який зменшується в ряду Zn-Al-ПШГ > Mg-Al-ПШГ > Ni-Al-ПШГ.

Термогравіметричні (ТГА) криві зразків синтезованих ПШГ в температурному діапазоні  $25\text{--}700^\circ\text{C}$  наведено на рис. 3, а ключові стадії їхнього високотемпературного розкладу підсумовано в табл. 2. Згідно з даними ТГА, перша стадія втрати маси, де ПШГ втрачають сорбовану воду, має однаковий прояв для всіх зразків і лежить у діапазоні температур до  $140^\circ\text{C}$ , а втрата маси коливається від  $1,2$  до  $6,5\%$  відповідно до рівня структурування ПШГ за даними РФА. Далі, за температури у  $140\text{--}230^\circ\text{C}$  відбувається дегідратація ПШГ з руйнуванням найбільш термолабільних зв'язків Al-OH, що повністю узгоджується з літературними даними [1, 2]. Втрата маси зразками ПШГ на даній стадії сягає  $10,3\text{--}15,4\%$ . Стадія III має комплексну поведінку для більшості

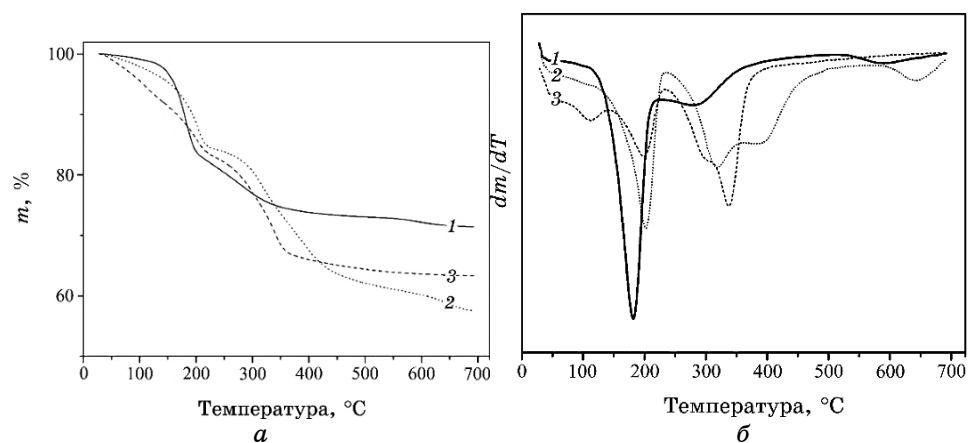


Рис. 3. Термогравіметричні криві втрати маси (а) та швидкості розкладання (б) зразків ПШГ: Zn-Al (1), Mg-Al (2), Ni-Al (3).<sup>4</sup>

ТАБЛИЦЯ 2. Стадії термічного розкладання синтезованих ПШГ.<sup>5</sup>

| Зразок    | Стадія I                     |                  | Стадія II                    |                  | Стадія III                   |                  | Стадія IV                    |                  | $m_{\text{зал}}, \%$ |
|-----------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|----------------------|
|           | $\Delta T_1, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m_1, \%$ | $\Delta T_2, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m_2, \%$ | $\Delta T_3, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m_3, \%$ | $\Delta T_4, ^\circ\text{C}$ | $\Delta m_4, \%$ | %                    |
| Zn-Al-ПШГ | 30–125                       | 1,2              | 140–205                      | 15,4             | 235–355                      | 8,8              | 530–695                      | 3,2              | 71,4                 |
| Mg-Al-ПШГ | 30–140                       | 3,1              | 160–230                      | 12,4             | 240–350<br>360–500           | 10,8<br>11,5     | 585–700                      | 4,6              | 57,6                 |
| Ni-Al-ПШГ | 30–140                       | 6,5              | 150–230                      | 10,3             | 240–305<br>310–380           | 6,7<br>10,0      | 520–660                      | 3,2              | 63,3                 |

зразків з кількома максимумами швидкості втрати маси, що відповідає різній термічній стабільності похідних металів.

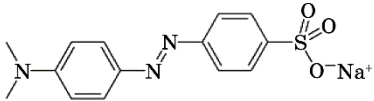
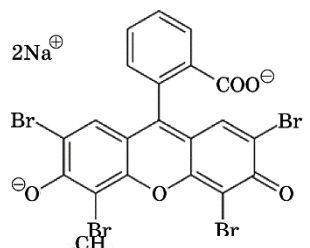
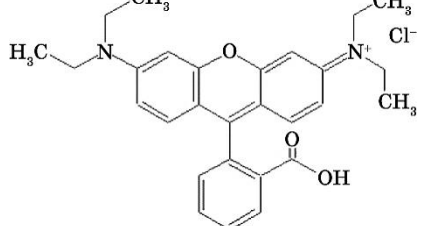
Виходячи з хемічної природи ПШГ, за температури  $> 250^\circ\text{C}$  відбуваються руйнування зв'язків  $M^{2+}\text{--OH}$  з перетворенням гідроксидів металів на відповідні оксиди та деструкція аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  і

$\text{NO}_3^-$ , що виконують стабілізувальну функцію у міжшаровому просторі ПШГ. На глибоких стадіях температурного оброблення, в діапазоні температур 500–700°C, процес повільної втрати маси продовжується і з хемічної точки зору охарактеризований як завершення стадій дегідратації та розкладання стабілізувальних йонів у термічно компактованих зразках ПШГ. Слід відзначити, що особливості термічної поведінки зразків ПШГ корелюють з їхнім рівнем структурування та хемічною будовою.

