

УДК 546.05

УСКОРЕНИЕ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

чл.-корр. НАН Беларуси, д-р техн. наук В.В. РУБАНИК

(Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск)

Рассматриваются слоистые двойные гидроксиды, которые благодаря своим уникальным анионо-обменным свойствам широко используются для очистки воды, доставки лекарств *in vivo*, активной коррозионной защиты и во многих других приложениях. Основным методом производства таких гидроксидов является соосаждение из растворов солей соответствующих двух- и трехвалентых металлов с последующей кристаллизацией и анионным замещением. Эта процедура не требует соблюдения строгих условий, но занимает время от нескольких дней до нескольких недель. В данной работе на разных этапах приготовления кобальт-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов использованы ультразвуковые колебания, что позволило значительно ускорить процессы кристаллизации и анионного обмена. Предложен механизм влияния ультразвука на указанные процессы.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, анионный обмен, ультразвуковая обработка.

Введение. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) состоят из чередующихся параллельных положительно заряженных слоев из гидроксидов двухвалентных и трехвалентных металлов $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2$ ^{x+} и компенсирующих заряд анионов $(A^{z-})_{x/y}$, а также молекул воды в межслоевом пространстве [1]. Для обозначения химического состава СДГ обычно используется краткая форма $M^{II}(n)M^{III}-A$, где $n = (1-x)/x$ – атомное соотношение катионов M^{II} и M^{III} в слое. Благодаря слоистой структуре и электростатической природе взаимодействия СДГ могут быть интеркалированы различными по природе и размерам анионами и анионными комплексами. Слоистые двойные гидроксиды используются в катализе, однако основное применение СДГ связано с уникальной способностью этих материалов к анионному обмену. В качестве анионообменников и адсорбентов СДГ находят все более широкое применение как наноконтейнеры для доставки активных веществ и лекарств *in vivo* [2], в покрытиях с активной антикоррозионной защитой [3], в системах для очистки воды от ионов токсичных элементов и соединений [4] и др.

Функциональность СДГ может быть расширена за счет особых свойств катионов в слоях, например магнитных. В научном издании [5] сообщалось о необычном магнитном поведении слоистых двойных гидроксидов, содержащих Co^{II} : $Co(2)Al-NO_3$ и $Co(3)Al-NO_3$.

Некоторые СДГ встречаются в качестве природных минералов, большинство же синтезировано путем химических или электрохимических реакций. Основной способ получения СДГ – соосаждение из водного раствора солей металлов M^{II} и M^{III} , как правило, нитратов или хлоридов. В типичной реакции в раствор покапельно добавляется щелочь или кислота, чтобы достигнуть уровня pH, при котором гидроксиды металлов начинают выпадать в осадок с образованием слоистого двойного гидроксида. Этот процесс занимает от одного до нескольких часов. Образовавшийся мелкодисперсный осадок выдерживают 2...4 часа на водяной бане при температуре около 100 °С, чтобы завершить процесс кристаллизации и получить наиболее однородные по размеру кристаллиты. Синтезированные таким образом слоистые двойные гидроксиды содержат в межслоевом пространстве анионы из исходных солей металлов. Для большинства применений СДГ должны быть «заряжены» функциональными анионами: биологически активными веществами, ингибиторами коррозии и т.п. Эта процедура выполняется посредством анионного обмена в соответствующих водных растворах. Для полного замещения нитратов или хлоридов в межслоевом пространстве СДГ требуется от нескольких часов до нескольких недель, в зависимости от типа замещающего аниона.

Экспериментальная часть. В данной работе исследовалось применение ультразвука для ускорения и возможного сокращения числа этапов получения функциональных СДГ путем соосаждения. В качестве объекта исследования выбран кобальт-алюминиевый слоистый гидроксид с соотношением Co/Al , равным 2.

