

УДК 546.05

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЦЕРИЯ(III) В СТРУКТУРЕ ГИДРОТАЛЬКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

© 2019 г. О. Е. Лебедева^{1, *}, И. Г. Рыльцова¹, М. Н. Япрынцев¹,
С. Н. Головин¹, А. А. Велигжанин²

¹ФГАОУ ВО “Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, Белгород, Россия

²НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 25.09.2018 г.

После доработки 26.02.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Данное исследование посвящено получению церийсодержащих слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и оценке возможности стабилизации церия в неустойчивом валентном состоянии III в их структуре. Показано, что наилучший результат достигается при использовании гидротермальной обработки в процессе синтеза. Полученный этим методом образец СДГ обладал типичными характеристиками для данного класса соединений, что продемонстрировано с использованием комплекса физико-химических методов (РФА, ИК, ТГ-ДСК). Методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей на L_3 -крае церия доказано, что в процессе синтеза церий лишь частично окисляется до Ce(IV).

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, церий, нестабильная валентность, синтез.

DOI: 10.1134/S0028242119040087

Слоистые двойные гидроксиды, также именуемые гидроталькитоподобными материалами и анионными глинами, – сложные гидроксо-соли, обладающие слоистой структурой. Общая формула для данного класса соединений может быть представлена следующим образом: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, где M^{2+} и M^{3+} – катионы металлов, A^n – межслоевые анионы различной природы. Интерес к данному классу соединений обусловлен рядом уникальных свойств. Катионный и анионный состав может варьироваться в широких пределах, что позволяет получать материалы с заранее заданными при синтезе свойствами [1, 2]. Термическая обработка приводит к трансформации СДГ в высокодисперсную смесь оксидов, которая не может быть получена механическим путем [3]. Все вышеупомянутое открывает широкие возможности для практического применения СДГ в различных областях, в том числе – в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов [4]. Высокая активность катализаторов, полученных на основе СДГ, обусловлена однородностью распределения каталитических центров, высокой дисперсностью, большой удельной поверхностью. Такие катализаторы могут быть использованы в широком интервале температур без потери каталитической активности и

существенного уменьшения удельной поверхности [5].

Наиболее распространенным природным и синтетическим слоистым двойным гидроксидом является гидроталькит – карбонат гидроксомагния–алюминия. Общепринятый подход к описанию структуры гидроталькитоподобных СДГ основан на представлении их в полном или частичном изоморфном замещении двухзарядных катионов магния и/или трехзарядных катионов алюминия на катионы других металлов, причем к настоящему времени на возможность встраивания в структуру гидроталькита проверены свойства практически всех устойчивых элементов, образующих катионы [1, 2]. Особое внимание привлекает способность СДГ к стабилизации металлов в необычных валентных состояниях при их инкорпорировании в бруситоподобный металл-гидроксидный слой. Так, ранее нами было показано, что в составе бруситоподобного слоя возможна стабилизация Ni(III) [6].

В последнее десятилетие появился интерес к допированию СДГ различного катионного и анионного состава редкоземельными элементами (РЗЭ) [7–12]. Однако лишь незначительная часть исследований демонстрирует получение однофазных СДГ, содержащих катионы РЗЭ. Так, в работе [11] была осуществлена попытка синтези-

ровать NiMg/CeAl-СДГ методом соосаждения. Интерес к данной композиции обусловлен перспективой ее использования в качестве прекурсора катализатора углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Авторы [11] показали, что добавки церия снижают температуру восстановления катионов никеля, а активность катализатора повышается на 10–15%. Однако следует отметить, что в данной работе церийсодержащий продукт не был однофазным: помимо фазы СДГ в нем присутствовала фаза оксида церия(IV). В случае образца с максимальным содержанием церия на дифрактограммах также присутствуют рефлексы карбоната гидроксоцерия.