Одна з основних сфер можливого застосування ПШГ як аніонообмінних неорганічних матеріалів пов'язана з їхньою здатністю вбирати різноманітні неорганічні й органічні забруднювачі за механізмом аніонного обміну. Ефективність аніонного обміну та сорбційну місткість синтезованих ПШГ було досліджено з використанням органічних барвників різної хемічної будови — метилового оранжевого (МО), еозину Н (ЕН) та родаміну В (РВ). Основні характеристики барвників підсумовано в табл. 3.

З представлених даних видно, що барвник РВ має найнижчу здатність до сорбції (спорідненість до ПШГ-сорбентів), оскільки його молекули є позитивно зарядженими, а йонні центри на поверхні ПШГ мають катіонну природу. Тому механізм адсорбції РВ на сорбентах такого типу пов'язаний переважно з пористою будовою композитів і дисперсійними взаємодіями. Наявність у

ТАБЛИЦЯ 3. Хемічна будова й оптичні властивості барвників.<sup>6</sup>

| Барвник                                       | Структурна формула                                                                  | $\lambda_{\text{max}}$ , нм | $\varepsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$ , л/(моль·см) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| Метилловий<br>оранжевий<br>(основна<br>форма) |  | 462                         | 25,1                                                   |
| Еозин Н                                       |  | 520                         | 82                                                     |
| Родамін В                                     |  | 554                         | 108                                                    |

структурі барвника EN слабокислотних  $-\text{COO}^-$ -груп має помітно підвищувати ефективність його сорбції на катіонних центрах сорбенту. Сильнокислотний барвник МО, молекули якого містять високоактивні сульфонатні  $-\text{SO}_3^-$ -групи, безумовно, здатний активно заміщати аніони-стабілізатори на поверхні шаруватого ПШГ.

Результати вивчення адсорбції барвників зразками ПШГ наведено в табл. 4. Відомо, що сорбційна здатність ПШГ залежить головним чином від хемічної будови шарів змішаних гідроксидів, рівня структурної організації шаруватого сорбенту та властивостей обмінного аніону (сорбату) [1, 2]. Для аналізу результатів досліджень розглянемо вплив найбільш істотних чинників.

Отже, ґрунтуючись на одержаних даних можна зробити висновок про закономірності сорбції барвників. Зокрема, пористість не є головним чинником забезпечення сорбції барвників. Найбільш визначальний вплив на рівень сорбції мають аніонообмінна активність шаруватих гідроксидів і хемічна будова йонного центру молекул сорбату. Підтвердженням цього є той факт, що синтезовані ПШГ майже не здатні поглинати RB ( $\gamma$  не перевищує 6  $\mu\text{моль/г}$ ). З іншого боку, сорбенти здатні активно видаляти з розчину сильнокислотний барвник МО ( $\gamma$  для МО лежить у діапазоні 61–121  $\mu\text{моль/г}$ , а  $\phi$  сягає 50–97%). Для слабокислотного барвника EN адсорбція на ПШГ помітно знижується ( $\gamma$  від 12 до 109  $\mu\text{моль/г}$ , а  $\phi$  від 9 до 82%).

Розглядаючи кожен синтезований ПШГ як сорбент окремо, можна зробити декілька припущень. Виходячи з хемічного складу синтезованих ПШГ слід зазначити, що аніонообмінна здатність шарів ПШГ має бути подібна, але істотна різниця в рівні вбирання барвників, особливо МО, є виключно наслідком різної доступності аніонообмінних центрів для молекул сорбату. Додатковим чинником диференціації результатів сорбції МО та EN зразками ПШГ є саме природа йонних центрів барвників. Незважаючи на комплексний вплив чинників на процеси сорбції, варто визначити певну селективність ПШГ по відношенню до барвників різного типу, що може дати змогу вибірково видаляти

ТАБЛИЦЯ 4. Сорбційні властивості ПШГ.<sup>7</sup>

| ПШГ       | Сорбційна місткість $\gamma$ ,<br>ммоль/г |       |       | Ефективність сорбенту $\phi$ , % |      |     |
|-----------|-------------------------------------------|-------|-------|----------------------------------|------|-----|
|           | МО                                        | EN    | RB    | МО                               | EN   | RB  |
| Zn-Al-ПШГ | 0,061                                     | 0,012 | 0,006 | 49,9                             | 8,8  | 5,6 |
| Mg-Al-ПШГ | 0,090                                     | 0,020 | 0,002 | 72,2                             | 12,0 | 2,6 |
| Ni-Al-ПШГ | 0,121                                     | 0,109 | 0,003 | 96,7                             | 82,4 | 2,6 |

молекули певної хемічної будови з розчинів різного йонного складу.