Ультразвуковое воздействие осуществлялось на трех разных этапах приготовления СДГ:

- 1) на стадии соосаждения (синтеза);
- 2) на стадии завершения кристаллизации и гомогенизации;
- 3) на стадии анионного обмена.

Фазовый состав и степень кристалличности СДГ после каждой стадии подвергались сравнительному анализу, сопоставляя его характеристики с соответствующими характеристиками продукта, полученного стандартным методом, без применения ультразвука.

Для получения СДГ стандартным методом в раствор, содержащий 0,5М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,25 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, покапельно добавлялся в 1,5 М раствор NaNO_3 при непрерывном перемешивании. В течение процедуры соосаждения, которая проводилась при комнатной температуре, величина pH смеси контролировалась и поддерживалась на уровне, равном 8, путем добавления 2 М раствора NaOH . Полученная суспензия выдерживалась на водяной бане в течение 4 часов, затем промывалась деионизированной водой и центрифугировалась 1,5 мин при 10^4 об/мин. Процедура промывки с последующим центрифугированием повторялась три раза для того, чтобы удалить остаточный NaNO_3 . Слоистый двойной гидроксид в виде порошка получен высушиванием чистого продукта при 60°C в течение 24 часов.

В экспериментах с ультразвуком использовался процессор Sonics VCX 1500 (максимальная мощность 15 кВт при 20 кГц).

Первый эксперимент был предпринят с целью проверки возможности сокращения продолжительной по времени стадии соосаждения стадией прямого синтеза в растворе с применением ультразвука. Растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 и NaOH в таких же относительных количествах, как и в случае использования стандартного метода, были смешаны и подвергнуты ультразвуковой обработке в течение 3, 5 или 10 мин.

Во *втором эксперименте* суспензия $\text{Co}(2)\text{Al-NO}_3$ обрабатывалась ультразвуком в течение 2, 5 или 10 мин сразу после стандартной процедуры соосаждения (без применения водяной бани).

В *третьем эксперименте* ставилась задача ускорить реакцию анионного обмена нитрата на карбонат. Суспензия $\text{Co}(2)\text{Al-NO}_3$ после последовательных стадий соосаждения и кристаллизации на водяной бане была помещена в 0,1 М раствор NaCO_3 при комнатной температуре. Величина pH смеси была доведена до 8 путем добавления 2 М раствора NaOH , после чего смесь обрабатывалась ультразвуком в течение 7 мин.

Небольшие количества (около 100 мг) суспензии после каждой стадии процесса формирования СДГ были центрифугированы, промыты и высушены (как описано выше), а затем исследованы рентгенодифракционным методом с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Powder (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, детектор PIXcel^{1D}, шаг сканирования $0,02^\circ$, время экспозиции 1,5 с/шаг).

Результаты и их обсуждение. Дифрактограммы образцов СДГ $\text{Co}(2)\text{Al-NO}_3$, синтезированных из смеси соответствующих нитратов либо с использованием стандартной процедуры соосаждения, либо путем прямого синтеза с применением ультразвука, представлены на рисунке 1.