Цель настоящей работы – получение церийсодержащих СДГ и оценка возможности стабилизации церия(III) в неустойчивом валентном состоянии в их структуре. Известно, что в водных растворах Ce(III) быстро окисляется до Ce(IV) растворенным кислородом. Предполагалось, что включение катионов церия в бруситоподобный слой позволит сохранить часть церия в неокисленном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза слоистых двойных гидроксидов были выбраны три подхода: соосаждение с последующим старением под маточным раствором, гидротермальный и микроволново–гидротермальный. В качестве источников катионов металлов для получения гидроталькитоподобного материала состава Ni/AlCe использовали кристаллогидраты нитратов никеля, алюминия и церия(III). Во всех синтезах задавалось следующее соотношение реагентов: молярное отношение Ni/[Al + Ce] = 3, молярное отношение Ce/[Al + Ce] = 0.05. Суммарная концентрация катионов никеля, алюминия и церия в исходном растворе составляла 1 моль/л.

Соосаждение. Соосаждение компонентов из растворов осуществляли при комнатной температуре путем добавления к исходному раствору при постоянном перемешивании по каплям 2.25-кратного избытка раствора осадителя, который представлял собой смесь растворов NaOH и Na₂CO₃ с молярным отношением реагентов 8 : 1.

Полученный осадок разделяли на две части, которые подвергали старению в различных условиях: 1 сут при комнатной температуре (сокращенное обозначение образца Ni/AlCe5-C_RT), или 2 сут при 98°C (сокращенное обозначение образца Ni/AlCe5-C_98°C). Полученные осадки после старения отделяли от маточных растворов, затем многократно промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при температуре 110°C.

Гидротермальный синтез. Образец Ni/AlCe5–HT2 был получен по методике, описанной выше,

за исключением того, что старение образца происходило при автоклавировании. Для получения образца Ni/AlCe5–HT1 в качестве осадителя использовали мочевины в двухкратном избытке по отношению к сумме катионов металлов.

После смешения реагентов образцы помещали в автоклав (Parker autoclave Engineers). Старение протекало при температуре 120°C в течение 48 ч при давлении, в случае образца Ni/AlCe5 –HT1 равном 6 бар, а в случае Ni/AlCe5–HT2 – 35 бар. После охлаждения реактора полученный осадок отделяли от маточного раствора, затем многократно промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при температуре 110°C.

Микроволново-гидротермальный синтез. Соотношения реагентов и порядок смешивания для микроволново-гидротермального синтеза были такими же, как и в случае гидротермального синтеза. Осаждение проводили в тefлоновом реакторе в системе закрытого типа MARS 6 при мощности 700 Вт и времени нагрева и выдержки 1 мин. В качестве вспомогательного реагента использовали полиэтиленгликоль.

Характеристика образцов. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) выполняли с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α-излучение). Диапазон съемки 5–75 град 2θ, шаг 0.02 град, скорость 2 град/мин.

Содержание катионов металлов в синтезированных образцах определяли с использованием энергодисперсионного анализатора сканирующего электронного микроскопа QUANTA 3D при рабочем напряжении 20 кВ.

ИК-спектры синтезированных образцов регистрировали в смеси с бромидом калия с использованием ИК-Фурье-спектрометра Shimadzu IR Prestige 21. Спектры поглощения регистрировались в пределах 4700–450 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹. В качестве фонового спектра использовали спектр чистого бромида калия.