#### 4. ВИСНОВКИ

Таким чином, в роботі синтезовано низку подвійних шаруватих гідроксидів на основі  $\text{Al}^{3+}$  та двозарядних йонів  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  за умов постійного контролю рН в процесі осадження подвійних систем. Дані сорбенти є ефективними штучними аніонообмінними матеріялами та функціонально призначені для концентрування та/або видалення аніонів з водних середовищ. За даними рентгенофазової аналізи показано певний рівень структурування з появою рефлексів кристалічної фази з кутовим положенням  $\cong 12^\circ$ ,  $\cong 24^\circ$ ,  $\cong 36^\circ$  і  $\cong 41^\circ$ , що відповідає відомим зразкам шаруватих ПШГ типу гідроталькіту. Додатковим підтвердженням одержання штучних шаруватих матеріалів є величина міжплощинної віддалі в межах 7,4–8,8 Å. Характер термогравіметричної поведінки одержаних ПШГ свідчить про їхню помітну здатність сорбувати вологу повітря, що підтверджує певний рівень гідрофільності систем і наявність в об'ємі матеріялу вільного простору, що за рахунок капілярного ефекту та в залежності від складу вбирає до 23% вологи. Процес термоініційованого руйнування зразків є повільним і характеризується 4 стадіями втрати маси, причому більшість стадій, як втрата сорбованої вологи, дегідратація гідроксидів змішаного типу та деструкція стабілізувальних аніонів міжшарового простору, має певні специфічні риси в залежності від йонного складу ПШГ. Перспективність практичного застосування ПШГ було оцінено шляхом дослідження сорбційної (аніонообмінної) активності синтезованих ПШГ по відношенню до барвників різної хемічної будови. Встановлено, що одержані ПШГ найбільш ефективно вбирають барвник метиловий оранжевий, що містить у структурі сильноокислотні  $-\text{SO}_3^-$ -групи. Меншу сорбційну місткість та ефективність сорбції зафіксовано для  $-\text{COO}^-$ -вмісного еозину Н. Барвник катіонного типу (родамін В) є індиферентним до природи йонних центрів ПШГ та майже повністю залишається в розчині. Селективність ПШГ по відношенню до молекул різної хемічної будови та хемічна активність змішаних шаруватих гідроксидів є підґрунтям для створення високо-селективних аніонообмінних сорбентів для різних напрямів застосування.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, and C. Taviot-Guého, *Developments in Clay*

- Science* (Eds. B. Faiza and L. Gerhard) (Amsterdam: Elsevier: 2006), vol. 1, p. 1021.
2. C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, and C. T. Gueho, *Developments in Clay Science* (Eds. B. Faiza and L. Gerhard) (Amsterdam: Elsevier: 2013), vol. 5, p. 745.
  3. P. Benito, M. Herrero, C. Barriga, F. M. Labajos, and V. Rives, *Inorg. Chem.*, **47**: 5453 (2008); <https://doi.org/10.1021/ic7023023>
  4. K. Okamoto, N. Iyi, and T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, **37**: 23 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.008>
  5. A. Inayat, M. Klumpp, and W. Schwieger, *Appl. Clay Sci.*, **51**: 452 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.008>
  6. M. Jitianu, M. Zaharescu, M. Balasoiu, and A. Jitianu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**: 217 (2003); <https://doi.org/10.1023/A:1020747031524>
  7. F. J. W. J. Labuschagné, A. Wiid, H. P. Venter, B. R. Gevers, and A. Leuteritz, *Green Chem. Lett. Rev.*, **11**, No. 1: 18 (2018); <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1426791>
  8. <https://rruff.info/hydrotalcite/R050457>
  9. S. Mandal, D. Tichit, D. A. Lerner, and N. Marcotte, *Langmuir*, **25**: 10980 (2009); <https://doi.org/10.1021/la901201s>

---

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
48, Kharkivs'ke Highway,  
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. FTIR spectra of LDH samples: Zn-Al (1); Mg-Al (2); Ni-Al (3).

<sup>2</sup> Fig. 2. WAXS diffractograms of Al<sup>3+</sup>-based LDH.

<sup>3</sup> TABLE 1. WAXS structure parameters of LDH samples.

<sup>4</sup> Fig. 3. TGA (a) and DTA (b) curves of synthesized LDH: Zn-Al (1); Mg-Al (2); Ni-Al (3).

<sup>5</sup> TABLE 2. Thermal degradation stages of synthesized LDH.

<sup>6</sup> TABLE 3. Structure and optical characteristics of selected dyes.

<sup>7</sup> TABLE 4. Sorption parameters of LDH.