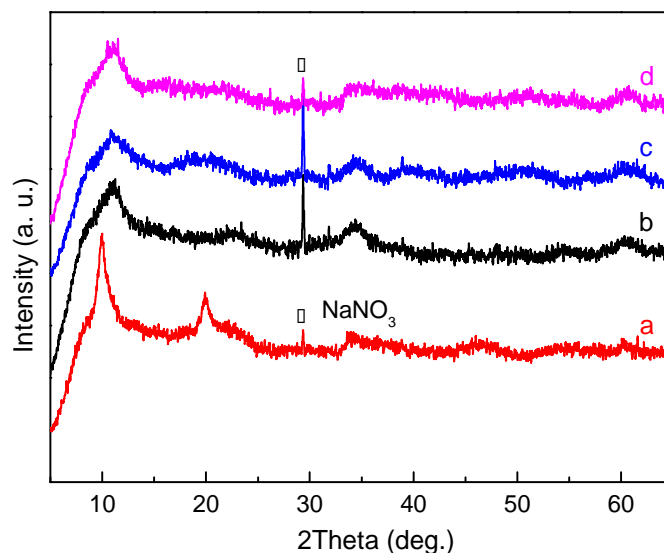


Рисунок 1. – Дифрактограммы слоистых двойных гидроксидов $\text{Co}(2)\text{Al-NO}_3$, синтезированных либо с использованием стандартной процедуры соосаждения (a), либо путем ультразвуковой обработки при 1,5 кВт смеси соответствующих нитратов в течение 3 мин (b), 5 мин (c) и 10 мин (d) с последующей 4-х часовой выдержкой на водяной бане при температуре около 100°C

Примечание. На дифрактограммах обозначен наиболее интенсивный дифракционный пик от остаточного нитрата натрия.

Как видно из рисунка 1, во всех случаях, когда ультразвуковые колебания воздействовали непосредственно на смесь реактивов в попытке прямого синтеза $\text{Co}(2)\text{Al-NO}_3$, вне зависимости от времени ультразвуковой обработки, желаемая фаза не была получена. Хотя на дифрактограммах образцов наблюдаются

размытые пики, которые можно ассоциировать со структурой СДГ (см. рисунок 1, графики *b*, *c* и *d*). Эти пики смещены по отношению к угловым положениям, характерным для слоистого двойного гидроксида Co(2)Al-NO_3 (рисунок 1, график *a*).

Приготовление СДГ с использованием стандартного метода соосаждения занимает 1...2 часа и требует постоянного контроля и коррекции уровня pH раствора. В случае же прямого синтеза с наложением ультразвуковых колебаний, несмотря на то, что уровень pH стартового раствора был доведен до требуемой величины, отсутствовала техническая возможность контролировать и корректировать уровень pH в процессе ультразвуковой обработки. Предположительно, в эксперименте с прямым синтезом величина pH изменялась непредсказуемо, что могло приводить как к отклонениям в соотношении катионов Co^+/Al^+ , равном 2, в образующейся фазе СДГ, так и к интеркаляции анионов гидроксида наряду (или вместо) анионов нитрата.

Выдержка суспензии на водяной бане после соосаждения – важный этап формирования СДГ. На этой стадии завершается процесс кристаллизации, а размеры кристаллитов выравниваются по размеру.

В данной работе была предпринята попытка заменить 4-часовую стадию ультразвуковой обработкой несколькими минутами.

Дифрактограммы образцов, полученных в результате ультразвуковой обработки суспензии СДГ (рисунок 2, графики *b*, *c*, *d*), весьма схожи с дифрактограммой образца Co(2)Al-NO_3 , приготовленного из той же суспензии с последующей 4-часовой выдержкой на водяной бане (рисунок 2, график *a*).

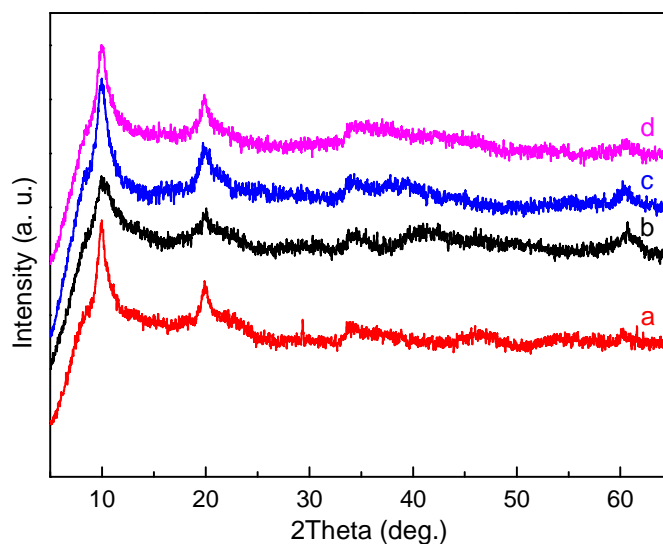


Рисунок 2. – Дифрактограммы СДГ Co(2)Al-NO_3 , синтезированных с использованием стандартной процедуры соосаждения и затем либо выдержанных 4 часа на водяной бане при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ (*a*), либо обработанных ультразвуком в течение 2 минут (*b*), 5 минут (*c*) или 10 минут (*d*)