Поведение полученных образцов при нагревании изучали с помощью совмещенного термического анализатора SDT Q 600, позволяющего одновременно проводить термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы. Исследование проводили в инертной атмосфере в диапазоне температур 20–1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Валентное состояние катионов церия в исходном образце и после окислительной обработки оценивали методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Измерения спектров рентгеновского поглощения вблизи прикраевой области (XANES) были выполнены на станции “Структурное материаловедение” [13] Курчатовского источника синхротронного излучения. Спектры регистрировались в режиме флуоресценции с

использованием детектора SDD Amptek X-123 при комнатной температуре вблизи $\text{Ce } L_3$ -края (5723 эВ) с шагом энергии 0.6 эВ вблизи края.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом РФА. Для структур типа гидроталькита характерными являются пять рефлексов, соответствующих базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018), расположенных в порядке возрастания угла дифракции 2θ , а также дублет в районе 60° с базальными отражениями (110) и (113). На рис. 1. представлены порошковые дифрактограммы синтезированных образцов. На представленных дифрактограммах большинства образцов помимо характеристических рефлексов гидроталькитоподобных СДГ присутствует слабый рефлекс посторонней фазы, наиболее вероятно принадлежащий оксиду церия(IV). Остальные характерные для CeO_2 рефлексы не заметны, так как совпадают с сигналами структуры гидроталькита. Очевидно, при синтезе этих образцов окисление церия происходит быстрее, чем формирование структуры СДГ, а окисленный церий кристаллизуется в отдельную фазу.

Исключение составили образцы Ni/AlCe5-HT2 и Ni/AlCe5-MW1. На их дифрактограммах рефлекс CeO_2 отсутствует (рис. 1). Однако необходимо отметить, что образец Ni/AlCe5-MW1 хуже окристаллизован: это проявляется в уширении рефлексов и плохом разрешении дублета с базальными отражениями (110) и (113), сливающегося в один пик. Лучше окристаллизован образец Ni/AlCe5-HT2, полученный гидротермальным методом. Этот образец, по всей вероятности, содержит церий в составе бруситоподобного слоя. Обращает на себя внимание, что в описываемом образце зафиксировано наименьшее содержание церия (табл. 1). Степень замещения катионов алюминия на церий составила порядка 3%, что несколько ниже задаваемой при синтезе величины. Можно предположить, что и в других синте-

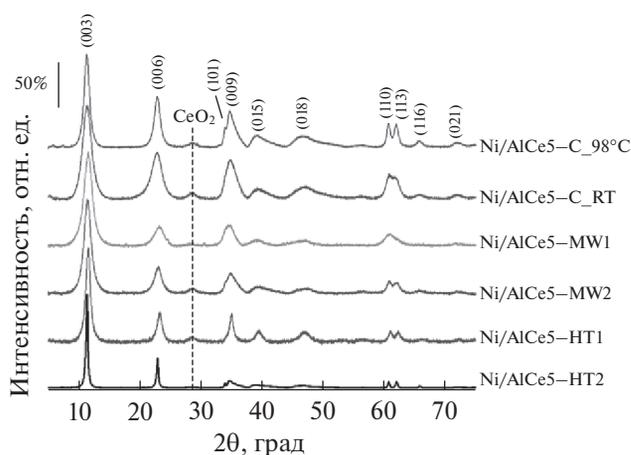


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ni/AlCe-СДГ, полученных различными методами.

зированных образцах церий частично вошел в кристаллическую решетку гидроталькита, а часть его содержится в другой фазе – оксидной.

На основании данных РФА были рассчитаны параметры кристаллической решетки для гидроталькитоподобной фазы всех образцов. Основными кристаллографическими характеристиками СДГ принято считать параметры a и c . Параметр a соответствует расстоянию между соседними катионами в бруситоподобном слое. Он численно равен удвоенному межплоскостному расстоянию отражения (110). Значение параметра c коррелирует с величиной межслоевого расстояния. Он рассчитывается как утроенная величина d наиболее интенсивного рефлекса, отвечающего плоскости (003).