Сходство дифрактограмм особенно явно прослеживается для образца, полученного из суспензии, обработанной ультразвуком в течение 5 минут.

Таким образом, 4-часовая стадия выдержки суспензии СДГ на водяной бане может быть эффективно заменена 5-минутной стадией ультразвуковой обработки. Столь значительное сокращение времени на кристаллизацию и гомогенизацию кристаллитов можно отнести на счет акустической кавитации, вызванной ультразвуком высокой мощности [6].

Как известно [7], акустическая кавитация – это образование, рост и схлопывание пузырьков в жидкости, находящейся в ультразвуковом поле. Схлопывание пузырьков (адиабатическое сжатие) создает локальные ударные волны и локальный разогрев среды.

Результаты, полученные в данном эксперименте с применением ультразвука для ускорения кристаллизации СДГ, хорошо согласуются с данными, опубликованными в других работах по приготовлению наноматериалов с использованием ультразвуковых волн [8–10].

Для того чтобы получить слоистый гидроксид, содержащий в межслоевом пространстве определенный тип аниона (или анионного комплекса), после синтеза (соосаждения с последующей кристаллизацией) проводится анионный обмен в растворе, содержащем соответствующие анионы (комплексы). Как уже упоминалось выше, обменная реакция может занимать от нескольких часов до нескольких дней.

В данной работе раствор, в котором проводился обмен нитрата на карбонат в Co(2)Al-NO_3 , подвергался воздействию ультразвука высокой мощности с целью ускорить анионный обмен в этом СДГ.

На рисунке 3 приведены дифрактограммы СДГ Co(2)Al-NO_3 до и после анионного обмена нитрата на карбонат в межслоевом пространстве.

Реакция обмена с ультразвуковым воздействием проводилась в растворе Na_2CO_3 и NaOH в течение 7 минут. Дифрактограмма продукта реакции полностью соответствует СДГ состава Co(2)Al-CO_3 (рисунок 3, график *b*). Следует подчеркнуть, что стандартная процедура анионообменной реакции $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ в Co(2)Al-NO_3 при постоянном перемешивании взвеси при комнатной температуре обычно занимает около 7 дней.

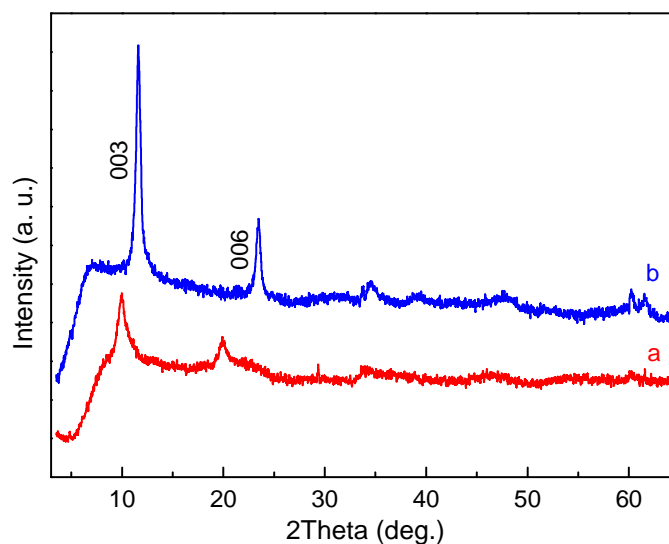


Рисунок 3. – Дифрактограммы образца СДГ Co(2)Al-NO_3 , полученного стандартным методом до (a) и после (b) реакции анионного обмена $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ с приложением ультразвука в течение 7 минут

Примечание. Обозначены области наиболее интенсивных рефлексов, относящихся к фазе СДГ.