Так как ионный радиус Ce^{3+} заметно превышает ионные радиусы Ni^{2+} и Al^{3+} , предполагалось, что расстояние между катионами, а, следовательно, и параметр a , при изоморфном замещении алюминия в структуре гидроталькита церием увеличится. Действительно, для всех образцов заметно некоторое увеличение значения параметра a (см. табл. 1) по сравнению с никель-алюминие-

Таблица 1. Элементный состав и параметры кристаллической ячейки синтезированных образцов

Сокращенное обозначение	Содержание катионов металлов, ат. доли			M^{2+}/M^{3+}	Степень обмена Al^{3+} на Ce^{3+} , %	c , Å	a , Å
	Ni	Al	Ce				
Ni/AlCe5-HT1	0.672	0.314	0.014	2.05	4.27	22.96	3.04
Ni/AlCe5-HT2	0.730	0.262	0.008	2.70	2.98	23.30	3.05
Ni/AlCe5-MW1	0.721	0.264	0.015	2.58	5.37	22.97	3.04
Ni/AlCe5-MW2	0.785	0.202	0.013	3.65	6.05	23.21	3.04
Ni/AlCe5-C_RT	0.734	0.253	0.013	2.75	4.89	23.36	3.05
Ni/AlCe5-C_98°C	0.744	0.245	0.011	2.91	4.30	23.43	3.05

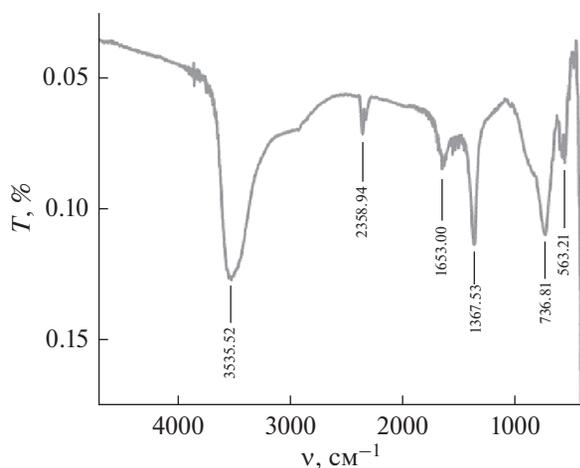


Рис. 2. ИК-спектр образца Ni/AlCe5–HT2.

вым СДГ ($M^{2+}/M^{3+} = 2.31$, $a = 3.024 \text{ \AA}$ [14]), что может служить подтверждением изоморфного замещения ионов алюминия на церий. Закономерности между содержанием церия и величиной параметра a не наблюдается из-за того, что часть церия кристаллизуется в CeO_2 .

Более подробные характеристики были получены для однофазного образца Ni/AlCe5–HT2. ИК-спектр данного образца (рис. 2) является типичным для гидроталькитоподобных соединений. Полосы при 3536, 1653 и 1368 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям ОН-групп гидроксидного слоя и молекул воды межслоевого пространства, деформационным колебаниям молекул межслоевой воды и антисимметричным валентным колебаниям CO_3^{2-} , соответственно. Полосы поглощения в районе 800–700 cm^{-1} принадлежат колебаниям металл–кислород в кристаллической решетке СДГ [15]. Полоса при 2359 cm^{-1} , наиболее вероятно, принадлежит атмосферному CO_2 .

Термическое поведение образца Ni/AlCe5–HT2 было исследовано с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На кривой ТГА (рис. 3) хорошо видны две стадии потери массы: первая – 150–300 °С, вторая – 300–450 °С. На кривой ДСК ярко выражены два эндотермических эффекта, совпадающих с изменением массы образца. Подобные кривые являются достаточно типичными для слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита [16]. Первый эффект соответствует потере кристаллизационной воды из межслоевого пространства, а второй – дегидроксилированию бруситоподобных слоев и удалению карбонат-ионов из межслоевого пространства в виде CO_2 , ведущим к разрушению

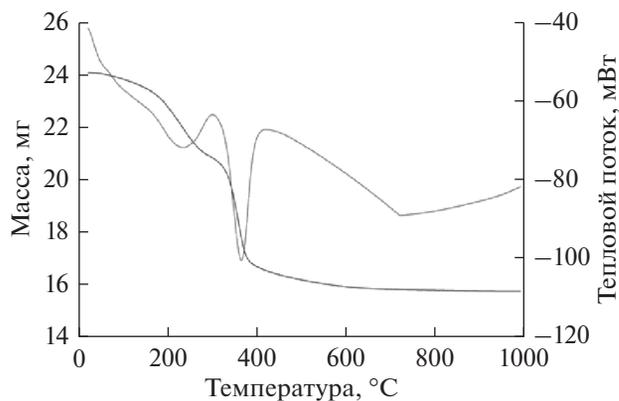


Рис. 3. Кривые ТГА–ДСК образца Ni/AlCe5–HT2.

слоистой структуры. Подъем кривой ДСК в районе 700 °С может быть связан с усадкой образца.

Валентное состояние катионов церия в исходном образце оценивали методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Согласно литературным данным, L_3 -края XANES Ce(III) и Ce(IV) аналогичны для образцов, находящихся как в твердом состоянии, так и в растворе. При этом спектры XANES L_3 -края Ce(III) ($4f^1$) и Ce(IV) хорошо различимы: Ce(III) демонстрируют одиночную “белую” линию, тогда как спектр Ce(IV) – дублет [17, 18]. На рис. 4 представлен спектр поглощения L_3 -края церия для образца СДГ Ni/AlCe5–HT2. Можно видеть, что катионы церия находятся в двух валентных состояниях – Ce(III) и Ce(IV), с преобладанием Ce(III). Таким образом, в структуре бруситоподобного слоя СДГ нестабильное валентное состояние церия сохраняется.

Данный образец был подвергнут окислительной обработке раствором персульфата калия. По данным XANES окисленный продукт содержит только Ce(IV) (рис. 4). Интересно, что, согласно данным РФА (рис. 5), образец после обработки персульфатом калия продолжает оставаться однофазным продуктом со структурой гидроталькита, на дифрактограмме не зафиксировано появления посторонних фаз. Очевидно, Ce(IV) также может входить в структуру гидроталькита, не образуя отдельной фазы оксида.

При гидротермальном методе получения церийсодержащего слоистого двойного гидроксида с использованием в качестве осадителя смеси гидроксида натрия и карбоната натрия удалось получить хорошо окристаллизованный продукт со структурой гидроталькита. По результатам рентгенофазового анализа рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки. Результаты термического анализа показали, что при нагревании синтезированный церийсодержащий образец ведет себя типичным для СДГ образом:

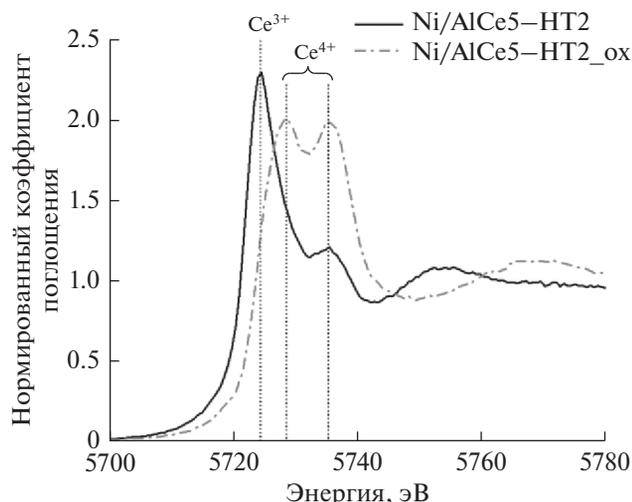


Рис. 4. Спектр поглощения рентгеновских лучей L_3 -края церия для образца СДГ Ni/AlCe5 –HT2 исходного и после окисления персульфатом калия (Ni/AlCe5 –HT2_ox).