Результаты эксперимента показывают достаточно хороший практический потенциал применения ультразвука в анионообменных реакциях.

Известно, что анионный обмен в слоистых соединениях представляет собой главным образом диффузионный процесс. Очевидно, что ультразвук значительно интенсифицирует диффузию в межслоевом пространстве благодаря локальному разогреву и механическому воздействию на слоистые двойные гидроксиды.

Заключение

На примере слоистых двойных гидроксидов Co(2)Al-NO_3 и Co(2)Al-CO_3 показано:

- использование ультразвуковых колебаний позволяет укорить и упростить процессы при производстве СДГ и представляется весьма перспективным для практического применения. Так, на стадии кристаллизации Co(2)Al-NO_3 продолжительность процесса сократилась с 4 часов до 5 минут;
- применение ультразвука на стадии анионного обмена нитрата на карбонат позволило сократить продолжительность обменной реакции с 7 дней до 7 минут.

Экспериментальная часть данной работы выполнена в Университете Авейро, Португалия.

Автор выражает признательность научному сотруднику Андрею Салаку и аспиранту Даниэлю Виейре за помощь в организации исследования.

Автор также благодарит REA ЕС за финансовую поддержку через проект H2020-MSCA-RISE-2014 “TUMOCS” (грант 645660).

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans, D.G. Structural aspects of layered double hydroxides / D.G. Evans, R.C.T. Slade // Struct. Bond. 119 (2006) 1–87.

2. Layered double hydroxides: A review / P. Nalawade [et al.] // J. Sci. Ind. Res. 68 (2009) 267–272.
3. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications / S.K. Poznyak [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 2353–2362.
4. Goh, K.H. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review / K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong // Water Research 42 (2008) 1343–1368.
5. Magnetic phenomena in Co-containing layered double hydroxides / D.E.L. Vieira [et al.] // Low Temp. Phys. 4 (2017) 1214–1218.
6. Bastami, T.R. Synthesis of manganese oxide nanocrystal by ultrasonic bath: Effect of external magnetic field / T.R. Bastami, M.H. Entezari // Ultrason. Sonochem. 19 (2012) 830–840.
7. Caruso, R.A. Sonochemical formation of colloidal platinum / R.A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. 16 (2000) 219–225.
8. Gold-magnetite nanocomposite materials formed via sonochemical methods / A. Pradhan [et al.] // Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 891–897.
9. Catalytic aerobic oxidation of cycloalkanes with nanostructured amorphous metals and alloys / V. Kesavan [et al.] // Angew. Chemie Int. Ed. 38 (1999) 3521–3523.
10. Bang J.H. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials / J.H. Bang, K.S. Suslick // Adv. Mater. 22 (2010) 1039–1059.

Поступила 06.12.2018

ACCELERATION OF SYNTHESIS OF FUNCTIONAL LAYERED DOUBLE HYDROXIDES UNDER ULTRASONIC TREATMENT

V. RUBANIK

Owing to the unique anion-exchange ability, layered double hydroxides are widely used in water treatment, in vivo drug delivery, active corrosion protection, and in many other applications. The main method of the layered double hydroxides preparation is a co-precipitation from solutions of salts of the respective metals followed by crystallization and anion exchange. This procedure does not require any strict conditions but is time-consuming. In the given work, ultrasonic vibrations have been applied at different stages of preparation of a cobalt-aluminium layered double hydroxides. It has been shown that a use of ultrasound allows to accelerate considerably the processes of crystallization and anion exchange. A mechanism of impact of ultrasound on these processes has been suggested.

Keywords: layered double hydroxides, anion exchange, ultrasonic treatment.