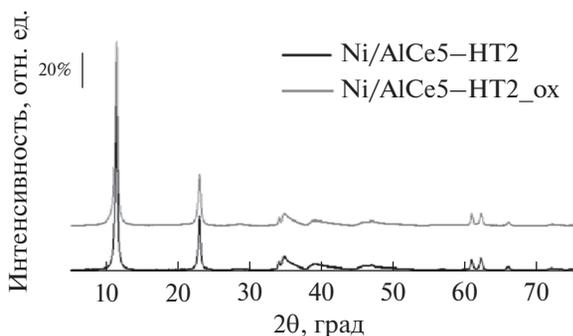


Рис. 5. Порошковые рентгеновские дифрактограммы для образца СДГ Ni/AlCe5 –HT2 исходного и после окисления персульфатом калия (Ni/AlCe5 –HT2_ox).

при 150–300°C происходит потеря кристаллизационной воды, а при – 300–450°C – разрушение бруситоподобных слоев. Изучение прикраевой области (XANES) спектров поглощения образцов исходного СДГ и после окислительной обработки позволило определить валентное состояние церия в структуре бруситоподобных слоев. Показано, что в исходном образце СДГ стабилизируется церий в нестабильном валентном состоянии III. Обработка персульфатом калия приводит к окислению церия, однако разрушения структуры гидроталькита в данных условиях не происходит.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 18-43-310011 р_а. В работе использовано научное оборудование ЦКП “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ””. Измерения рентгеновских спектров поглощения выполнены

при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (соглашение № 14.619.21.0007, проект RFMEFI61917X0007) с использованием уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения в НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173.
2. Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Guého C. // Developments in Clay Science: Handbook of Clay Science. 2006. V. 1. P. 1021.
3. Ruano-Casero R.J., Pérez-Bernal M.E., Rives V. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2142.
4. Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7040.
5. Третьяков Ю.Д., Елусеев А.В., Лукашин А.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
6. Ryltsova I.G., Nestroinaia O.V., Lebedeva O.E., Schroetter F., Roessner F. // J. of Solid State Chemistry. 2018. V. 265. P. 332.
7. Carja G., Dranca S., Ciobanu G., Husanu E., Balasanian I. // Materials Science-Poland. 2009. V. 27. № 3. P. 909.
8. Rodrigues E., Pereira P., Martins T., Vargas F., Scheller T., Correa J., Del Nero J., Moreira S.G.C., Ertel-Ingrisch W., Campos C.P., Gigler A. // Materials Letters. 2012. V. 78. P. 195.
9. Suarez-Quezada M., Romero-Ortiz G., Suarez V., Morales-Mendoza G., Lartundo-Rojas L., Navarro-Ceron E., Tzompantzi F., Robles S., Gomez R., Mantilla A. // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 213.
10. Djebbari B., Gonzalez-Delacruz V.M., Halliche D., Bachari K., Saadi A., Caballero A., Holgado J.P., Cherifi O. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2014. V. 111. P. 259.
11. Daza C.E., Moreno S., Molina R. // International J. of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 3886.
12. Wang L., Li B., Zhao X., Chen C., Cao J. // PLoS ONE. 2012. V. 7. I. 6. e37781
13. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2009. V. 603. № 1–2. P. 95.
14. Koilraj P., Jinesh C. M., Kannan S. Application of Adsorbents for Water Pollution Control. Edited by A. Bhatnager. Bentham Science Publishers, 2012. P. 153.
15. Sefiel E.M., Popovici E., Mertens M., Cool P., Vansant E.F. // J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V. 10. P. 3477.
16. Bera P., Rajamathi M., Hegde M.S., Kamath P.V. // Bulletin of Materials Science. 2000. V. 23. P. 141.
17. King P.L., Sham T.-K., Gordon R.A., Dyar M.D. // American Mineralogist. 2013. V. 98. № 1. P. 110.
18. Fonda E., Andreatta D., Colavita P.E., Vlaic G. // J. Synchrotron Rad. 1999. V. 6. P. 34.